

卤素热原子化学中添加剂的作用

I. 溴苯、氟苯-胺体系的(γ , n)核反应*

刘元方 傅克坚 李旺长 王通

(北京大学技术物理系)

在溴苯和氟苯中分别加入各种含氮的胺添加剂,测定了 ^{79}Br (γ , n) ^{78}Br 和 ^{19}F (γ , n) ^{18}F 核反应引起的化学效应中的有机相保留。比较各种胺添加剂的活性,得到的顺序为: 苯胍 > 苯胺 \geq 二甲基苯胺 > 二苯胺 \geq 吡啶。

1934年 Szilard 和 Chalmers 用中子照射碘乙烷开创了热原子化学研究领域以来,至今对卤化物体系的研究依然延续不断。卢嘉锡等^[1]最早使用苯胺等添加剂,发现在卤代烷体系中它能显著降低反冲原子在有机相中的保留。在后续的液相和气相的大量工作中,曾使用了苯胺、溴、碘、氟、1,2-二溴乙烯、硫化氢等各种添加剂。实践证明添加剂是区分热原子化学反应的能区和研究热原子化学反应的机制的最主要手段^[2-6]。对多种添加剂作较深入的研究,未见报导。

本文在 ^{19}F (γ , n) ^{18}F 核反应的化学效应工作^[7] (以下简称前文)的基础上,在溴苯的 ^{79}Br (γ , n) ^{78}Br 和氟苯的 ^{19}F (γ , n) ^{18}F 的核反应中,使用了苯胺、二苯胺、苯胍、吡啶等胺类添加剂,观察了它们对 ^{79}Br 和 ^{19}F 的保留值的影响。并根据实验结果对添加剂的化学反应,各个添加剂的相对效能,以及添加剂的单纯稀释作用等问题作了讨论。

实验方法和结果

1. 溴苯体系

(1) 试剂纯化 四级溴苯 500 g 加入 2 ml 溴,立即摇荡,在日光下曝照,颜色由橙红色变为黄色,照到颜色不再退为止,一般为半小时到一小时。依次用 5% 亚硫酸钠水溶液、蒸馏水多次洗涤,直至溴苯清亮透明。蒸馏后保存于棕色瓶中,用无水氯化钙干燥。照射前半小时再蒸馏一次。沸点 156°C 、折光率 n_D^{20} 1.5602,与文献值相符。

三级苯胺先蒸馏一次,依次用 20% 氢氧化钠、电导水多次洗涤,保存于棕色瓶中,用无水硫酸钠干燥。在照射前半小时再蒸馏一次。二级二苯胺重结晶纯化。二级吡啶加入氢氧化钠回流一小时,常压蒸馏,保存于干燥器中。二级苯胍常压蒸馏。纯化后的试剂,其沸点、

1979年8月18日收到。本工作曾于1979年9月核化学与放射化学论文报告会上报告。

* 我系毕业生程子杰、曹素果、骆意棠、张承曾、王慎余、王寿考等同志参加了部分实验工作。

熔点、折光率均与文献值相符。

(2) 照射 使用 25 MeV 电子感应加速器进行照射。为避免 ^{11}C 的干扰, 选择能量低于 18.7 MeV。为避免 $^{80\text{m}}\text{Br}$ 的干扰, 需缩短照射时间, 但又需保证足够的放射性强度。经试验, 确定照射 40—45 秒较合适。其他照射条件同前文。

(3) 化学分离 苯胺、二苯胺、吡啶体系采用萃取法。用与照射样品等体积的 5% 氢氧化钠溶液, 剧烈振荡萃取 1.5 分钟, 分层测量放射性。用 5% HCl 洗涤, 实验证明玻璃照射筒对放射性溴的吸附可以忽略不计。

