

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

УДК 541.15.515+547.412.113

РАДИАЦИОННО-ИНИЦИИРОВАННОЕ ДЕГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2023 г. О. В. Тугай^a, В. С. Кособуцкий^{a, *}, Р. Л. Свердлов^{a, b},
С. Д. Бринкевич^a, С. Б. Ластовский^c

^aБелорусский государственный университет, просп. Независимости, 4, Минск, 220030 Республика Беларусь

^bНаучно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета,
ул. Ленинградская, 14, Минск, 220006 Республика Беларусь

^cНаучно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению,
ул. П. Бровки, 19, Минск, 220072 Республика Беларусь

*E-mail: kasabutski@bsu.by

Поступила в редакцию 23.12.2022 г.

После доработки 09.01.2023 г.

Принята к публикации 10.01.2023 г.

В работе изучен γ -радиолиз 2-фторэтанола-1, 2,2,2-трифторэтанола-1, 3-фторпропанола-1 и 4,4,4-трифторбутанола-1 в водных растворах в инертной атмосфере и в присутствии кислорода. Установлено, что дегалогенирование гидроксилсодержащих органических соединений индуцируют $\cdot\text{OH}$ и $\text{H}\cdot$ радикалы, но не гидратированный электрон. Углеродцентрированные α -гидрокси- β -фторэтильные радикалы $\text{FCH}_2-\cdot\text{CHOH}$ дефторируются значительно эффективнее, чем α -фторалкильные радикалы, как вицинальные ($\text{F}-\cdot\text{CHCH}_2\text{OH}$), так и невицинальные ($\text{F}-\cdot\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$). В отсутствие кислорода α -фторалкильные радикалы элиминируют фторид-ионы по механизму нуклеофильного замещения, и этот процесс интенсифицируется в присутствии щелочи. В окисленной среде дегалогенирование α -фторалкильных радикалов происходит вследствие присоединения к ним молекул кислорода и последующего диспропорционирования пероксильных радикалов. Дегалогенирование α -гидрокси- β -фторэтильных радикалов $\text{FCH}_2-\cdot\text{CHOH}$ ингибируется кислородом посредством их окисления.

Ключевые слова: фторорганические соединения, механизмы дефторирования, нуклеофильное замещение в радикалах, окислительное дегалогенирование

DOI: 10.31857/S0023119323030154, EDN: KIASVD

ВВЕДЕНИЕ

Фторорганические соединения широко используются в современной науке и технике. Среди них есть лекарственные средства, пестициды, смазочные масла, фторопласты, взрывчатые вещества, боевые отравляющие вещества и др. Перфтордекалин, например, используется в качестве компонента кровезаменителей и в косметике. Широко используется бытовая посуда с фторированным полимерным покрытием, которая при ее эксплуатации при повышенных температурах может выделять в окружающую среду фторсодержащие продукты деструкции.

Фторорганические соединения, попадая в живой организм, могут подвергаться биотрансформации в нем. Процесс биотрансформации протекает через образование промежуточных радикальных частиц, от свойств и строения которых зависят их дальнейшие превращения, а также лечебное и побочное (токсическое) действие.

Радиационно-химические превращения фторорганических соединений в водных растворах слабо изучены, 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].

Кроме того, в ядерной медицине активно используется радиофармпрепарат (РФП), содержащий радиоактивный изотоп фтора — 2-[^{18}F]фтор-2-дезоксид-глюкоза (^{18}F]ФДГ). Это [^{18}F]фторорганическое соединение является наиболее массовым РФП для диагностики онкологических, кардиологических и неврологических заболеваний методом позитронно-эмиссионной томографии [2]. Из-за наличия радиоак-

Таблица 1. Зависимость выходов продуктов радиационно-индуцированных превращений 2-фторэтанола в водных растворах от состава раствора

Состав раствора		Радиационно-химические выходы продуктов радиолиза (G), молекула/100 эВ		
концентрация 2-фторэтанола	акцептор радикалов	ацетальдегид	гликолевый альдегид	фторид-ион
0.001 М FCH ₂ –CH ₂ OH	Ar	0.14 ± 0.02	0.05 ± 0.01	2.79 ± 0.18
	Ar	0.03 ± 0.01	0	0.21 ± 0.03
	0.1 М <i>t</i> -BuOH	0.13 ± 0.02	0.17 ± 0.04	3.18 ± 0.30
	N ₂ O	0.02 ± 0.01	0.30 ± 0.04	1.43 ± 0.26
0.1 М FCH ₂ –CH ₂ OH	O ₂	—	—	—
	Ar	3.83 ± 0.83	—	4.30 ± 0.70
	O ₂	—	—	2.02 ± 0.30

тивного фтора-18 в структуре активной фармацевтической субстанции препарат подвергается автордиолизу, который приводит к разрушению молекулы [¹⁸F]ФДГ и ограничению срока годности готовой лекарственной формы [3].

