

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА

5217 / 82

25/10-82  
P12-82-539

Л.Вашарош, Ю.В.Норсеев, Д.Д.Нян, В.А.Халкин

О ВЕРОЯТНОЙ ПРИРОДЕ  
ОДНОВАЛЕНТНОГО КАТИОНА АСТАТА,  
ВСТУПАЮЩЕГО В ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ  
АРОМАТИЧЕСКОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ  
В ГЕТЕРОГЕННОЙ СРЕДЕ  
В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОТ

Направлено в журнал "Radiochemical and  
Radioanalytical Letters"

1982

Приведенные в работе величины выходов - это среднеарифметические результаты анализа трех-пяти образцов, идентичных по составу и условиям проведения реакций. Результаты даны со среднеквадратичными отклонениями.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Ранее нами было показано, что астат, подобно другим галогенам, способен вступать в реакцию электрофильного замещения<sup>/1/</sup>. Электрофильное ароматическое астатирование бензола и его галогенпроизводных проводилось в гомогенной среде в присутствии бихромата и уксусной кислоты. Было высказано предположение, что в изученной среде носителями положительных ионов могут быть  $At^+$  и  $(H_2OAt)^+$ <sup>/1/</sup>, поскольку, как известно, в кислой среде в присутствии бихромат-иона астат существует в форме одновалентного катиона<sup>/2/</sup>.

Согласно общепринятым представлениям взаимодействие гипогалогенных кислот -  $HOX$  /где  $X$ - галогены/ с ароматическими соединениями в кислой среде приводит к электрофильному замещению водорода в них на галоген. Галогенирующим агентом в этих реакциях являются ионы галогения -  $X^+$ , которые образуются в предравновесной стадии при дегидратации протонированных гипогалогенных кислот -  $(H_2OX)^+$ <sup>/3/</sup>. Поэтому можно было ожидать, что если предположение о природе катиона астата правильное, то астат, несмотря на его исчезающе малую концентрацию в растворах кислот, в присутствии окислителя - бихромат-иона будет эффективно астатировать бензол и его производные в гетерогенных системах. Экспериментальные результаты проверки этой гипотезы приводятся в настоящей работе.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Астат получали в реакциях висмута с  $\alpha$ -частицами /36 МэВ/, ускоренными на циклотроне У-200 Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ. Методика приготовления водных растворов астата заданного химического состава описана в работе<sup>/4/</sup>. Бензол был квалификации "х.ч. для хроматографии", галогенбензолы-фирмы "Мерк". Бензол или его производные /100 мкл/ и водный раствор астата /от 1 до 50 мкл/ запаивали в стеклянные ампулы объемом 0,2-0,3 мл и нагревали в масляном термостате заданное время /от 3 до 60 минут/ при заданной /+1°C / температуре в интервале от 140° до 190°C. После проведения реакции астатирования ампулы вскрывали и из каждой отбирали по три пробы от органического слоя для определения с помощью газохроматографического анализа<sup>/5/</sup> относительного выхода астатбензола:

$$R_{C_6H_5At} \% = 100 \cdot \frac{At \text{ в форме астатбензола}}{At \text{ в системе}}$$

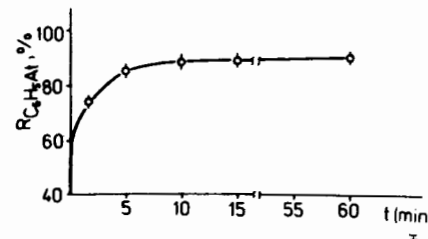
Полученные экспериментальные зависимости выходов астатбензола от концентраций кислоты в водных растворах астата, температуры нагревания водно-бензольных систем и продолжительности проведения реакции показаны соответственно в табл.1,2 и на рисунке. Из этих результатов видно, что максимальный в наших условиях выход астатбензола /около 90%/ достигался через 15 минут, при нагревании ампулы до 180-190°C и при концентрации  $HClO_4$  или  $H_2SO_4$  в исходном препарате астата выше 0,1N.

