

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

5940/2-80

8/12-80
P6-80-553

Л.Вашарош, Ю.В.Норсеев, К.Береи,* В.А.Халкин

ЭФФЕКТ РАЗБАВЛЕНИЯ
В РЕАКЦИЯХ ЗАМЕЩЕНИЯ ХЛОРА
И ВОДОРОДА В ХЛОРБЕНЗОЛЕ
ГОРЯЧИМИ АТОМАМИ АСТАТА

Направлено в журнал "Radiochimica Acta"

* Центральный институт физических исследований,
Будапешт, ВНР.

1980

ВВЕДЕНИЕ

Исследование реакций замещения атомов водорода и галогенов в ароматических соединениях астатом, образующимся в ядерном превращении ^{211}Rn /з.з./ ^{211}At и обладающим высокой энергией, вызывает большой интерес. Во-первых, оно дает новые сведения о поведении наиболее тяжелого члена семейства галогенов в реакциях с органическими соединениями; во-вторых, указывает на то, что метод горячего синтеза можно с успехом использовать для получения астаторганических соединений и, наконец, дает дополнительные сведения для изучения механизма реакции высокоэнергетических галогенов.

В предыдущих наших работах ^{1-3/} было показано, что в галогидных производных бензола астат вступает в химическое взаимодействие с субстратом в нулевом состоянии и, обладая высокой энергией возбуждения, способен замещать атомы водорода и галогенов в этих соединениях. Также было установлено, что высокоэнергетические процессы астатирования протекают подобно реакциям замещения горючих атомами других галогенов, образующихся в различных ядерных превращениях - (α , γ), (α , 2α) и /з.з./ ^{4-6/}.

Поскольку в изученных нами средах ^{1-3/} субстраты имели потенциал ионизации /ПИ/, примерно равный первому потенциалу ионизации астата, не исключена вероятность участия в энергетических реакциях замещения положительно заряженных ионов астата. На наш взгляд, было бы интересно проследить за реакциями замещения астатом в средах с потенциалом ионизации выше и ниже ПИ астата. Это должно оказать влияние на соотношение выходов продуктов замещения галогена и водорода, а также на относительное распределение астата между изомерными продуктами реакции замещения водорода. Последнее предположение вытекает из того, что ядерный процесс ^{211}Rn /з.з./ ^{211}At приводит к образованию многозарядных положительных ионов астата. При взаимодействии со средой ионы астата сначала /частично или полностью/ теряют заряд, и затем вступают в химические реакции. Потенциал ионизации среды должен влиять на химическую форму астата, вступающего в реакцию замещения, особенно на последних ступенях его нейтрализации.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния эффекта разбавления газообразного хлорбензола ксеноном, жидкого $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ четыреххлористым углеродом, гексафторбензолом и три-

Таблица 1

Потенциалы ионизации астата и разбавителей и их разности

	At	Xe	CCl ₄	C ₆ F ₆	C ₆ H ₅ Cl	TЭА
ПИ (г), эВ	9,2	12,13	11,47	9,88	9,08	7,58
ΔПИ (г), эВ	-	2,93	2,27	0,68	-0,12	-1,62
ΔПИ (ж), эВ	-	-	2,90	1,43	1,26	-0,69

этиламином /ТЭА/ на выход продуктов реакций замещения хлора (R_{Cl}) и водорода (R_H) атомами астата, образующимися в ядерном превращении ^{211}Rn /э.э./ ^{211}At .

В табл. 1 приведены значения ПИ изученных нами разбавителей /7/, а также разности потенциалов ионизации этих разбавителей и первого потенциала ионизации астата /ΔПИ/ в газообразном и жидком состоянии. Значения ΔПИ /ж/ для жидких систем были рассчитаны на основе термодинамических циклов ионизации и сольватации молекулярных ионов растворителей и астата. Свободная энергия сольватации ионов определена по уравнению Борна /8/. Радиусы молекулярных ионов были найдены из их молекулярных полярностей, а величина радиуса иона At^+ -экстраполяцией значений радиусов катионов других галогенов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. Хлорбензол, четыреххлористый углерод, гексафторбензол и элементарный иод /х.ч. "Мерк"/ были использованы без дополнительной очистки. Триэтиламин /х.ч. "Химреактив"/ был однократно дистиллирован. Ксенон для разбавления газообразных фаз был высокой чистоты /ГОСТ-10219-77/ с содержанием Xe 99,9983% объемных.