В данной работе исследуется процесс дегалогенирования гидроксилсодержащих фторорганических соединений с целью установления общих закономерностей и механизмов дегалогенирования фторорганических соединений в водной среде.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Радиолизу подвергали 0.1 и 0.001 М растворы 2-фторэтанола-1 (ФЭ), 2,2,2-трифторэтанола-1 (ТФЭ), 3-фторпропанола-1 (ФП) и 4,4,4-трифторбутанола-1 (ТФБ) фирмы Sigma-Aldrich в бидистиллированной воде. Перед облучением проводили насыщение растворов аргоном или кислородом в шприце. Облучение осуществляли в запаянных ампулах γ -излучением ⁶⁰Co. Мощность поглощенной дозы по ферросульфатному дозиметру составляла 0.08–0.1 Гр/с. Фторид-ионы определяли спектрофотометрическим методом с ализарин-комплексом по адаптированной методике из [4]. Гликолевый альдегид и ацетальдегид анализировали в форме аддуктов с ДНФГ (гидразонов) с помощью метода ВЭЖХ, как описано в [5]. Радиационно-химические выходы продуктов радиолиза рассчитывали по зависимостям их концентрации от поглощенной дозы.

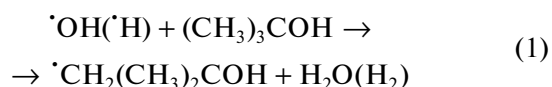
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные значения радиационно-химических выходов продуктов радиолиза водных растворов гидроксилсодержащих фторорганических соединений в различных условиях приведены в табл. 1 и 2.

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

$\cdot\text{H}$ с радиационно-химическими выходами 2.8, 2.8, 0.55 частиц/100 эВ соответственно [6], которые далее реагируют с растворенными фторорганическими соединениями и приводят к образованию фторид-ионов и других продуктов радиолиза. Результаты эксперимента, приведенные в табл. 1, указывают на то, что гидратированные электроны не реагируют с 2-фторэтанолом в водном растворе с образованием ионов фтора, в отличие от хлор-, бром- и йодорганических соединений. Это следует из практически полного подавления образования фторид-ионов в водных растворах 2-фторэтанола с добавкой *трет*-бутанола. В то же время, в присутствии закиси азота в растворе выход фторид-ионов не снижается, а наоборот возрастает по сравнению с деаэрированным водным раствором 2-фторэтанола. Все это указывает на то, что образование ионов фтора происходит только вследствие взаимодействия радикалов $\cdot\text{OH}$ и $\cdot\text{H}$ с гидроксилсодержащими фторорганическими соединениями.

При облучении 0.001 М раствора 2-фторэтанола в присутствии *трет*-бутанола, как акцептора радикалов в концентрациях в 100 раз выше, чем фторорганического соединения, $\cdot\text{OH}$ и $\cdot\text{H}$ реагируют практически количественно с *трет*-бутанолом по реакции (1):



В отсутствие *трет*-бутанола радикалы $\cdot\text{OH}$ и $\cdot\text{H}$, реагируя с 2-фторэтанолом, приводят к образованию двух типов радикалов (реакции (2), (3)):

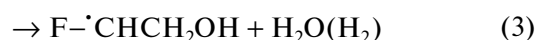
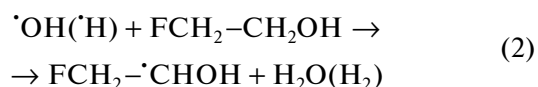
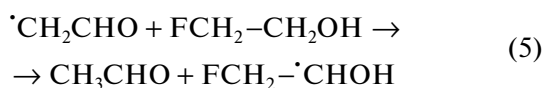
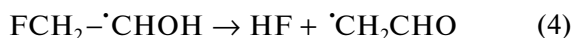


Таблица 2. Выходы фторид-ионов (G_F^-) при радиационно-индуцированных превращениях 2,2,2-трифторэтанола-1, 3-фторпропанола-1 и 4,4,4-трифторбутанола-1 в водных растворах в зависимости от состава раствора

