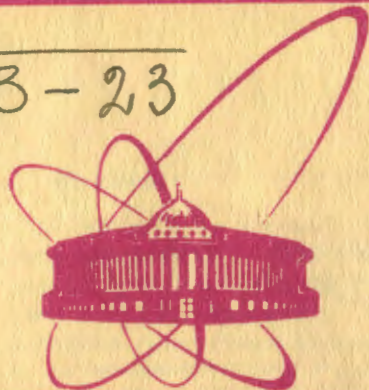


B-23



54

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

2328/2-81

11/5-81

P6-81-16

Л.Вашарош, Ю.В.Норсеев,
В.И.Фоминых, В.А.Халкин

СИНТЕЗ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ИЗОМЕРОВ
АСТАТНИТРОБЕНЗОЛА

Направлено в журнал "Радиохимия"

1981

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени получено большое количество органических соединений астата. Использование хроматографических методов анализа дало толчок к синтезу алифатических и ароматических астатпроизводных^{/1/}, поскольку эти методы позволили легко выделить полученное в ультрамикрочимических количествах соединение астата из реакционной смеси и идентифицировать его. Для разделения и идентификации летучих органических соединений астата были разработаны и успешно использованы низкотемпературные условия газохроматографического анализа. Широко применяемый в последние годы метод жидкостной хроматографии под большим давлением был также использован для разделения и идентификации термически неустойчивых изомеров астатанилина^{/2/}.

Создание надежных методов синтеза и хроматографического анализа органических соединений астата дало возможность приступить к изучению химических реакций "горячих" атомов астата, образующихся после распада радона /синтез с "горячим" астатом/, и реакций замещения астатом в различных ароматических соединениях: C_6H_5X , $X = F, Cl, Br, I$ и NH_2 ^{/2-4/}. Наряду с астатбензолом в этих системах с хорошим выходом образуются продукты замещения водорода астатом, относительное распределение которого среди орто-, мета- и пара-изомеров дает ценные сведения о механизме реакций ароматического замещения.

Как известно, в вышеперечисленных соединениях галоидные заместители слабо, а группа NH_2 сильно активируют бензольное ядро. Интересно было бы исследовать образование астатсодержащих изомеров и определить их выход в реакциях замещения астатом в нитробензоле и его галоидных производных, в которых NO_2 -группа дезактивирует ароматическое ядро. Орто-, мета- и пара-астатнитробензолы представляют также самостоятельный интерес как новые органические соединения астата.

Настоящая работа посвящена синтезу изомеров астатнитробензола и поиску условий их разделения и идентификации.

ЭКСПЕРИМЕНТ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Астат выделяли из облученного протонами $/E_p = 660 \text{ МэВ}/$ металлического тория по методу, который подобен описанному в^{/5/}. Очистку радона, который необходим для осуществления реакций с "горячим" астатом, проводили по схеме, описанной в работе^{/6/}.

Синтез. Для получения астатнитробензола мы использовали различные исходные соединения и различные методы, приводящие, по нашему предположению, к одному и тому же конечному продукту, - метод межгалогенного обмена и взаимодействие "горячего" астата с нитробензолом или изомерами хлорнитробензола.

Межгалогенный обмен брома на астат в орто-, мета-, пара-бромнитробензолах проводили в запаянных ампулах^{/3/} при температуре 50-60°C и времени контакта астатида с изомерами бромнитробензола 1-1,5 ч. Низкая температура реакции обеспечивала устойчивость исходных и образующихся соединений. Выход изомеров астатнитробензола составлял ~ 70%.

Синтез с "горячим" астатом проводили при распаде радона в жидком и твердом нитробензоле, а также в изомерах хлорнитробензола. Схема опыта подробно описана в работе^{/2/}.

Идентификация. Определение соединения хроматографическим методом, как правило, проводится путем сравнения характеристик удерживания данного соединения с характеристиками соединений аналогов. В частности, для органических соединений астата такими аналогами являются подобные галоидные производные.

Идентификация методом газовой хроматографии. В литературе содержится мало сведений о газохроматографическом разделении изомерных соединений галогеннитробензолов. В основном описываются условия разделения термически наиболее устойчивых изомеров хлорнитробензола^{/7/}.