Приготовление реакционных смесей. Получение радона, его выделение, очистка и расфасовка описаны в работах /1,3,9,10/. При работе с жидкими смесями пробы были запаланы в стеклянные ампулы объемом ~100 мкл. В случае газообразных субстратов в колбу объемом 2 л помещали 500 мкл хлорбензола, а количество ксенона менялось от 2 до 795 мм рт.ст. в зависимости от его концентрации в реакционной смеси. Пробы выдерживали в темноте в течение 18-20 ч /по достижении максимальной активности астата-211/: жидкие при комнатной температуре, газообразные - при 90°C.

Определение выхода продуктов замещения астатом-211. Для определения общего органического выхода субстрат разбавляли

четырехлористым углеродом и экстрагировали 0,1 М раствором NaOH, содержащим Na_2SO_3 . Для удаления полония-207, образующегося при α -распаде радона, к экстрагируемой смеси добавляли порошок металлического теллура. Активность органической и неорганической фракций измеряли на сцинтилляционном счетчике с коллоидом, который был соединен со 100-канальным анализатором, откалиброванным для измерения мягкого гамма- и рентгеновского излучения астата-211. Органические продукты астата анализировали на радиогасохроматографе, как это описано в работах [1-3], активность их измеряли на вышеописанном приборе в той же самой геометрии, что и органические и неорганические фракции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Эффекты замедлителя. На рис.1 представлены результаты выхода реакций замещения хлора и водорода в газообразном хлорбензоле атомами астата-211 в зависимости от концентрации ксенона. На рисунке показано также относительное распределение астата-211 среди изомерных продуктов замещения водорода при концентрациях ксенона 0,2; 0,5 и 0,8 мольных долей соответственно.

Результаты показывают, что выход продуктов замещения в газовой фазе незначителен (<1% общей активности астата-211). Добавление ксенона к хлорбензолу снижает выход продуктов замещения. При этом выход аstatбензола,

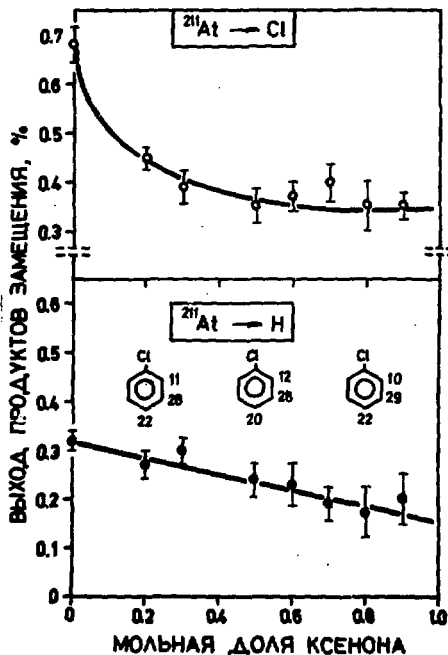





Рис.1. Зависимость выхода продуктов реакций замещения хлора и водорода аstatом-211 от концентрации ксенона в системе хлорбензол - Xe.