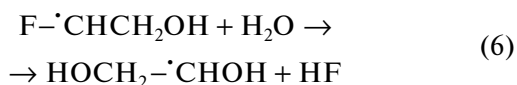
Состав раствора		Радиационно-химический выход фторид-аниона G_F^- , молекула/100 эВ
фторорганическое соединение	условия облучения	
0.1 M F_3C-CH_2OH	Ar	6.64 ± 0.68
	O_2	0.31 ± 0.08
	Ar	18.70 ± 2.40
	0.1 M NaOH	
0.1 M $FCH_2CH_2CH_2OH$	Ar	0.95 ± 0.14
	O_2	1.26 ± 0.12
	Ar	4.30 ± 0.60
	0.1 M NaOH	
0.1 M $F_3C(CH_2)_2CH_2OH$	Ar	0.26 ± 0.05
	Ar	0.71 ± 0.15
	0.1 M NaOH	

Образовавшийся в реакции (2) α -гидрокси- β -фторэтильный радикал $FCH_2-\dot{C}HON$, как и другие радикалы типа $XCH_2-\dot{C}HON$ (где $X = Hal, OH, NH_2, CH_3COO$ и др.), будет элиминировать HF и приводить к образованию ацетальдегида по реакциям (4), (5), который присутствует среди продуктов радиолиза. Механизм элиминирования функциональной группы из таких радикалов детально описан в [7].



При увеличении концентрации 2-фторэтанола до 0.1 моль/л выходы фторид-ионов и ацетальдегида возрастают за счет реакции (5).

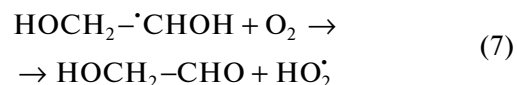
Присутствие гликолевого альдегида среди продуктов радиолиза и его значительное возрастание в присутствии закиси азота и кислорода указывает на образование радикала $HOCH_2-\dot{C}HON$ при радиолизе водных растворов 2-фторэтанола. Его образование возможно лишь из радикала $F-\dot{C}HCH_2OH$ с небольшой скоростью по реакции (6) с водой, в которой молекула воды атакует радикальный центр и происходит нуклеофильное замещение фторид-иона в радикале:



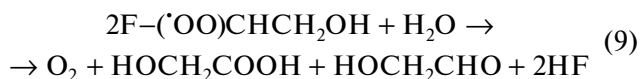
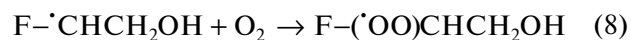
Подобная реакция для радикалов $F-\dot{C}HCH_2OCH_3$ описана в [8]. В [9] показано,

что реакции нуклеофильного замещения в радикалах протекают в $\sim 10^9$ раз эффективнее, чем в соответствующих молекулах, и замещение в радикалах может конкурировать с реакциями их рекомбинации.

В присутствии кислорода радикал $HOCH_2-\dot{C}HON$ окисляется с образованием гликолевого альдегида (реакция (7)), выход которого в 6 раз выше, чем в атмосфере аргона:



В присутствии кислорода выходы фторид-ионов снижаются лишь в ~ 2 раза, по сравнению с растворами 2-фторэтанола, насыщенными аргоном, как для концентрации 0.001, так и 0.1 моль/л. Это указывает на наличие дополнительного канала образования фторид-ионов, кроме реакции (4). Таким каналом могут быть реакции (8), (9) окисления радикалов $F-\dot{C}HCH_2OH$ с образованием ионов фтора:

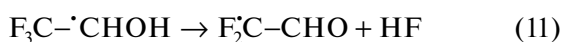
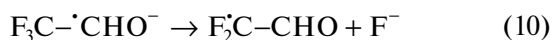


Окисление же радикала $FCH_2-\dot{C}HON$ не приводит к образованию ионов фтора.

Таким образом, в инертной атмосфере фторид-ионы образуются в основном из радикалов $FCH_2-\dot{C}HON$, а в присутствии кислорода — из радикалов $F-\dot{C}HCH_2OH$. Эти радикалы при радиолизе водных растворов 2-фторэтанола образу-

ются в соотношении 2 : 1. В водных растворах 0.1 моль/л 2-фторэтанола, насыщенных аргоном и кислородом, суммарный выход фторид-ионов равен $4.3 + 2.0 = 6.3$ частиц/100 эВ и, следовательно, суммарный выход двух типов этих радикалов ~6.3, что близко к суммарному выходу радикальных частиц радиолитиза воды.