苯肼体系采用吸附法。向 3 ml 已照射的样品迅速加入 0.7 g 活性三氧化二铝, 振荡 6 分钟, 离心分离, 测液相放射性。

(4) 测放射性及保留值 分离后的各放射性样品在相同的几何条件下, 用薄窗计数管交替测量 $^{78,80}\text{Br}$ 的放射性。从测得的 $^{78,80}\text{Br}$ 的混合衰变曲线图中, 分解出 ^{78}Br 和 ^{80}Br 的两条衰变直线, 外推求出 ^{78}Br 和 ^{80}Br 的零时放射性强度。上百次实验测得的 $^{78,80}\text{Br}$ 的半衰期与

表 1 溴苯-苯胺体系的保留

苯胺浓度, % (mol)	R (^{78}Br), %		R (^{80}Br), %	
	测量值	平均值	测量值	平均值
0	55, 55, 55	55	54, 56, 56	55
0.1	53, 53	53	54, 54	54
0.4	51, 50	51	50, 51	51
1.0	46, 46	46	47, 46	47
4.3	36, 35, 36	36	36, 37, 35	36
10.0	28, 29, 30	29	32, 30, 28	30
14.1	26, 26, 26	26	26, 26, 26	26
20.8	23, 22, 23	23	21, 20, 23	21
30.4	19, 19	19	18, 16	17
51.1	15, 15, 15	15	16, 14, 13	14
79.9	11, 11, 12	11	12, 13, 10	12

文献值相符。由于有机相和水相的密度不同, 测量数据经过相对自吸收校正。有机相的总保留值 (以下称保留) R (%) 按一般公式求出。

(5) 实验结果 表 1 是溴苯-苯胺体系的各种苯胺浓度下的 $^{78,80}\text{Br}$ 的保留值。

在表 1 中可见 ^{78}Br 和 ^{80}Br 的保留值, 在实验误差范围内是相等的, 即这里不存在同位素效应, 所以在其他体系中只列出 ^{78}Br 的数值。

图 1 是苯胺、二苯胺和苯肼三种添加剂的摩尔浓度, 对溴苯体系的 ^{78}Br

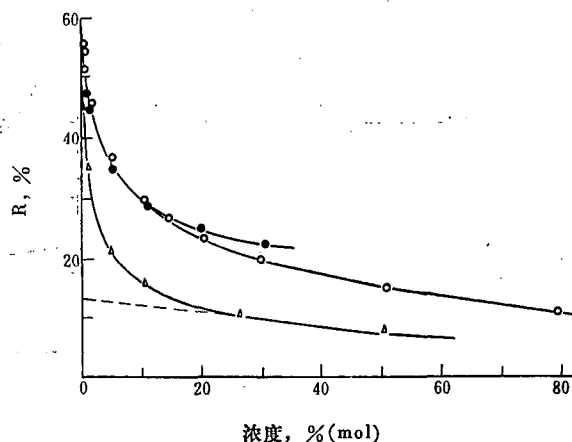


图 1 苯胺、二苯胺、苯肼的摩尔百分浓度对 ^{78}Br 的保留值的关系曲线

●——二苯胺; ○——苯胺; △——苯肼。

(γ, n) ^{78}Br 核反应产物 ^{78}Br 的保留值的关系曲线, 以下简称添加剂曲线。由于二苯胺溶解时的体积效应, 高浓度的实验无法进行。

表 2 是溴苯加入两种浓度的吡啶后的保留值。

表 2 溴苯-吡啶体系的保留值

吡啶浓度, mol%	R (^{78}Br), %	
	测量值	平均值
0	55, 55, 55	55
0.97	49, 49	49
20.30	40, 41	41

2. 氟苯体系

(1) 试剂纯化 氟苯是四级产品, 纯化步骤同前文。苯胺、苯肼、吡啶的纯化与上述的溴苯体系相同。三级二甲基苯胺纯化同苯胺。二级苯和甲苯用二级浓硫酸洗涤多次, 直到硫酸不变色时, 再继续洗两次, 用无水硫酸钠干燥, 蒸馏。产品保存于棕色瓶中, 照射前再蒸馏一次。