Таблица 2

Сравнение выходов реакций замещения водорода (R_H) и хлора (R_{Cl}) в газообразном хлорбензоле положительно заряженными ионами галогенов (X^+)

X^+	Br	I	At
Ядерное превращение	$^{80}Br^m$ (н.п.) ^{80}Br	^{125}Xe (э.э.) ^{125}I	^{211}Rn (э.э.) ^{211}At
$\frac{R_H}{R_{Cl}}$	1,2	1,1	0,9
Изомерное распределение продуктов замещения водорода			
Экспериментальные условия	95 мольных % At 70°C	97 мольных % Xe 70°C	90 мольных % Xe 80°C
Примечание	Итолкин и др. /II/		КНИИ ДАННО

начиная с ~0,6 мольных долей ксенона, остается постоянным /~0,35%/. В то же время выход продуктов замещения водорода падает линейно в зависимости от концентрации ксенона. Данные по относительному распределению астата среди изомерных продуктов замещения водорода показывают более высокую внутримолекулярную селективность, чем аналогичные системы в жидкой среде. Относительный выход изомерных продуктов в пределах экспериментальной погрешности не зависит от количества добавленного к хлорбензолу ксенона.

В табл.2 представлены результаты взаимодействия астата-211 с хлорбензолом в газовой фазе в смеси с ксеноном, которые сравниваются с данными по бромированию и иодированию в подобных системах^{/11/}. Полученные нами результаты хорошо согласуются с данными по изучению реакций замещения хлора и водорода в газообразном хлорбензоле атомами отдачи иода-125, образующимися в ядерном превращении ^{125}Xe /э.э./ ^{125}I . Различия наблюдаются только в изомерном распределении продуктов замещения водорода астатом-211. Относительно низкий выход орто-астатхлорбензола по сравнению с орто-иодхлорбензолом можно объяснить пространственным затруднением вхождения астата в орто-положение хлорбензола, так как эффективный объем астата больше иода.

В системе хлорбензол - ксенон последний при столкновении с атомами отдачи астата-211 может принимать на себя их заряд и энергию возбуждения. Так как ПИ ксенона больше, чем первый потенциал ионизации астата, при столкновениях многозарядные возбужденные ионы астата термализуются с образованием однозарядных положительных ионов. Экспериментальные результаты по относительному выходу однозначно показывают, что в реакциях замещения участвуют термические ионы At^+ .

Эффекты растворителей. На рис.2 представлена зависимость выхода продуктов замещения хлора астатом-211 в жидком хлорбензоле от концентрации растворителей. Четыреххлористый углерод и гексафторбензол уже при относительно малых содержаниях в реакционной смеси значительно снижают выход астатбензола. При этом CCl_4 более эффективно подавляет выход продукта реакции замещения хлора, чем C_6F_6 . В то же время добавление триэтиламина к хлорбензолу вызывает повышение выхода астатбензола /до ~60%/. Начиная с содержания ТЭА ~0,2 мольных долей, выход продукта замещения хлора с разбавлением падает, при этом кривая выхода астатбензола во всем диапазоне концентрации ТЭА расположена выше прямой /прерывистая линия на рис.2/, отражающей гипотетически "простой" эффект разбавления.

Противоположный эффект растворителей наблюдается для суммарного выхода продуктов замещения водорода в полученных нами системах. Как показано на рис.3, сумма выхода орто-, мета- и пара-астатхлорбензола с увеличением концентрации ТЭА понижается сильнее, чем в случае "простого" эффекта разбавления /прерывистая линия на рис.3/, в то время как кривые разбавления в случае CCl_4 и C_6F_6 находятся выше прерывистой линии, но характер их хода примерно одинаков.

Относительное распределение астата-211 среди изомерных продуктов замещения водорода для разбавителей CCl_4 и C_6F_6 близко к статистическому и в пределах экспериментальной погрешности не зависит от их концентрации в хлорбензоле. В случае же триэтиламина с повышением его концентрации в субстрате наблюдается внутримолекулярная селективность реакции замещения водорода астатом-211: относительный выход орто-астатбензола понижается с одновременным повышением относительного выхода пара-астатхлорбензола. При повышении концентрации ТЭА выше 0,2 мольных долей изомерное распределение астата остается постоянным.