При радиолитизе 2,2,2-трифторэтанола в водных растворах образуется один тип радикалов — $F_3C-\dot{C}HON$ — и выход фторид-ионов в аргоне значительно больше и составляет 6.64 ионов/100 эВ (табл. 2). Их образование идет по реакциям (10), (11):



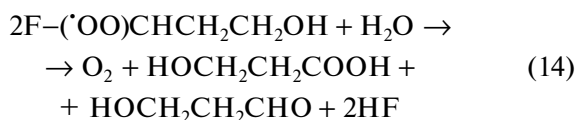
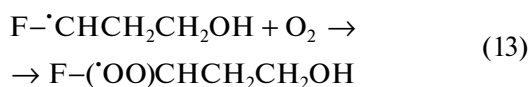
Так как $pK(F_3C-\dot{C}HON) = 6.0$, то при pH 7 концентрация анионной формы в 10 раз выше, чем протонированной. Константа скорости реакции элиминирования иона фтора из анион-радикала $F_3C-\dot{C}HO^-$ составляет $\sim 3 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$ [10], что свидетельствует о высокой скорости протекания этого монадирадикального процесса.

В присутствии кислорода радикалы $F_3C-\dot{C}HO^-$ и $F_3C-\dot{C}HON$ окисляются до $F_3C-\dot{C}HO$. Реакции (10), (11) подавляются и выход фторид-аниона в водных аэрированных растворах 2,2,2-трифторэтанола сильно снижается (~ в 20 раз).

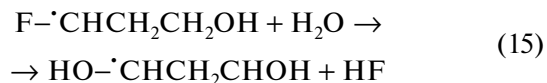
При добавлении щелочи в раствор с аргоном нуклеофильность растворителя усиливается, как следствие, возрастает скорость нуклеофильного замещения ионов фтора в радикалах $F_2C-\dot{C}HO$ (реакция (12)) и выход ионов фтора в водных щелочных растворах 2,2,2-трифторэтанола, насыщенных аргоном, возрастает до 18.70 ± 2.40 ионов/100 эВ.



В экспериментах с 3-фторпропанолом-1 также наблюдалось образование фторид-анионов в инертной атмосфере с радиационно-химическим выходом 0.95 ± 0.14 ионов/100 эВ. В присутствии кислорода в водных растворах 3-фторпропанола-1 снижение выхода фторид-ионов по сравнению с его деоксигенированными растворами не наблюдалось, а напротив — увеличивалось на ~30%. Образование фторид-ионов можно объяснить реакциями (13), (14) окислительного дегалогенирования, скорость которого больше скорости реакции нуклеофильного замещения (реакция (15)).

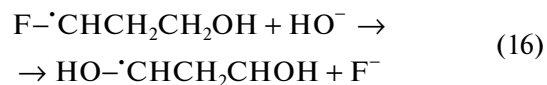


В отсутствие кислорода фторид-ионы в водных растворах 3-фторпропанола-1 вероятно образуются путем замещения фтора молекулами воды в α -фтор- γ -гидроксипропильных радикалах:

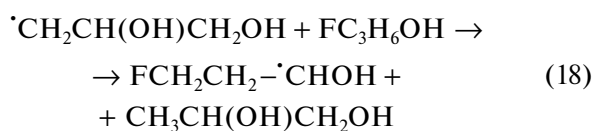
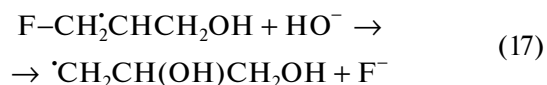


Радикалы $FCH_2CH_2-\dot{C}HON$ не способны элиминировать фторид-анионы как по реакции типа (4), так и при их окислении.

Как и в случае трифторэтанола, в щелочной среде выход фторид-ионов в растворах 3-фторпропанола-1 значительно возрастает за счет усиления нуклеофильности растворителя (реакция (16)).

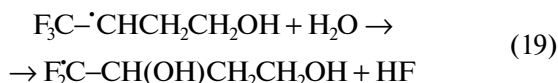


В присутствии щелочи образование ионов фтора возможно и по реакции (17) вицинального нуклеофильного замещения в β -фторгидроксиалкильных радикалах, которые также образуются при радиолитизе 3-фторпропанола-1 в водных растворах в некоторых количествах. Например, при радиолитизе *n*-пропанола 53% составляют α -гидроксипропильные радикалы, β - и γ -гидроксипропильные радикалы составляют в сумме 46% [11].



