

Zbigniew NAJZAREK, Bronisław PRAJSNAR

Katedra Chemii Organicznej Politechniki Śląskiej

Mieczysław ZIELIŃSKI

Katedra Radiochemii Uniwersytetu Warszawskiego

WYMIANA IZOTOPOWA CHLORU POMIĘDZY ZWIĄZKAMI ADDYCYJNYMI AMIDÓW
KWASÓW KARBOKSYLOWYCH Z CHLORKIEM FOSFORYLU A CHLOROWODOREM
ZNACZONYM IZOTOPEM ^{36}Cl

Chlorek fosforylu tworzy z amidami kwasów karboksylowych połączenia molekularne, które ulegać mogą szeregu różnym reakcjom. Dla ustalenia struktury tych połączeń, którym przypisuje się wzór: $[\text{R}_1\text{R}_2\text{NC}(\text{R}_3)\text{POCl}_2]^+\text{Cl}^-$, zastosowano wymianę izotopową chloru. Wymianę badano w układzie próżniowej syntezy liniowej, zaopatrzoną w naczynko reakcyjne. Radioaktywność chlorowodoru i POCl_3 określano w cienkościennym liczniku G-M wbudowanym do układu.

W odpowiednio dobranych warunkach pomiaru stwierdzono, że chlor w czystym POCl_3 praktycznie nie ulega wymianie, natomiast w badanych kompleksach wymiana przebiega dość szybko. Pomiaru kinetyczne wykonane dla przypadku kompleksu POCl_3 z N,N-dwuetylobenzamidem wskazują, że początkowo przebiega szybki proces wymiany limitowany dyfuzją w fazie gazowej i wymianą na powierzchni kompleksu. Dalsze zmniejszanie się radioaktywności właściwej chlorowodoru, związane z jego desorpcją z kompleksu daje się zmierzyć dopiero po wyraźnym zmniejszeniu się szybkości absorpcji HCl przez kompleks. Następnie wymiana przebiega w sposób wykładniczy.

Zaproponowano mechanizm wymiany chloru w związku addycyjnym amidu z POCl_3 . Proponowana budowa kompleksu odpowiada postulowanej przez Mullikena dla kompleksu donorowo-akceptorowego. W rozpatrywanym przypadku następuje znaczna jonizacja komponentów i dysocjacja na jony.

Pomiary wymiany atomów chloru w POCl_3 w obecności N,N-dwuetylbenzamidu, N-benzylebenzamidu, benzamidu, N,N-dwuetylacetamidu i N,N-dwumetyloformamidu wskazują na wyraźny wpływ budowy reagentów na szybkość wymiany izotopowej i celowość dalszych badań kompleksów amidów przedstawioną metodą.

РЕАКЦИЯ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ХЛОРА МЕЖДУ КОМПЛЕКСАМИ
АМИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С ХЛОРОКИСЬЮ ФОСФОРА
А ХЛОРОКИСТЫМ ВОДОРОДОМ МЕЧЕНЫМ ИЗОТОПОМ ^{36}Cl

ISOTOPIC EXCHANGE OF CHLORINE BETWEEN PHOSPHORYL CHLORIDE
COMPLEXES WITH CARBOXYLIC ACID AMIDES AND ^{36}Cl -LABELED
HYDROGEN CHLORIDE