Для сравнения в табл.3 приведено отношение величин R_H и R_{Cl} , а также изомерное распределение продуктов замещения водорода астатом-211 для чистого хлорбензола и его эквимольных смесей с CCl_4 , C_6F_6 и ТЭА. Из данных табл.3 видно, что для растворителей с потенциалом ионизации выше /для CCl_4 / или близким

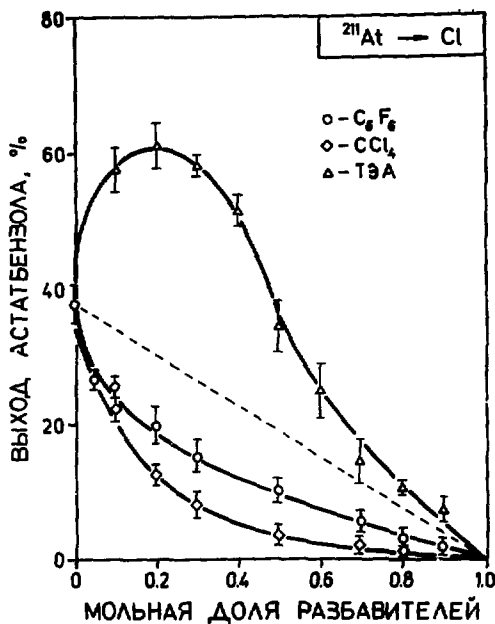


Рис.2. Влияние разбавления на выход продукта замещения хлора аstatом-211 в жидком хлорбензоле.

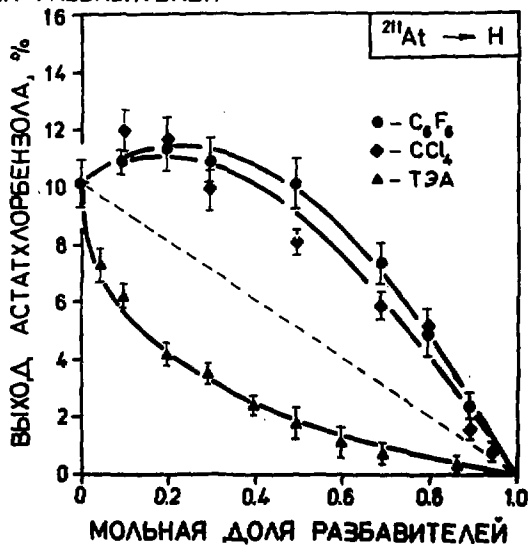






Рис.3. Влияние разбавления на выход продуктов замещения водорода аstatом-211 в жидком хлорбензоле.

Таблица 3

Сравнение выходов реакций замещения водорода (R_H) и хлора (R_{Cl}) атомами астата в чистом хлорбензоле и его эквимольных смесях с различными растворителями

Растворитель	C_6H_5Cl	CCl_4	C_6F_6	ТЭА
$\frac{R_H}{R_{Cl}}$	0,27	2,31	0,99	0,05
Изомерное распределение продуктов замещения водорода	 20,0 19,6 20,8	 20,0 19,8 20,8	 18,7 20,2 22,2	 13,1 23,2 27,4

/для C_6F_6 / первому ПИ астата отношение R_H/R_{Cl} больше или близко к единице, а для ТЭА, у которого потенциал ионизации ниже, - резко падает.

Полученные нами экспериментальные данные свидетельствуют о значительном влиянии разбавления хлорбензола растворителями с различными потенциалами ионизации на вероятность реакций замещения хлора и водорода астатом-211. Относительно низкий потенциал ионизации триэтиламина способствует быстрой потере положительных зарядов астата и образованию нейтральных атомов. Из этого следует, что при больших концентрациях ТЭА в хлорбензоле реакции замещения протекают преимущественно с нейтральными атомами астата-211, имеющими энергию возбуждения.