Мы обнаружили, что на колонках из стекла длиной 90 см и внутренним диаметром 4 см, заполненных хромосорбом W/AW-DMCS, содержащим 20% SF-96 и 6% бентона-34, при температуре 140°C наблюдается хорошее разделение изомеров галогеннитробензолов. Значения их индексов удерживания определены по ранее разработанному методу^{/4/} и представлены в табл. 1.

Таблица 1

Индексы удерживания изомеров $C_6H_4NO_2X$ на колонке со смешанной стационарной фазой: 20% SF-96 и 6% бентона-34 на хромосорбе W/AW-DMCS при $T_c = 140^\circ C$

X	орто- изомер	мета- изомер	пара- изомер
F	I427 \pm 4	I249 \pm 2	II70 \pm 2
Cl	I59I \pm 5	I452 \pm 3	I35I \pm I
Br	I680 \pm 4	I555 \pm 3	I452 \pm I
I	I796 \pm 4	I68I \pm 3	I597 \pm 3
At	I873 \pm 5	I776 \pm 4	I679 \pm 3

Величины индексов удерживания изомеров $C_6H_4NO_2At$ получены при хроматографическом анализе астатнитробензолов, синтезированных тремя различными методами. Полученные значения индексов удерживания согласуются с величинами, которые можно определить методом сравнительного расчета^{/8/}. Индексы удерживания изомеров галогеннитробензолов можно использовать для оценки некоторых физико-химических свойств астатнитробензолов. Так, метод экстраполяции дает следующие величины температуры кипения орто-, мета- и пара-изомеров $C_6H_4NO_2At$: 303°C, 297°C и 303°C соответственно. Погрешность составляет 1-1,5°C.

Идентификация методом жидкостной хроматографии. Следует отметить, что газохроматографический метод оказался пригодным только для качественного анализа изомеров астатнитробензола. При выбранной оптимальной температуре хроматографического разделения уже иоднитробензолы, а тем более астатнитробензолы, частично разлагаются на колонке. С этой точки зрения лучше использовать жидкостную колоночную хроматографию, которая дает возможность проводить разделение термически неустойчивых соединений. Однако, судя по известным нам опубликованным сведениям, этот метод для разделения изомеров галогеннитробензолов ранее не применялся. Необходимо было подобрать условия быстрого и эффективного разделения смеси, состоящей из астатнитробензола, орто-, мета- и пара-астатнитробензола.

При выборе элюента мы использовали метод, предложенный в работе^{/9/}. На пластинку с тонким слоем силикагеля наносили смесь иодбензола с изомерами иоднитробензола в количестве ~1 мкл. Исследуемые элюенты подавали в центр пятна разделяемой смеси из шприца через сточенную "плоскую" иглу для подкожной инъекции. После распространения растворителя на достаточное расстояние от центра / ~ 20 мм/ полученную хроматограмму проявляли в парах иода. Проверялись в основном растворители, опробованные в работе^{/10/}. Наиболее подходящей оказалась смесь: н-гексан-бензол - этилацетат. Объемную концентрацию бензола в н-гексане изменяли от 2 до 7,5%, а этилацетата - от 0,5 до 1,5%. Лучшие результаты получены с элюентом, в котором объемные соотношения составляли: бензола - 5%, этилацетата - 0,75% и н-гексана - 94,25%.

Разделение смеси изомеров астатнитробензола и астатбензола проводили на колонке из нержавеющей стали длиной 500 мм: с внутренним диаметром 4 мм, заполненной силикагелем Меркосорб Si-60 с размером зерен 10 мк^{/2/}. Рабочее давление на входе колонки не превышало 30 ат.

Для регистрации выходящих из колонки соединений /кроме астатсодержащих/ было сконструировано устройство детектирования по диэлектрической проницаемости (ϵ)^{/11/}. Подобные детекторы для

жидкостной хроматографии описаны в работах^{/12,13/} и достаточно чувствительны для регистрации веществ, имеющих высокую величину ϵ по отношению к элюенту.

