

**Объединенный
институт
ядерных
исследований
Дубна**

P6-85-625

Ю.В.Норсеев, Л.Вашарош*, Д.Д.Нян, Н.К.Хуан

ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ АСТАТА

Направлено в журнал "Радиохимия"

* Центральный институт физических исследований,
Будапешт

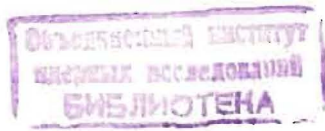
1985

В последние годы появилось большое число сообщений о синтезе новых органических соединений астата. В большинстве случаев для их получения использовались наиболее характерные для галогенов реакции электрофильного и нуклеофильного замещения. Не менее типичной реакцией является реакция присоединения галогенов по двойной связи к ненасыщенным углеводородам. Однако в синтезе астаторганических соединений она не применялась.

Кинетика и механизм реакции присоединения хлора, брома и иода к первому члену гомологического ряда олефинов — этилену изучены достаточно подробно^{/1,2/}. В определенных условиях эта реакция носит электрофильный характер. Нами было сделано предположение^{/3/}, что астат после его дистилляции в воду стабилизируется в форме гипоастатной кислоты — $AtOH$. Добавка кислоты приводит к её протонированию, т.е. превращает в активный агент, способный вступать в реакцию электрофильного астатирования^{/4/}.

Изучение продуктов взаимодействия астата с олефинами дает возможность получить дополнительные сведения о его химической форме. Естественно ожидать, что продуктом реакции присоединения астата, находящегося в гидроксилсодержащем растворителе, к такому ненасыщенному углеводороду как этилен будет этиленастатгидрин. Известно, что на реакцию присоединения галогенов к олефинам с образованием гидринов влияет кислотность среды, растворитель, наличие в гидроксилсодержащей среде конкурирующих нуклеофилов и т.д.

Настоящая работа посвящена изучению реакции присоединения астата к этилену с целью получения дополнительных сведений о химической форме одновалентного катиона астата.



Экспериментальная часть

Астат был получен путём облучения металлического висмута альфа-частицами с энергией 36 МэВ на ускорителе У-200 Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ. Выделение астата из мишени и приготовление его раствора в хлорной кислоте описано в работе^{5/}.

Этилен, этиленхлоргидрин ("Мерк", ФРГ), хлороформ, хлорная кислота и гидроксид натрия (ч.д.а.) использовались без дополнительной очистки. Насыщение растворов хлорной кислоты (гидроксида натрия или воды) этиленом проводилось при температуре 0°C. Бром- и иодэтиленгидрин были приготовлены по стандартной схеме, описанной в литературе^{6/}.

Для получения этиленастатгидрина по реакции электрофильного присоединения в ампулы объемом 0,2-0,3 мл помещали 100 мкл насыщенного этиленом 0,5 М раствора хлорной кислоты и 10 мкл такого же по кислотности раствора астата. Ампулы запаивали и выдерживали 30 минут при 0°C. Затем их вскрывали, добавляли к смеси 10 мкл насыщенного NaCl раствора и выделяли этиленастатгидрин с помощью экстракции хлороформом при 0°C. Двукратная (по 120 мкл) экстракция позволяла полностью извлечь продукт присоединения астата к этилену. Органические фазы объединяли и сохраняли при температуре 0°C. Идентификацию этиленастатгидрина проводили методом газожидкостной хроматографии при температуре 120°C. Использовали стеклянные колонки длиной 2 м и внутренним диаметром 4 мм, заполненные хромосорбом W-DMCS, содержащим (10-15)% жидкой фазы. В качестве жидкой фазы были взяты сквалан, апиезон и трикрезилфосфат. Газом-носителем служил гелий, подаваемый в колонку со скоростью 80 мл/мин.

Результаты и обсуждения

Было обнаружено, что при выбранных условиях единственным продуктом реакции присоединения астата к этилену является этиленастатгидрин. На выходе из газожидкостного хроматографа не было зарегистрировано никаких других кроме него органических форм, содержащих астат. Увеличение исходной удельной активности астата в 5-10 раз не вызвало изменения общего вида хроматограммы. С целью достоверной идентификации продукта присоединения были определены его индексы удерживания на 3 жидких фазах (табл. I). Индексы удерживания этого соединения полностью совпадают с индексами удерживания этиленастатгидрина, синтезированного путём нуклеофильного замещения хлора астатом в этиленхлоргидрине в присутствии аминов по методу, описанному в работе^{7/}.