Аномально высокий выход астатбензола /верхняя кривая на рис.2/ по сравнению с выходом продуктов замещения водорода /нижняя кривая на рис.3/ в бинарных смесях хлорбензол-ТЭА можно объяснить реакцией взаимодействия нейтрального возбужденного астата, атакующего молекулу хлорбензола главным образом в месте наибольшей электронной плотности - у атома хлора. С другой стороны, резкое падение выхода продуктов замещения водорода с увеличением концентрации ТЭА отражает общий характер влияния аминов, обладающих низким потенциалом ионизации, на реакцию ароматического замещения водорода. Так, при экстраполяции концентрации ТЭА до 100% суммарный выход C_6H_4ClAt составляет всего 3% и незначительно отличается от выхода продуктов замещения водорода в анилине /5%/ [1].

Разбавление хлорбензола растворителями с ПИ, равным или больше первого ПИ астата, способствует сохранению положительного заряда астата. Таким образом, в чистом хлорбензоле, а также в его смесях с гексафторбензолом и четыреххлористым углеро-

дом реакции замещения идут, в основном, с участием возбужденных ионов $^{211}\text{At}^+$, приводящих, главным образом, к образованию продуктов замещения водорода /рис.2 и 3/, что характерно для электрофильных реагентов. В присутствии CCl_4 , обладающего более высоким ПИ по сравнению с C_6F_6 , относительный выход продуктов замещения водорода астатом выше выхода продуктов замещения хлора.

Из хода кривых разбавления /рис. 2 и 3/ следует, что мы имеем дело со сложными химическими процессами. Замещение атомов хлора и водорода в хлорбензоле идет с участием астата-211, образующегося в ядерном превращении ^{211}Rn /э.э./ ^{211}At , в различном зарядовом и энергетическом состоянии и через различные промежуточные комплексы /11-15/.

Высокий выход продуктов замещения хлора астатом в системе $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ -ТЭА дает основание использовать подобные системы для получения меченных астатом органических соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В газообразных системах хлорбензол - ксенон реакции замещения хлора и водорода протекают с участием термических ионов At^+ .

В жидких бинарных системах хлорбензол - растворитель потенциал ионизации второго компонента значительно влияет на соотношение выходов продуктов замещения хлора и водорода. Механизм этих реакций сложен.

Подбором растворителя можно значительно повысить выход интересующего нас органического соединения астата.

Авторы выражают благодарность доктору Р.Шиллер и Г.-Ю.Майеру за полезную дискуссию, а также А.М.Акимовой и Л.В.Вашарош за техническую помощь.

ЛИТЕРАТУРА

1. Berei K. et al. Radiochim.Radioanal.Lett., 1976, 26, p.117.
2. Vasaros L. et al. Abstracts of the 9th International Hot Atom Chemistry Symposium, Slacksburg, Virginia, USA, Sept., 19-23, 1977, p.80.
3. Vasaros L. et al. Radiochim.Acta., 1979, 26, p.171.
4. Stöcklin G., Tornau W. Radiochim.Acta, 1968, 9, p.95.
5. Berei K., Stöcklin G. Radiochim.Acta, 1971, 15, p.39.
6. Berei K., Vasaros L. Radiochim.Acta, 1974, 21, p.75.
7. Гурвич Л.В. и др. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону. "Наука", М., 1974.

8. Born M. Z.Phys., 1920, 1, p.45.
9. Вахтель В.М. и др. Радиохимия, 1976, 18, с.886.
10. Колачковский А., Норсеев Ю.В. ОИЯИ, Р6-6923, Дубна, 1973.
11. Knust E.J., Halpern A., Stöcklin G. J.Am.Chem.Soc., 1974, 96, p.3733.
12. Kontis S.S., Urch D.S. Radiochim.Acta, 1971, 15, p.21.
13. Coenen H.H., Machulla H.-J., Stöcklin G. J.Am.Chem.Soc., 1977, 99, p.2892.
14. Stöcklin G. Hot Atom Chem.Status Rep., IAEA Vienna, 1975, p.161.
15. Casace F., Stöcklin G. J.Am.Chem.Soc., 1972, 94, p.2518.

Рукопись поступила в издательский отдел
6 августа 1980 года.