ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ, 2022, том 56, № 4, с. 293–295

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

УДК 541.15. 515+547.412.113

РАДИАЦИОННО-ИНИЦИИРОВАННОЕ ДЕГАЛОГЕНИРОВАНИЕ 1-ФТОР-2-МЕТОКСИЭТАНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2022 г.
В. С. Кособуцкий[a], *, О. В. Тугай[a], Р. Л. Свердлов[a], С. Д. Бринкевич[a]

[a] *Белорусский государственный университет, просп. Независимости, 4, Минск, 220030 Беларусь*

**E-mail: kasabutski@bsu.by*

Поступила в редакцию 23.02.2022 г.
После доработки 04.03.2022 г.
Принята к публикации 05.03.2022 г.

Изучен γ-радиолиз 0.001 М растворов фторметоксиэтана в инертной атмосфере и в присутствии кислорода. Наблюдали снижение выхода фторид-ионов с 1.79 до 0.54 молекула/100 эВ при переходе от инертной к кислородной атмосфере. Показано, что ионы фтора в атмосфере аргона образуются из радикалов $F-{}^{\bullet}CHCH_2OCH_3$ и $FCH_2-{}^{\bullet}CHOCH_3$ путем замещения фторид-ионов молекулами воды.

Ключевые слова: фторорганические соединения, механизмы дегалогенирования, нуклеофильное замещение в радикалах

DOI: 10.31857/S0023119322040106

Радиолиз фторорганических соединений в водных растворах слабо изучен, несмотря на то, что радиационно-индуцированные процессы с участием этой группы веществ имеют важное прикладное значение. Так, электронное облучение полифторированных соединений (например, перфтороктановой кислоты) в растворах и в сложных дисперсных системах (почве) рассматривается в качестве промышленной технологии переработки этих стойких органических загрязнителей [1]. Фторорганические соединения широко используются в качестве различных лекарственных препаратов. Эти соединения в живом организме подвергаются биотрансформации. Процесс биотрансформации протекает через образование промежуточных радикальных частиц, от свойств и строения которых зависит их лечебное и побочное (токсическое) действие. Кроме того в медицинской практике используется радиофармпрепарат (РФП) содержащий радиоактивный фтор – 2-[^{18}F]фтор-2-дезокси-D-глюкоза ([^{18}F]ФДГ). [^{18}F]ФДГ является наиболее массовым РФП для диагностики онкологических, кардиологических и неврологических заболеваний методом позитронно-эмиссионной томографии [2]. Из-за наличия радиоактивного фтора препарат подвергается авторадиолизу, который приводит к разрушению молекулы [^{18}F]ФДГ и ограничению срока годности готовой лекарственной формы [3].

В данной работе исследуется процесс дегалогенирования 1-фтор-2-метоксиэтана с целью установления общих закономерностей механизмов дегалогенирования фторорганических соединений в водной среде.

Радиолизу подвергали 0.001 М растворы 1-фтор-2-метоксиэтана (ФМЭ) в бидистиллированной воде. Использованный в работе ФМЭ был синтезирован и очищен по методике [4]. Чистоту ФМЭ контролировали методом газожидкостной хроматографии с пламенно-ионизационным и масс-спектрометрическим детектором, которая составила не ниже 97%. Перед облучением проводили насыщение растворов аргоном и кислородом как описано в [5]. Облучение проводили в запаянных ампулах γ-излучением ^{60}Co. Мощность поглощенной дозы по ферросульфатному дозиметру составляла 0.11 Гр/с. Для акцептирования радикалов ${}^{\bullet}OH$ в раствор добавляли *трет*-бутанол фирмы Sigma-Aldrich в концентрации 0.1 моль/л. Фторид-ионы на фоне фторорганических соединений в водных растворах определяли по адаптированной реагентно-хроматографической методике, как описано в [6]. Метанол анализировали методом ГЖХ с пламенно-ионизационным детектором. Формальдегид и ацетальдегид анализировали в форме аддуктов с ДНФГ (гидразонов) с помощью метода ВЭЖХ, как описано в [6]. Радиационно-химические выходы продуктов радиолиза рассчитывали по зависимостям их концентрации от поглощенной дозы. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Под действием γ-излучения в воде образуются радикальные частицы радиолиза воды: ${}^{\bullet}OH$, e_{aq},

Таблица 1. Радиационно-химические выходы фторид-ионов (G_{F^-}), метанола (G_{MeOH}), ацетальдегида (G_{AA}) и формальдегида ($G_{ФА}$) в зависимости от состава раствора

Состав раствора	G, молекула/100 эВ			
	G_{F^-}	G_{MeOH}	G_{AA}	$G_{ФА}$
ФМЭ – Ar	1.79 ± 0.21	0.53 ± 0.03	0.12 ± 0.02	1.25 ± 0.31
ФМЭ – O_2	0.54 ± 0.25	0.66 ± 0.10	0.08 ± 0.01	1.20 ± 0.07
ФМЭ–Ar–t-BuOH	0.10 ± 0.01	н/д*	н/д	н/д

* н/д – Не детектировался.