Для оценки химического выхода этиленастатгидрина необходимо было определить устойчивость его при газохроматографическом анализе. Для этого выходящий из колонки этиленастатгидрин собирался в охлаждаемый

Таблица I. Индексы удерживания $\text{CH}_2\text{X}-\text{CH}_2\text{OH}$ (где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ и At) на различных жидких фазах при температуре $T_{\text{к}} = 120^\circ\text{C}$

X	Сквалан	Апиезон	Трикрезилфосфат
Cl	739,5 ± 1,9	657,0 ± 0,4	1047,8 ± 1,5
Br	832,9 ± 1,2	753,0 ± 0,5	1157,2 ± 9,8
I	955,1 ± 0,3	879,1 ± 0,2	1299,0 ± 3,4
At	1039,2 ± 0,2	981,3 ± 0,2	1387,6 ± 6,6

до -90°C толуол и затем повторно вводился в газожидкостный хроматограф. Путём сравнения радиоактивности повторно вводимого этиленастатгидрина до и после хроматографирования определялся процент его разложения на газохроматографической колонке. Оказалось, что при выбранных условиях анализа (20,5 ± 1,8)% этиленастатгидрина разлагается во время его прохождения через газохроматографическую колонку. Степень разложения оказалась одинаковой для любой из трех используемых жидких фаз. В то же время, находясь в хлороформе при 0°C, этиленастатгидрин сохранял свою устойчивость в течение 5 часов. (Все последующие данные приводятся в настоящей статье с учетом степени разложения этиленастатгидрина при его газохроматографическом анализе). Было установлено, что небольшое увеличение температуры ускоряет реакцию присоединения. Так, при 60°C за 5 минут выход этиленастатгидрина был почти в 2 раза выше, чем при 0°C, и равнялся (55,0 ± 4,0)%. Дальнейшее повышение температуры приводило к снижению выхода по причине термического распада продукта.

Изучение кинетики реакции при 0°C показало (рис. 1), что в первые 10 минут наблюдается резкий рост выхода, который достигает 65% за 15 - 20 минут, и далее остаётся постоянным, не меняясь со временем.

Известно, что реакция присоединения тяжёлых галогенов к ненасыщенным углеводородам является гетеролитической. Поскольку она включает электрофильную атаку по двойной связи, то присутствие кислоты должно оказывать существенное влияние на выход этиленастатгидрина. Из зависимости, представленной на рис. 2, видно, что при увеличении кислотности среды выход этиленастатгидрина резко возрастает. В районе pH от 0,3 до 3 эта зависимость носит прямолинейный характер. В этом интервале pH реакция присоединения идёт в основном с участием протонированной гипоастатной кислоты - $(\text{AtOH}_2)^+$.

С ростом pH среды характер реакции меняется. Водородных ионов становится меньше, и в реакции электрофильного присоединения превали-

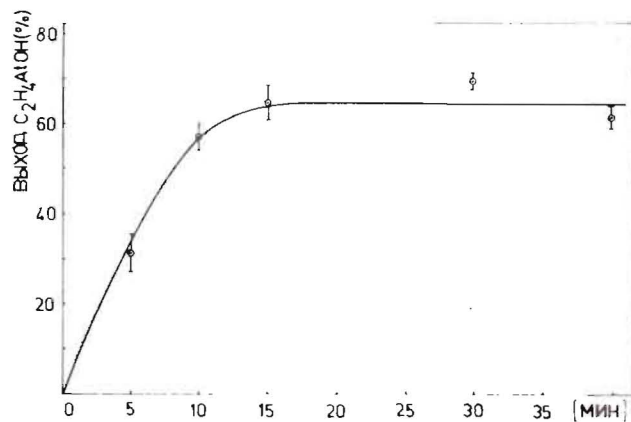


Рис. 1. Зависимость выхода этиленастатгидрина от времени реакции.

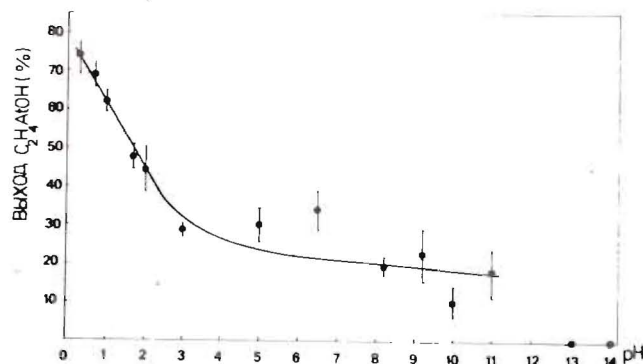


Рис. 2. Зависимость выхода этиленастатгидрина от кислотности среды.