(2) 照射条件 同前文。

(3) 化学分离 萃取法同前文。吡啶体系采用吸附法。准确移取 2.5ml 照射过的样品于测量盘中, 测原始有机相放射性。将剩余的约 5 ml 样品全部倒入离心管中, 加入 500 mg 经烘干和研碎的二级氟化钙, 振荡 20 分钟, 离心分离。移取上层清液 2.5 ml, 在相同条件下测保留放射性。还需用与照射样品等体积的 5N HCl 解吸玻璃照射筒壁上吸附的氟离子。移取 HCl 解吸液 2.5ml 测量放射性。

(4) 测放射性和保留值 萃取法的测量和计算方法同前文。吸附法的保留值 R (%) 按下式计算:

$$R(\%) = \frac{N_{\text{有机}}}{N_{\text{原始}} + K_2 N_{5\text{NHCl}}}$$

$N_{\text{有机}}$ 是经氟化钙吸附后的有机相放射性强度; $N_{\text{原始}}$ 是吸附前的原始有机相放射性强度; $N_{5\text{NHCl}}$ 是 5NHCl 解吸液放射性强度; K_2 是 5NHCl 与有机相的密度比。

与萃取法同样, 放射性强度指的是根据从 ^{18}F 、 ^{11}C 的混合衰变曲线中分解出的 ^{18}F 直线, 外推到 $t = 0$ 时的放射性强度。

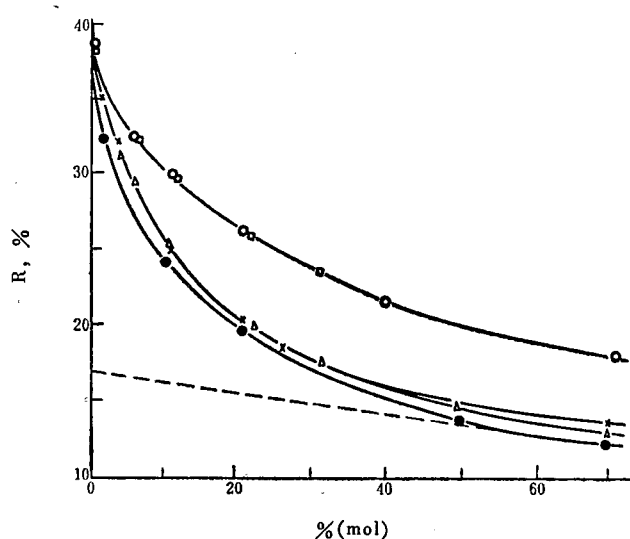


图 2 苯胺等添加剂的摩尔百分浓度对 ^{18}F 的保留值的关系曲线
○—吡啶; □—二苯胺; ×—苯胺; △—二甲基苯胺;
●—苯肼。

(5) 实验结果 图2是氟苯体系的苯胺、二苯胺、二甲基苯胺、苯肼、吡啶的添加剂曲线。

此外我们还选用三苯胺、2-苄基吡啶、 α -萘胺、硝基苯、2,4-二硝基苯肼和偶氮苯等含氮化合物作为添加剂,在一至三个浓度下测定保留值的变化。结果是 α -萘胺和2,4-二硝基苯肼降低保留值的效果比较明显,其他不明显,数据从略。

图3是氟苯体系用苯和甲苯添加剂所得的结果。

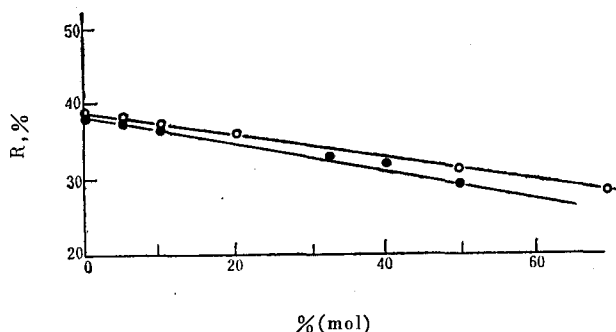
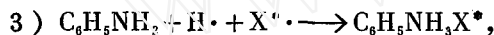