$^{\bullet}H$ с радиационно-химическими выходами 2.8, 2.8, 0.55 молекула/100 эВ соответственно [7], которые далее реагируют с растворенными веществами и приводят к образованию фторид-ионов и других продуктов радиолиза. Резкое (в ~18 раз) снижение выходов фторид-ионов в растворах с добавлением 0.1 моль/л *трет*-бутанола указывает на то, что гидратированные электроны не реагируют с ФМЭ с образованием ионов фтора, в отличие от других галогенсодержащих соединений. Так как концентрация *трет*-бутанола в 100 раз превышает концентрацию ФМЭ, то радикалы $^{\bullet}OH$ и $^{\bullet}H$ реагируют с *трет*-бутанолом (реакция (1)):

$$^{\bullet}OH(^{\bullet}H) + (CH_3)_3COH \rightarrow \rightarrow {}^{\bullet}CH_2(CH_3)_2OH + H_2O(H_2). \quad (1)$$

С другой стороны это указывает на образование фторид-ионов за счет реакций ФМЭ с $^{\bullet}OH$ и $^{\bullet}H$. В отсутствии *трет*-бутанола радикалы $^{\bullet}OH$ и $^{\bullet}H$, реагируя с ФМЭ, приводят к образованию трех типов радикалов (реакции (2)–(4)):

$$^{\bullet}OH\left(^{\bullet}H\right) + FCH_2 - CH_2OCH_3 \rightarrow \rightarrow FCH_2 - {}^{\bullet}CHOCH_3 + H_2O(H_2) \quad (2)$$

$$\rightarrow F - {}^{\bullet}CHCH_2OCH_3 + H_2O(H_2) \quad (3)$$

$$\rightarrow FCH_2CH_2O - {}^{\bullet}CH_2 + H_2O(H_2). \quad (4)$$

Радикалы $FCH_2CH_2O-{}^{\bullet}CH_2$ не способны приводить к образованию ионов фтора. В инертной атмосфере они претерпевают β-расщепление с образованием формальдегида (реакция (5)), а в присутствии кислорода окисляются с образованием формальдегида (схема (6)).

$$FCH_2CH_2O - {}^{\bullet}CH_2 \rightarrow FCH_2{}^{\bullet}CH_2 + O{=}CH_2, \quad (5)$$

$$FCH_2CH_2O^{\bullet}CH_2 + O_2 \rightarrow \rightarrow FCH_2CH_2OCH_2(OO^{\bullet}) \rightarrow\rightarrow \rightarrow\rightarrow FCH_2CH_2OH + O{=}CH_2. \quad (6)$$

Поэтому выходы формальдегида в атмосфере аргона и кислорода практически одинаковы.

Радикалы $F-{}^{\bullet}CHCH_2OCH_3$ в инертной атмосфере могут вступать в реакцию нуклеофильного замещения с молекулами воды, что приводит к образованию фторид-ионов (реакция (7)):

$$F - {}^{\bullet}CHCH_2OCH_3 + H_2O \rightarrow \rightarrow HF + HO - {}^{\bullet}CHCH_2OCH_3. \quad (7)$$

Подобная реакция для радикалов из дихлорэтана описана в [8]. В [9] показано, что реакции нуклеофильного замещения в радикалах протекают в ~10^9 раз эффективнее, чем в соответствующих молекулах. В присутствии кислорода эти радикалы будут окисляться с образованием ионов фтора по реакциям (8), (9):

$$F - {}^{\bullet}CHCH_2OCH_3 + O_2 \rightarrow \rightarrow F - \left({}^{\bullet}OO\right)CHCH_2OCH_3, \quad (8)$$

$$2F - \left({}^{\bullet}OO\right)CHCH_2OCH_3 \rightarrow O_2 + + CH_3OCH_2COOH + CH_3OCH_2CHO + 2HF. \quad (9)$$

Присутствие метанола среди продуктов радиолиза ФМЭ указывает на участие радикала $FCH_2-{}^{\bullet}CHOCH_3$ в его образовании, которое можно отразить следующей реакцией (10):

$$FCH_2 - {}^{\bullet}CHOCH_3 + H_2O \rightarrow \rightarrow FCH_2 - {}^{\bullet}CHOH + CH_3OH. \quad (10)$$

