

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА

P6-87-252

Ю.В.Норсеев, Л.Вашарош\*, З.Сюч

АСТАТАЛЛИЛ

Направлено в журнал "Радиохимия"

---

\* Центральный институт физических исследований,  
Будапешт, ВНР

Химия органических соединений астата в последние годы развивается весьма успешно. Получены соединения астата с предельными углеводородами, с бензолом и его производными, синтезированы некоторые элементоорганические производные астата, начаты исследования по введению астата в сложные биологические молекулы. В ряде случаев изучено поведение астаторганических соединений и определены их физико-химические характеристики. Однако целый подкласс алифатической группы - ненасыщенные углеводороды - выпал из поля зрения экспериментаторов. Вероятно, это связано как с трудностью выбора условий синтеза непредельных астат-производных, так и малой их устойчивостью. Наличие двойной связи у алкенов повышает их реакционную способность, иницируя присоединение по кратной связи. Сохранить ненасыщенность при введении астата в алкены, вероятнее всего, можно, используя реакцию межгалогенного обмена, например, галогена на астат в 3-галогенпропене-I (галогеналлиле). Известно, что для этого соединения мезомерный эффект, связанный с взаимодействием р-электрона галогена с  $\pi$ -электронами ненасыщенной связи, способствует созданию устойчивого аллильного катиона. Галоид в данном случае, обладая повышенной обменоспособностью, может быть легко заменен на другой, в частности иод (или бром) на астат. Однако вопрос о прочности астаталлила остается открытым. Известно, что энергия разрыва химической связи углерод-галоген в галоген-производных падает от хлора к иоду <sup>/1/</sup>. Используя зависимость энергии разрыва химической связи углерод-галоген в галогеналлилах от так называемых экспериментальных параметров галогенов <sup>/2/</sup>, мы оценили, что эта величина для астаталлила должна быть около 139 кДж/моль. Проведенная подобным образом оценка темпе-

Объяснительный институт  
ядерных исследований  
БИБЛИОТЕКА

ратуры кипения этого соединения показала, что она должна быть примерно 126°C. Эти данные указывают на возможность получения астаталлила в мягких условиях.

Данная работа посвящена получению астаталлила, его идентификации и оценке некоторых его свойств.

#### Экспериментальная часть

Хлор-, бром- и иодаллил ("ч") дополнительно очищали двукратной дистилляцией. Газохроматографические индексы удерживания этих соединений определяли на сквалане, силоксановом масле SF-96 и трикризилфосфате при температурах колонки от 70°C до 110°C. Устройство радиогАЗОЖИДКОСТНОГО хроматографа и работа на нем при проведении анализа как радиоактивных, так и нерадиоактивных галогенорганических соединений подробно описаны в /3,4/. Значения индексов удерживания этих соединений при температуре колонки 70°C приведены в таблице. Здесь же указан прирост индекса при увеличении температуры хроматографирования на 10°C -  $\Delta I / 10^\circ\text{C}$ .

Астат и радон были получены на фазотроне Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ при облучении металлического тория протонами с энергией 660 МэВ. Выделение их из мишени и очистка описаны в работах /3,5-7/.

Астаталлил получали по реакции межгалогенного обмена, применяя несколько способов: во-первых, использовали гетерогенный обмен между астатом, адсорбированным на твердой фазе, и галогеном органического соединения, находящегося в газообразном состоянии. Для этого раствор астата в воде вводили в "предколону" радиогАЗОХРОМАТОГРАФА. "Предколону" представляла собой пачку газохроматографической колонки и располагалась в зоне испарителя. Она была заполнена (на длину 2-3 см) инертным носи-

телем, содержащим 20% KOH. Астат находился в этой зоне в форме астатида. При введении в "предколону" бром- (или иод)-аллил происходил обмен галогена на астат. Образовавшийся астаталлил захватывался газом-носителем и переносился в газохроматографическую колонку, где отделялся от исходного бром-(иод)-аллила. Было обнаружено, что наилучший обмен наблюдается при температуре "предколони" 90-100°C. Выше 105°C астаталлил не образовывался.