图3 苯和甲苯的摩尔百分浓度对 ^{18}F 的保留值的关系
○—苯; ●—甲苯。

讨 论

1. 胺类添加剂的化学反应 实验所得的胺类添加剂曲线,都具有在低浓时保留显著下降、高浓时保留平缓下降的一般特征。

胺类添加剂使保留显著下降的原因,主要是化学反应过程。参照前人提出的理论^[1,4,5],以苯胺为典型,概括起来有下列这些反应:



反应1)是清除可能形成以母体形式保留的自由基的(radical scavenging)Menschutkin反应。

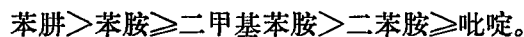
反应2)是清除可能形成非母体保留的自由基的反应。在氟的情况下, $\text{R}'\cdot$ 不仅仅是形成氢取代物的 $^{18}\text{F}\text{C}_6\text{H}_4\cdot$,还应是由苯环断裂成的低碳直链烃的自由基。这是因为高能反冲氟原子与母体分子碰撞时,苯环上的C—C键很易断裂。在高能和超热能(epithermal)的非弹性碰撞过程中形成的激发母体分子 $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}^{\cdot\cdot}$,也有可能断裂成这种 $\text{R}'\cdot$ 自由基。

反应3)形成进入水相的季胺盐,也使保留下降。

反应4)是传递能量的化学反应,它使一部分激发母体分子 $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}^{\cdot\cdot}$ 退激,从而减少了 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$ 和 $\text{R}'\cdot$ 等分子碎片的生成。

上述四种反应结果,都有利于放射性反冲卤原子进入水相,减少了有机相的保留。

2. 各种胺的相对化学活性 根据实验结果,可将胺添加剂的化学活性,按下列顺序排列:



从分子结构看,这几个胺类化合物都是多电子大 π 键分子。氮原子和邻近碳原子是以 SP^2 杂化轨道成键的,除此氮原子上还有一对不成键的孤对电子。与自由基起反应的性能取决于孤对电子给出电子的能力,而这一能力和分子的大 π 键的离域作用(delocalization)密切相关。

在苯肼分子中,苯环外延伸着两个氮原子。不与苯环直接相联的第二个氮原子,基本上

独立于稳定的离域大 π 键 Π_6^2 的约束作用之外, 其孤对电子很活泼, 因此苯肼的化学活性最大。苯胺和二甲苯胺的分子结构类同, 氮原子上的孤对电子都受到大 π 键 Π_6^2 的离域作用的影响, 化学活性次之。按理二甲苯胺与苯胺相比, 它的两个甲基有一定的空间位阻效应, 反应性要差一点。可是我们的实验结果没有显示两者的显著差异。二苯胺分子具有更稳定的大 π 键 Π_{10}^4 , 氮原子的孤对电子所受的约束更大, 再加上多一个苯分子的空间位阻效应, 因而化学活性比较差。至于吡啶, 它和苯分子的结构接近, 环上的氮原子与其他碳原子处在一个平面上, 它的一个垂直的 P 电子轨道也参加六环分子的大 π 键离域作用, 形成稳定的 Π_6^2 。这可能对氮原子上的孤对电子的给出能力有较大的影响。

3. 高能反应和热能扩散-复合反应的区分 用添加剂曲线可以将高能反应区 (hot reaction zone) 和热能扩散-复合反应区 (thermal diffusion-recombination reaction zone) 粗略地区分开来。

我们认为应选用效能最大的苯肼的添加剂曲线来区分两个不同能量的反应区。效能愈大, 反应区的区分愈接近于实际情况。

将苯肼曲线的高浓平缓下降的直线部分外推到纵座标, 得到:

	保留	高能区保留	热能区保留
反冲 ^{79}Br	55%	~13%	~42%
反冲 ^{18}F	39%	~17%	~22%

高能区包括真热反应(true hot reaction)和热点-笼反应(hot spot-cage reaction)。热能区除了一般公认的扩散复合反应之外, 实际上还应包括对添加剂灵敏的一部分非热能区的非弹性碰撞过程形成的保留。