Возможность гидролиза радикалов $ClCH_2-{}^{\bullet}CHOCH_3$, а также радикалов простых эфиров показана в [10, 11]. Образовавшийся в реакции (10) радикал $FCH_2-{}^{\bullet}CHOH$, как и другие радикалы типа $XCH_2-{}^{\bullet}CHOH$ (где X = Hal, OH, NH_2, CH_3COO и др.) будет элиминировать HF и приводить к образованию ацетальдегида по реакциям (11), (12) [12], который присутствует среди продуктов радиолиза:

$$FCH_2 - {}^{\bullet}CHOH \rightarrow HF + {}^{\bullet}CH_2CHO, \quad (11)$$

$$^{\bullet}CH_2CHO + FCH_2 - CH_2OCH_3 \rightarrow \rightarrow CH_3CHO + FCH_2 - {}^{\bullet}CHOCH_3. \quad (12)$$

В присутствии кислорода радикал $FCH_2{-}^{\bullet}CHOCH_3$ окисляется по реакциям (13)–(15):

$$FCH_2{-}^{\bullet}CHOCH_3 + O_2 \rightarrow \rightarrow FCH_2{-}\left(^{\bullet}OO\right)CHOCH_3, \quad (13)$$

$$2FCH_2{-}\left(^{\bullet}OO\right)CHOCH_3 \rightarrow O_2 + + FCH_2COOCH_3 + FCH_2CH(OH)OCH_3, \quad (14)$$

$$FCH_2CH(OH)OCH_3 \rightarrow FCH_2CH(O) + CH_3OH. \quad (15)$$

В результате протекания реакций (13)–(15) в присутствии кислорода выход фторид-ионов должен снижаться, а выход метанола не изменяется, что и наблюдается экспериментально.

Таким образом, дегалогенирование ФМЭ в инертной атмосфере идет с участием радикалов $F{-}^{\bullet}CHCH_2OCH_3$ и $FCH_2{-}^{\bullet}CHOCH_3$. Гидролиз α-фторалкильного радикала ($F{-}^{\bullet}CHCH_2OCH_3$) приводит к образованию фторид-иона непосредственно. α-Оксирадикал ($FCH_2{-}^{\bullet}CHOCH_3$) подвергается гидролизу с образованием метанола и радикала $FCH_2{-}^{\bullet}CHOH$, который затем элиминирует молекулу HF. В присутствии кислорода интенсивность дегалогенирования снижается в ~4 раза. Образование фторид-ионов в этих условиях идет путем окисления α-фторалкильных радикалов.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь по заданию ГПНИ “Энергетические и ядерные процессы и технологии” (№ г.р. НИР 20211538 от 24.05.2021 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Trojanowicz M., Bartosiewicz I., Bojanowska-Czajka A., Kulisa K., Szreder T., Bobrowski K., Nichiporc H., Garcia-Reyes J.F., Nałęcz-Jaweckie G., Męczyńska-Wielgosz S., Kisała J.* // Chemical Engineering Journal. 2019. V. 357 P. 698.
2. *Бринкевич С.Д., Суконко О.Г., Чиж Г.В., Полойко Ю.Ф.* // Медико-биологические проблемы жизнедеятельности. 2014. № 11. С. 151.
3. *Бринкевич С.Д., Тугай О.В., Невзоров Д.И.* // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. № 4. С. 294.
4. *Pattison F.L.M.* // Can. J. Chem. 1956. V. 34. P. 757.
5. *Бринкевич С.Д., Шадыро О.И.* // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 4. С. 347.
6. *Бринкевич С.Д., Тугай О.В., Сладкова А.А., Шадыро О.И.* // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 6. С. 323.
7. *Пикаев А.К.* Современная радиационная химия. Радиолиз газов и жидкостей. М: Наука, 1986. 440 с.
8. *Кособуцкий В.С., Петряев Е.П.* // Журнал органической химии. 1993. Т. 29. № 3. С. 470.
9. *Кособуцкий В.С., Петряев Е.П.* // Журнал органической химии. 1993. Т. 29. № 2. С.235.
10. *Кособуцкий В.С., Свердлов Р.Л., Бринкевич С.Д.* // Химия высоких энергий. 2022. Т. 56. № 2. С. 166.
11. *Кособуцкий В.С.* // Журнал общей химии. 2017. Т. 87. Вып. 7. С. 1088.
12. *Кособуцкий В.С.* // Химия высоких энергий. 2006. Т. 40. № 5. С. 323.