По второму методу синтеза гетерогенный межгалогенный обмен проводили в ампуле. В этом случае астат в бидистилляте восстанавливали до астатида гидразин-гидратом в аммиачной среде. Раствор упаривали досуха и к остатку добавляли бромаллил, содержащий 15 моль % бутиламина /8/. В ряде экспериментов к этой смеси добавляли в избытке ацетон, как это рекомендует в обзоре /9/. Ампулу запаивали, помещали в термостат при 50°C и выдерживали 1 час. Было обнаружено, что выход астаталлила мал, а при температуре выше 80°C продукт невозможно было обнаружить.

В ходе исследований было установлено, что наиболее успешно синтез астаталлила проходил при использовании в качестве восстановителя формальдегидсульфоксилата натрия (ронгалита). Восстановление астата проводили 1 М раствором ронгалита в 0,1 М NaOH при температуре 100°C в течение 0,5 - 1 час. К этому раствору добавляли бромаллил. Обмен в последнем брома на астат проходил при комнатной температуре во время пятиминутного перемешивания. После этого органическую фазу отделяли от водной.

Распад радона-211 в жидком бромаллиле позволил применить еще один метод получения астаталлила. В этом случае окончательную очистку радона проводили на вакуумной системе /3/ и на ней же переводили радон в ампулы с бромаллилом. Ампулы отпаивали от вакуумной системы, помещали в темное место и выдерживали

при комнатной температуре 15-16 часов. Образующиеся из радона через электронный захват возбужденные атомы астата, вступая в реакцию с окружающими молекулами, замещали бром в бромаллиле.

Ампулы с радоном, так же, как в случае межгалогенного обмена, после соответствующего выжидания вскрывали и реакционную смесь обрабатывали 0,5 М раствором NaOH, а продукты реакции извлекали четыреххлористым углеродом. Анализ полученных соединений и идентификацию астаталлила проводили на радиогАЗОЖИДКОСТНОМ ХРОМАТОГРАФЕ при тех же условиях и на тех же жидких фазах, что и в случае галогеналлилов.

Для количественных определений аликвотную часть раствора астаталлила в четыреххлористом углероде вводили на активированный уголь в стеклянной трубочке /4/. В такую трубочку с активированным углем собирали выходящие из газохроматографической колонки анализируемые продукты реакции. Радиоактивность в той и другой трубочке измеряли на сцинтилляционном счетчике, имеющем кристалл с колодцем.

### Результаты и обсуждения

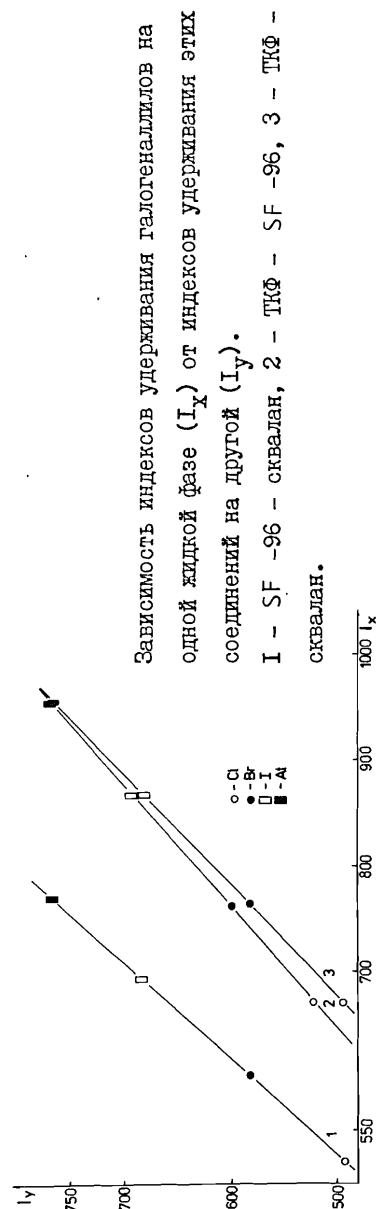
Индексы вновь полученного по различным методам астаталлила на жидких фазах различной полярности приведены в таблице. Определен прирост индекса удерживания при изменении температуры колонки на 10°C -  $\partial I / 10^{\circ}C$ .

Прямолинейные зависимости индексов удерживания галогеналлилов на одной фазе от индексов удерживания их на другой (см. рисунок) являются хорошим подтверждением того, что полученное нами соединение это - астаталлил.

Изучение газохроматографического поведения астаталлила при температурах от 70°C до 100°C показало его неустойчивость. Критичен выбор температуры газохроматографического анализа. С ростом температуры хроматографирования процент разложения астаталлила увеличивается.