1977年荷兰 Linder 等^[10]报导, 在纯的液态氟苯的 (n, 2n) 核反应中, 用气相色谱测定所得的总保留是 30%。在这 30% 中, 真保留只有 3.1%, o-、m-、p-的氢取代物保留占 9.0%, 未知成份保留 18%。根据这些实验数据可以看出, 在 高能反应区, 不仅形成真保留, 非母体保留也大量形成。未测出的成份可能包含苯环断裂成的低碳直链烃的 ^{18}F 化物。

4. 添加剂的单纯稀释作用 图 4 直线 (1) 表示氟苯中惰性添加剂苯的摩尔浓度与保留的关系。很明显, 苯并不能像苯肼、苯胺等一样地和形成的自由基、分子碎片起化学反应。苯使保留平缓下降的原因, 只有两个可能性: 单纯稀释作用和能量传递作用。

单纯稀释作用的含义是苯分子阻碍了高能反冲原子 ^{18}F 与母体分子中的 ^{18}F , 或与整个分子间的碰撞, 而使高能保留减少。能量传递作用指的是具有大 π 键的苯分子能以本身受激成激发态的方式, 将被反冲原子激发的分子 $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ 的能量转移过来。 $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ 退激就减少了自由基的形成, 使保留降低。

图 4 中的 I 区是加入苯的体系与纯氟苯体系 [$R(\%)=39$] 相比的保留下降部分, 应视为单纯稀释作用和传能作用区。再考虑到在纯的氟苯体系中, 氟苯分子本身也同样有一个容易传递能量的苯环分子。所以在

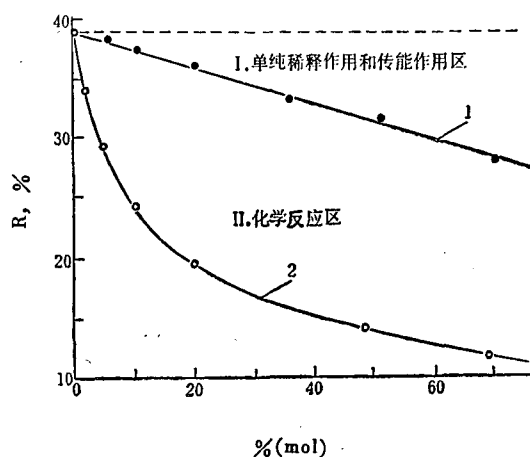


图 4 氟苯体系中, 添加剂降低保留值的各种作用区域
●——苯; ○——苯肼。

能量传递的性能方面, 纯氟苯与加入苯分子后的效应, 不会有明显的差别。换言之, 苯添加剂在传能方面所起的作用, 并不是降低保留的主要因素, 而起主要作用的应该是它的单纯稀释作用。由于苯分子减少 ^{18}F 和 ^{19}F 或和整个母体分子的碰撞几率, 应和苯分子的数目成正比, 所以直线(1)所表示的线形关系也说明单纯稀释作用的解释是合理的。

再进一步将苯的直线(1)与苯肼曲线(2)相比, II区应是苯肼分子上的 $-\text{NHNH}_2$ 官能团所起的化学反应作用区。直线(1)和曲线(2)的平直部分比较接近于平行, 其间的保留差值约为17%, 这一差值可以归结为化学反应对降低保留的贡献。

直线(1)与曲线(2)平直部分比较接近于平行, 这一现象说明在反应区, 苯肼降低保留的作用性质是和苯的性质类同的。这里, 苯肼分子中具有化学活性的含氮官能团并不起作用, 苯肼分子中的苯环在传能性能方面与氟苯也不会有明显的差别。因而可以得到初步的结论是: 在反应区, 保留下降的主要因素是添加剂分子的单纯稀释作用。

苯和甲苯的直线斜率稍大于苯肼的高浓直线部分, 这一点原因还不清楚, 有可能是在次要因素传能性能方面造成的差异。

小 结

1. 在溴苯中分别加入苯胺、二苯胺、苯肼等, 研究了 $^{79}\text{Br}(\gamma, n)^{78}\text{Br}$ 的化学效应, 测得了添加剂浓度对保留值的关系曲线。在氟苯中分别加入苯胺、二苯胺、苯肼、二甲基苯胺、吡啶等, 研究了 $^{19}\text{F}(\gamma, n)^{18}\text{F}$ 的化学效应, 测得了添加剂浓度对保留值的关系曲线。全部曲线都具有添加剂低浓时保留显著下降, 高浓时保留平缓下降的一般特征。