Увеличение выходов астатбензола при 190°C с ростом кислотности в интервале  $0,01 \leq [H^+] \leq 0,15$  г.ион.л<sup>-1</sup> удовлетворительно описывается уравнением

$$R_{C_6H_5At} \% = 7,5 \cdot 10^3 [H^+] / (75 [H^+] + 1).$$

Планируя исследования реакций астатирования бензола, мы предполагали, что для их проведения в водной фазе обязательно должен быть  $Cr_2O_7^{2-}$ , окисляющий астат до катионной формы. Но экспериментальные результаты показали, что выходы астатбензола не зависели от присутствия бихромат-иона в системе /табл.1/. Изменение соотношения объемов раствора кислоты и бензола от 1:100 до 50:100 не влияло на выходы образующегося астатбензола /табл.3/.

При астатировании галогенпроизводных бензола в условиях, аналогичных астатированию бензола, образование фтор- и хлор-астатбензолов шло с выходами, близкими к выходам астатбензола, а выходы бром- и иодастатбензолов были более чем на порядок величины ниже /табл.4/. Для всех галогенбензолов наблюдалось замещение астата преимущественно в пара- и орто-положениях. Эти результаты хорошо согласуются с теми, которых следовало ожидать, исходя из представлений об электрофильном характере реакции замещения водорода астатом в бензольном ядре. В частности, хорошо известно, что способность к реакциям электрофильного замещения у галогенбензолов падает с увеличением атомного номера галогена<sup>/6/</sup>. До одновалентного



Зависимость выхода астатбензола от продолжительности нагревания при температуре 190°C и концентрации хлорной кислоты 0,15 N.

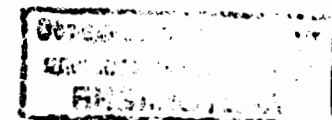


Таблица 1

Зависимость выхода аstatбензола от концентрации кислоты и присутствия окислителя /условия: температура - 190°C, время - 30 мин./+/ - присутствует окислитель; /-/- - отсутствует окислитель.

Кислота	Концентрация кислоты (N)	Выход C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> At (%)	Наличие окислителя IO <sup>-3</sup> M K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Бидистиллят	-	11,0±1,0	-
H <sub>2</sub> S O <sub>4</sub>	0,010	45,1±2,5	-
	0,025	70,8±3,8	-
	0,045	77,5±2,1	+
	0,065	79,0±1,9	-
	0,100	88,3±1,5	-
	0,100	88,5±1,3	+
	0,150	89,1±2,1	-
	0,500	89,3±2,0	-
	HClO <sub>4</sub>	0,010	42,3±2,7
0,025		64,7±3,6	-
0,050		78,3±1,9	-
0,050		77,4±2,7	+
0,070		85,6±2,1	+
0,100		88,1±1,5	-
0,150		90,1±1,1	-
3,660		89,1±1,4	-

Таблица 2

Выход аstatбензола в зависимости от температуры /условия: концентрация HClO<sub>4</sub> - 0,15N, время-30 мин/

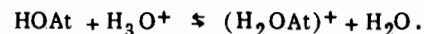
Температура(°C)	140	150	160	170	180	190
Выход C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> At(%)	28,6±2,1	46,5±2,4	64,9±2,7	85,1±1,0	88,3±1,0	89,1±1,5

состояния в аналогичных условиях, очевидно, могут окисляться и ультрамикрочастицы иода: в опытах с иодом-131 без носителя мы получали при оптимальных для аstat параметрах до 70% иодбензола. Подробно этот процесс не исследовался.

Было обнаружено, что аstat, испаренный с металлического серебра и сконденсировавшийся на охлажденном дне стеклянной ампулы, практически полностью смывался с ее стенок бензолом. Однако

при нагревании этого раствора в течение 60 минут при температуре 190°C образование аstatбензола не превышало /1,5±0,5/%. Очевидно, при растворении аstat переходит в бензол в неактивной по отношению к нему нейтральной /нулевой/ форме.

В случае поглощения паров аstat в воде аstat, вероятно все-го, стабилизируется в форме гипоастатной кислоты - HOAt, не аstatирующей бензольное ядро. Известно, что гипогалогенные кислоты легких галогенов с трудом вступают в реакции электрофильного замещения /7/. Реакция электрофильного ароматического замещения начинает идти при подкислении раствора, т.е. с появлением протонированной гипоастатной кислоты:



/1/

Таблица 3

Влияние соотношения объемов фаз на образование аstatбензола /условия: концентрация HClO<sub>4</sub> - 0,1N, температура - 190°C, время - 30 мин/