Таблица. Индексы удерживания галогеналлилов ( $CH_2X-CH=CH_2$ ) на различных неподвижных фазах при  $T_{ком.} = 70^{\circ}C$

$CH_2X-CH=CH_2$	Сквалан		SF - 96		Трикрезилфосфат		Температурный интервал (°C)
	X	I	$\partial I / 10^{\circ}C$	I	$\partial I / 10^{\circ}C$	I	
Cl	493,8±0,4	521,4±0,4	1,5±0,9	1,4±0,8	670,4±0,4	1,0±0,9	70 - 110
Br	581,5±0,3	602,2±0,3	1,7±0,5	2,2±0,5	764,0±0,3	4,2±0,7	70 - 110
I	682,5±0,4	692,7±0,2	3,1±0,8	3,0±0,5	866,2±0,4	6,0±0,8	70 - 110
At	766 ± I	768,5±0,7	6 ± I	5 ± I	953 ± I	6 ± I	70 - 100



Неустойчивость астаталлила затрудняла определение его радиохимического выхода. Преодолеть это обстоятельство удалось следующим образом. Синтезированный каким-либо образом астаталлил вводили в газохроматографическую колонку со скваланом. По выходе из колонки очищенный астаталлил собирали в охлаждаемой до  $-20^{\circ}\text{C}$  четыреххлористый углерод. Путем повторного ввода в газохроматографическую колонку этого очищенного препарата астаталлила определяли процент его разложения при выбранной температуре хроматографирования. Для этого сравнивали количество астата (его радиоактивность) в аликвотных частях до и после хроматографирования. Оказалось, что на двухметровой колонке с внутренним диаметром 4 мм, заполненной хромосорбом W-AW DMCS, содержащим 20% сквалана при температуре  $70^{\circ}\text{C}$  и скорости подачи газа-носителя - гелия  $60\text{ см}^3/\text{мин}$ , разложение астаталлила достигает  $(47\pm 5)\%$ .

Химический выход астаталлила по методике с использованием в качестве восстановителя гидразин-гидрата был 30-40%, ронгалита - примерно 70%, а в случае распада радона - около 40%.

Путем экстраполяционных оценок по линейной зависимости индексов удерживания галогеналлилов от их температур кипения была определена температура кипения астаталлила. Для этой цели были использованы три колонки различной полярности, хроматографический анализ на которых проводился при температурах  $70^{\circ}\text{C}$ ,  $80^{\circ}\text{C}$ ,  $90^{\circ}\text{C}$  и  $100^{\circ}\text{C}$ . Усредненное значение найденных таким образом величин температуры кипения астаталлила равно  $129\pm 2^{\circ}\text{C}$ , что согласуется с оценкой по экспериментальным параметрам галогенов  $(126^{\circ}\text{C})^{1/2}$ .

#### Литература

1. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону. Справочник (отв. ред. Кондратьев В.Н.) М., АН СССР, 1974, с.90-91.

2. Норсеев Ю.В., Нефедов В.Д. Исследования по химии, технологии и применению радиоактивных веществ. Межвузовский сборник трудов. Л., ЛТИ, 1977, с.3-8.
3. Berei K., Vasaros L., Norseyev Yu.V., Khalkin V.A. Radiochem. Radioanal.Letters, 1976, 26, No 3, p. 177-184.
4. Vasaros L., Berei K., Norseyev Yu.V., Khalkin V.A. Radiochem. Radioanal.Letters, 1976, 27, No 5-6, p. 329-340.
5. Вашарош Л., Норсеев Ю.В., Халкин В.А. Докл. АН СССР, 1982, 266, № I, с.120-122.
6. Колачковски А., Норсеев Ю.В. ОИЯИ, Р6-6923, Дубна, 1973.
7. Doberenz V. et al. Radiochem.Radioanal.Letters, 1982, 52, No 2, p. 119-128.
8. Vasaros L., Norseyev Yu.V., Nhan D.D., Khalkin V.A. Radiochem.Radioanal.Letters, 1981, 47, No 5, p. 313-322.
9. De Wolf R.H., Young W.G. Chem.Rev., 1956, 56, No 4, p. 753-901.

Рукопись поступила в издательский отдел  
16 апреля 1987 года.