Блок-схема детектирующего устройства приведена на рис. 1. Проблема регистрации сигналов с амплитудой, соизмеримой с амплитудой шумов, частично решена путем применения спектрометрического зарядочувствительного предусилителя в сочетании с частотно-зависимым линейным усилителем^{/14/}. Уменьшение статистической ошибки достигнуто вследствие многократного накопления амплитуд измеряемых сигналов в цифровом коде. Элюат, выходя из

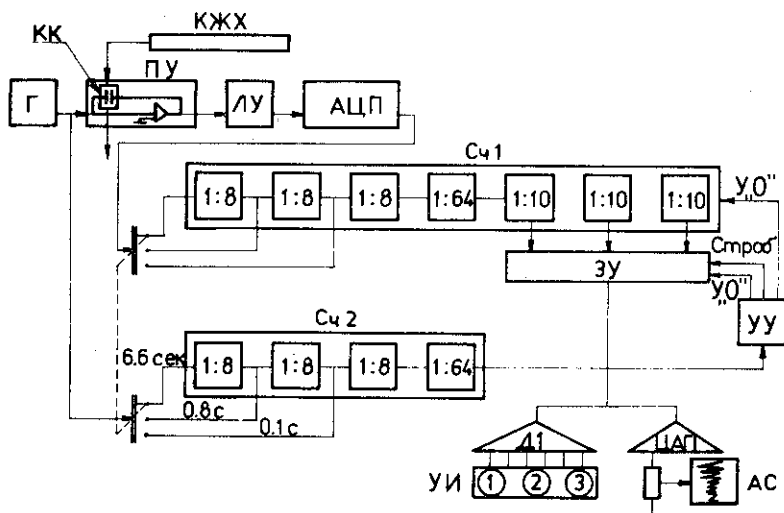


Рис. 1. Блок-схема детектирующего устройства: КЖХ - колонка жидкостного хроматографа; КК - камера-конденсатор; Г - генератор точной амплитуды с частотой импульса $5 \cdot 10^3$ имп/с; ПУ - зарядочувствительный предусилитель; ЛУ - линейный частотно-зависимый усилитель; АЦП - аналого-цифровой преобразователь; Сч1 - счетчик импульсов АЦП с коэффициентами пересчета 1:8, 1:64, 1:512; Сч2 - счетчик импульсов генератора с переменным коэффициентом пересчета; ЗУ - запоминающее устройство емкостью 10^3 ; УУ - устройство управления; Д1 - дешифратор; УИ - трехдекадное цифровое устройство индикации; ЦАП - цифро-аналоговый преобразователь с дискретностью преобразования 10^2 ; АС - автоматический самописец.

колонки жидкостного хроматографа /КЖХ/, попадает в миниатюрную камеру-конденсатор /КК/, конструктивно встроенную в зарядочувствительный предусилитель /ПУ/ и электрически включенную в цепь отрицательной обратной связи. Таким образом, диэлектрическая проницаемость элюата обеспечивала строго определенный коэффициент усиления предусилителя.

Необходимый диапазон измерений обеспечивался путем изменения коэффициента усиления линейного усилителя и проведения калибровочных измерений на органических соединениях с известным значением диэлектрической проницаемости.

На рис. 2 приведена хроматограмма смеси иодбензола с изомерами иоднитробензола. При выбранных нами условиях разделения относительные удерживания галогеннитробензолов к соответствующему галогенбензолу практически одинаковы.

Найденный элюент и условия хроматографирования на колонке под высоким давлением дали возможность разделить и количественно определить выход изомеров аstatнитробензола, полученных различными методами синтеза. Регистрация аstatсодержащих соединений в элюате проводилась радиометрически.

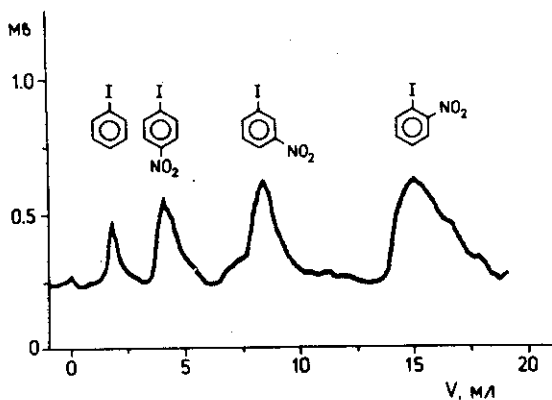




Рис. 2. Хроматограмма смеси, содержащей изомеры иоднитробензола и иодбензол /детектирование по диэлектрической проницаемости/.