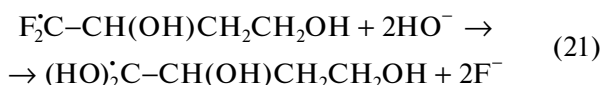
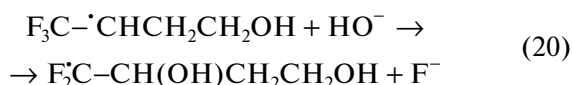
Подобная реакция вицинального нуклеофильного замещения в радикалах $\dot{C}H_2CH_2Cl$ описана в [12]. В таких превращениях нуклеофил атакует радикальный центр, а отщепление уходящей группы происходит от соседнего атома углерода.

При радиолитизе водных растворов 4,4,4-трифторбутанола-1 образование α -фторгидроксиалкильных радикалов невозможно, поэтому реакции типа (15) и (16) не могут происходить. Однако в растворах 4,4,4-трифторбутанола-1, насыщенных аргоном, фторид-ионы все же образуются с небольшим выходом (0.26 ионов/100 эВ). Их образование возможно только по реакции β -фторалкильных радикалов $F_3C-\dot{C}HCH_2CH_2OH$ с водой:



Из-за того, что единственным механизмом дегалогенирования при радиоллизе 4,4,4-трифторбутанола-1 в деаэрированных водных растворах при pH 7 является реакция (19) замещения при β -фторалкильном радикале, радиационно-химический выход фторид-ионов при радиоллизе этого соединения, содержащего трифторметильную группу, примерно в 5 раз ниже, чем для 3-фторпропанола-1 и ~ в 25 раз ниже, чем для 2,2,2-трифторэтанола-1!

В щелочных растворах 4,4,4-трифторбутанола-1 идут реакции (20), (21) нуклеофильного замещения и выход фторид-ионов возрастает почти в 3 раза, до 0.71 ионов/100 эВ.



Таким образом, отщепление фторид-ионов при радиоллизе водных растворов фторсодержащих спиртов идет только по радикальному механизму. Углеродцентрированные α -гидроксиалкильные радикалы со фтором у соседнего атома углерода (типа $\text{FCH}_2-\dot{\text{C}}\text{HON}$) дегалогенируются значительно эффективнее, чем α -фторалкильные радикалы, как вицинальные ($\text{F}-\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{OH}$), так и невиниальные. α -Фторалкильные радикалы элиминируют фторид-ионы в водных растворах по механизму нуклеофильного замещения. Этот процесс усиливается в присутствии щелочи. β -Фторалкильные радикалы также способны подвергаться дегалогенированию вследствие реакций β -замещения, однако скорость этого процесса является самой медленной из всех рассмотренных в настоящей статье реакций, приводящих к образованию фторид-иона. В присутствии кислорода дегалогенирование α -фторалкильных радикалов идет путем присоединения к ним кислорода с последующим диспропорционированием пероксильных радикалов.

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.).

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., Nałecz-Jawecki G., Męczyńska-Wielgosz S., Kisała J. // Chemical Engineering J. 2019. V. 357. P. 698.
2. Бринкевич С.Д., Суконко О.Г., Чиж Г.В., Полуйко 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. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю.Ю. Лурье. М.: Химия, 1984. 448 с.
5. Бринкевич С.Д., Тугай О.В., Сладкова А.А., Шадыро О.И. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 6. С. 323.
6. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиоллиз газов и жидкостей. М.: Наука, 1986. 440 с.
7. Кособуцкий В.С. // Химия высоких энергий. 2006. Т. 40. № 5. С. 323.
8. Кособуцкий В.С., Тугай О.В., Свердлов Р.Л., Бринкевич С.Д. // Химия высоких энергий. 2022. Т. 56. № 4. С. 293–295.
9. Кособуцкий В.С., Петряев Е.П. // Журн. органической химии. 1993. Т. 29. № 2. С. 235.
10. Alfassi Z.B., Khaikin G.I., Johnson III R.D., Neta P. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 39. P. 15961.
11. Asmus K.-D., Mockel H., Henglein A. // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. P. 1218–1221.
12. Кособуцкий В.С., Петряев Е.П. // Журн. органической химии. 1993. Т. 29. № 3. С. 470.