2. 比较各种胺类添加剂降低保留的效能, 得到下列的反应活性顺序:

苯肼 > 苯胺 \geq 二甲基苯胺 > 二苯胺 \geq 吡啶。根据胺化合物分子的多电子大 π 键离域作用对氮原子上孤对电子的影响和约束, 对上列胺化合物的化学活性顺序作了解释。

3. 采用效能最大的苯肼的曲线, 求得:

	保留	高能区保留	热能区保留
反冲 ^{78}Br	55%	~13%	~42%
反冲 ^{18}F	39%	~17%	~22%

4. 在氟苯中加入惰性添加剂苯、甲苯, 求得添加剂浓度对保留的两条直线关系。

将苯的直线和苯肼曲线进行对比, 可以求得苯肼的 $-\text{NHNH}_2$ 官能团所起的化学反应对降低保留的贡献。同时得到了添加剂分子的单纯稀释作用是高能过程保留缓慢下降的主要因素初步结论。单纯稀释作用的实质是添加剂分子阻碍了反冲原子 ^{18}F 与母体分子的 ^{19}F , 或与整个母体分子间的高能碰撞。

参 考 文 献

- [1] C. S. Lu, S. Sugden, J. Chem. Soc. 1273 (1939).
- [2] J. E. Willard, Ann. Rev. of Nucl. Sci., 3, 193 (1953).
- [3] I. G. Campbell, J. Inorg. Nucl. Chem., 15, 37 (1960).
- [4] G. Stöcklin, F. Schmidt-Bleek, W. Heer, Chem. Effects of Nucl. Transform., Proc. Symp. Prague, 1960, vol. 1, p. 245, IAEA, Vienna, 1961.
- [5] Ан. Н. Несмеянов, Э. С. Филатов, Радиохимия, 3, 378 (1963).
- [6] R. Kushner, F. S. Rowland, J. Phys. Chem., 75, 3771 (1971).

[7] 李旺长, 王通, 付克坚, 刘元方, 化学学报, 31, 359 (1965).

[8] G. A. Brinkman et al., Radiochimica Acta, 24, 161 (1977).

ADDITIVE EFFECTS IN HALOGEN HOT ATOM CHEMISTRY

I. NUCLEAR REACTION (γ, n) IN BROMOBENZENE, FLUOROBENZENE-AMINE SYSTEMS

LIU YUANFANG FU KEJIAN LI WANGCHANG WANG TONG

(Department of Technical Physics, Beijing University, Beijing)

ABSTRACT

1. For observing the chemical effects of nuclear reaction $^{79}\text{Br}(\gamma, n)^{78}\text{Br}$ in liquid bromobenzene, the nitrogen-containing compounds, such as aniline, diphenylamine, phenylhydrazine and pyridine, were used as additive respectively during irradiation. Similarly, aniline, diphenylamine, phenylhydrazine, dimethylaniline and pyridine were added in liquid fluorobenzene when reaction $^{19}\text{F}(\gamma, n)^{18}\text{F}$ proceeded.

The curves indicating the dependence of recoil atom retention to the additive mole concentration were plotted, and each curve showed typically the general characteristics of being dropped down sharply in low mole percent of additive and gradually in high mole percent.

2. The relative effectiveness of additives in depressing organic retention was revealed in following order: phenylhydrazine > aniline > dimethylaniline > diphenylamine > pyridine.

The reactivity of nitrogen lone-pair electrons which is influenced and bounded by the Pi-bond delocalization of the aromatic amine molecule, substantially determines this effectiveness order, we consider.

3. Adding the inert additive benzene or toluene to fluorobenzene system, a linear dependence of retention to additive concentration was obtained.

The contribution of the reactive functional group-NHNH₂ of phenylhydrazine in reducing the retention chemically could be evaluated by the comparison of the benzene line with the phenylhydrazine curve.