РЕЗУЛЬТАТЫ РЕАКЦИЙ "ГОРЯЧИХ" АТОМОВ АСТАТА С НИТРОБЕНЗОЛОМ

В табл. 2 представлены результаты взаимодействия "горячих" атомов астата, образующихся при распаде радона, с нитробензолом.

Таблица 2

Выход продуктов реакций замещения нитрогруппы и водорода в нитробензоле астатом, образующимся в результате распада радона

Агрегатное состояние нитробензола	Общий органический выход, %	Выход при замене водорода, %	Выход при замене нитрогруппы, %	Распределение астата среди изомеров (орто+мета+пара=100%)
жидкое	21,4±1,7	6,5±0,4	3,1±0,7	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;">  <div style="margin-left: 10px;"> <p>18±2</p> <p>22±2</p> <p>20±2</p> </div> </div>
твердое	8,5±0,7	1,2±0,1	1,0±0,2	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;">  <div style="margin-left: 10px;"> <p>19±3</p> <p>22±3</p> <p>18±3</p> </div> </div>

Из данных табл. 2 видно, что выход продуктов в жидком нитробензоле выше, чем в твердом. Как уже отмечалось в работе /2/, это может быть связано с неравномерным распределением радона и малой подвижностью молекул $C_6H_5NO_2$ в замороженной пробе. Следует отметить, что в изученной системе общий органический выход и выход продуктов замещения значительно ниже, чем в случае взаимодействия "горячего" астата с галогенбензолами /2/. Это может быть связано с дезактивацией бензольного ядра нитрогруппой, что подтверждается также малым выходом астатнитробензола / ~ 2%/, образующегося при распаде радона в изомерных соединениях хлорнитробензола. Распределение астата среди изомеров астатнитробензола близко к статистическому. Полученные результаты подтверждают вывод, сделанный в работе /2/, - реакция замещения водорода "горячим" астатом протекает с участием возбужденных нейтральных атомов At, для которых характерно статистическое распределение среди изомерных продуктов.

ВЫВОДЫ

1. Методом межгалогенного обмена брома на астат в изомерах бромнитробензола, а также при распаде радона в нитробензоле и изомерах хлорнитробензола были получены орто-, мета- и пара-астатнитробензолы.

2. Определены индексы удерживания изомеров $C_6H_4NO_2X$ /где $X = F, Cl, Br, I$ и At на смешанной неподвижной фазе: 20% SF-96 и 6% бентона-34/. Сделана экстраполяционная оценка температуры кипения орто-, мета- и пара-изомеров астатнитробензола: 303°C, 297°C и 303°C соответственно.

3. Найлены условия разделения изомеров галогеннитробензолов на жидкостном хроматографе под высоким давлением, что позволило провести количественное определение выходов продуктов замещения нитрогруппы и водорода в нитробензоле "горячим" аста- том.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chalkin W.A. et al. Chem.Ztg., 1977, 101, p. 470.
2. Vasáros L. et al. Radiochim. Acta, 1979, 26, p. 171.
3. Vasáros L. et al. Magy.Kém.Foly., 1974, 80, p. 487.
4. Vasáros L. et al. Radiochim. Radioanal. Letters, 1976, 27, p. 329.
5. Вахтель В.М. и др. Радиохимия, 1976, 18, с. 886.
6. Колачковски А., Норсеев Ю.В. ОИЯИ, Р-6923, Дубна, 1973.
7. Krasuska E., Celler W. J. Chromatogr., 1978, 147, p. 470.
8. Норсеев Ю.В., Нефедов В.Д. В сб.: Исследования по химии, технологии и применению радиоактивных веществ. Изд-во ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1977, с. 3.
9. Saunders D.L. J. Chromatogr., 1977, 15, p. 372.
10. Berei K., Vasáros L. J. Chromatogr., 1967, 26, p. 301.
11. Бюттел Т. и др. Авторское свидетельство СССР №657340 от 28.02.78 г. Бюлл. ОИПОТЗ, 1979, №14.
12. Haderka S. J. Chromatogr., 1971, 57, p. 181.
13. Vespalek R., Hana K. J. Chromatogr., 1972, 65, p. 53.
14. Джиллепси А.Б. Сигнал, шум и разрешающая способность усилителей. Атомиздат, М., 1964.

Рукопись поступила в издательский отдел
9 января 1981 года.