Кислота	Отношение объема водной фазы к объему бензола	Выход C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> At (%)
H <sub>2</sub> S O <sub>4</sub>	1 : 100	88,3±1,5
	3 : 100	89,7±1,9
	5 : 100	86,5±1,7
HClO <sub>4</sub>	1 : 100	89,1±1,5
	5 : 100	86,5±1,7
	50 : 100	91,1±0,4

Таблица 4

Выход продуктов замещения аstatом водорода в галогенбензолах

Галогенбензол	Выход продуктов замещения (%)	Изомерное распределение (орто+мета+пара = 100%)		
		орто	мета	пара
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> F	89,4±2,0	25,0±0,2	5,0±0,6	70,0±1,2
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	72,0±3,0	30,0±0,8	20,2±0,9	49,8±2,8
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	8,1±0,2	33,2±0,4	21,0±0,8	45,8±0,7
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> I	2,5±0,1	30,0±1,2	26,8±1,5	43,2±1,5

В предравновесной стадии астатирования происходит отрыв молекулы воды от протонированной гипоастатной кислоты с образованием наиболее реакционноспособного иона астатиния -  $\text{At}^+$ , который и замещает водород в ароматическом ядре. Подобный механизм для легких галогенов рассматривается в работах<sup>3,6/</sup>. В изучаемом нами процессе перенос ионов  $(\text{H}_2\text{OAt})^+$  из глубины кислого раствора к поверхности раздела фаз не должен быть стадией, определяющей скорость, поскольку изменение объема водной фазы не влияет на выход астатбензола /табл.3/. Вероятнее всего, этой стадией является дегидратация  $(\text{H}_2\text{OAt})^+$ . Следовательно, вся энергия активации процесса затрачивается на отрыв воды в ионе  $(\text{H}_2\text{OAt})^+$ , а остальные этапы электрофильного замещения не требуют затраты энергии<sup>3/</sup>. Величина энергии активации процесса электрофильного астатирования бензола, вычисленная по уравнению Аррениуса в интервале температур от 140 до 190 °C, равна /32+2/ ккал/моль.

Авторы выражают благодарность Ю.С.Короткину, Б.Н.Гикалу и Г.Н.Пиляеву за организацию и проведение облучений на ускорителе У-200, А.М.Акимовой и Г.Доберенц за техническую помощь при осуществлении экспериментов и оформлении работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вашарош Л., Норсеев Ю.В., Халкин В.А. ОИЯИ, P12-80-439, Дубна, 1980.
2. Ван Фу-Цзюн, и др. Радиохимия, М., 1963, 5, №3, с. 351.
3. De La Mare P.V.D., Ketley A.D., Vernon C.A. J.Chem.Soc., 1959, p. 1290.
4. Доберенц В. и др. ОИЯИ, P6-82-93, Дубна, 1982.
5. Vasaros L. et al. Radiochim.Acta, 1979, 26, p. 171.
6. Ингольд Г. Теоретические основы органической химии. "Мир", М., 1973.
7. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. "Химия", Л., 1979, с. 362.

Рукопись пост  
8 ик

Вашарош Л. и др.

P12-82-539

О вероятной природе одновалентного катиона астата, вступающего в электрофильное ароматическое замещение в гетерогенной среде в присутствии кислот

Показано, что астат, находящийся в кислом растворе, способен замещать водород в бензоле и его галогенпроизводных. Выход астатбензола достигает 90% при нагревании смеси бензол-раствор астата в хлорной или серной кислоте до 180-190° в течение 15-20 минут. Энергия активации реакции замещения - 32+ +2 ккал/моль. Предполагается, что ответственной за реакцию электрофильного замещения является протонированная гипоастатная кислота  $(\text{H}_2\text{OAt})^+$ .

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1982

Vasaros L. et al.

P12-82-539

About Possible Nature of Univalent Astatinium Cation Entering the Electrophilic Aromatic Substitution in Heterogeneous Medium in the Presence of Acids

It has been shown that for 15-20 min. of heating at 180-190°C, astatobenzene is formed with the yields of above 90% in the systems of benzene-astatine-aqueous  $\text{HClO}_4$  or  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solutions. Activation energy of the astatination process was found to be (32+2) Kcal./Mole. Protonated hypoastatous acidium cation -  $(\text{H}_2\text{OAt})^+$  formed in aqueous acidic solutions was supposed to be responsible for the electrophilic aromatic astatination reaction.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Problems, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1982

Перевод О.С.Виноградовой.