рущее участие будет принимать менее реакционноспособный электрофильный агент – гипоастатная кислота ($AtOH$). Разрыв связи $At-OH$ будет происходить внутри промежуточного комплекса. Ввиду того, что гипоастатная кислота является слабым электрофилом и диссоциация её по основному типу затруднительна^{*)}, выход этиленастатгидрина падает при смене кислой среды на нейтральную и щелочную (отсутствие продукта при-

*) Для иода константа диссоциации IOH по основному типу равна $3 \cdot 10^{-10}$ /8/.

соединения в среде с pH , равным I3 и I4, может быть обусловлено как подавлением диссоциации $AtOH$, так и восстановлением астата до аста-тида). Подобное поведение астата наблюдалось и в реакции электрофильного ароматического замещения^{4/}. Реакция имеет заметный выход только при подкислении среды.

Реакция присоединения не идёт при замене гидроксилсодержащего растворителя-воды на хлороформ. Смытый хлороформом со стенок стеклянной ампулы астат, после его дистилляции с серебра в пустую ампулу, не взаимодействовал с этиленом при выдерживании реакционной смеси в течение 2 часов как при $0^{\circ}C$, так и при $20^{\circ}C$. Вероятно, присоединение астата в данном случае не происходит, ввиду отсутствия необходимого противоиона или же по причине нахождения астата в труднодиссоциируемом состоянии или в другой химической форме.

При введении в реакционную смесь (астат в $0,15 M HClO_4 + C_2H_4$) бихромат-иона концентрацией $10^{-7} M$ не было обнаружено продуктов присоединения астата к этилену за 1 час проведения реакции при $0^{\circ}C$. Повышение температуры, по всей видимости, способствует диссоциации комплекса и позволяет получить этиленастатгидрин с выходом до $(45 \pm 4)\%$ при температуре $100^{\circ}C$ за 1 час даже при такой высокой концентрации бихромат-иона, как $10^{-2} M$.

Присутствие в реакционной смеси хлорид-иона приводит к снижению выхода этиленастатгидрина (табл. 2).

Таблица 2. Зависимость выхода этиленастатгидрина от концентрации $NaCl$ (условия: $0,02 M HClO_4$, температура – $0^{\circ}C$, время – 30 минут)

Концентрация $NaCl$ (M)	0	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}
Выход (%)	$45,5 \pm 3,5$	$44,3 \pm 4,6$	$48,6 \pm 7,9$	$22,5 \pm 4,5$	$12,4 \pm 0,8$

Аналогичные опыты, проведенные с иодом-I3I без носителя показали подобные результаты. Вероятно, астат в кислой среде в присутствии хлорид-иона, так же как и иод^{1/}, образует труднодиссоциируемое соединение $MAICl_2$ ^{*)}, не обладающее электрофильным характером и не вступающее в реакцию присоединения.

Вызывает удивление тот факт, что при малых концентрациях хлорид-

*) Величина константы диссоциации комплекса $AtCl_2^-$ по оценке^{10/} равна $2,5 \cdot 10^5 M^{-2}$.

-иона (10^{-5} - 10^{-4}) М, когда он не оказывает влияния на выход этилен-астатгидрина, астатхлорэтан (AtH_2C-CH_2Cl) не образуется. Ионы хлора, находящиеся в окружении промежуточного комплекса, должны конкурировать с гидроксил-ионами при завершении присоединения. Однако каких-либо других продуктов присоединения, кроме этиленастатгидрина, не было обнаружено.

Таким образом, изученная реакция присоединения подтверждает высказанное ранее нами предположение, что астат, дистиллированный в воду, стабилизируется в форме гипоастатной кислоты - $AtOH$ ^{3,4/}, наличие которой позволяет осуществить реакцию присоединения астата к этилену с образованием этиленастатгидрина. Присутствие минеральной кислоты в среде ($HClO_4$ или H_2SO_4) увеличивает реакционную способность астата, поскольку переводит $AtOH$ в более активный электрофильный агент - протонированную гипоастатную кислоту $AtOH_2^+$. По всей видимости, это та форма, в которой астат существует в виде одновалентного катиона ^{10/}.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность В.А.Халкину за постоянный интерес к данной работе и ценные замечания, Ю.С.Короткину за помощь в проведении облучений на ускорителе У-200.

Литература

1. П.Де ла Мар, Р.Болтон, Электрофильное присоединение к ненасыщенным системам, "Мир", М.1968, с.94-179.
2. Шилов Е.А., Каяев Н.П., Отменникова А., ЖФХ, 1936, Т VIII, В.6, с.909-928.
3. Вашаров Л., Норсеев Ю.В., Халкин В.А., ДАН СССР, 1982, 266, №1, с.120-122.
4. Vasarov L., et.al. Radiochem. Radioanal. letters, 1982, 54, p. 239-248.
5. Doberenz V., et.al. Radiochem. Radioanal. letters, 1982, 52, №2, p.119-128.
6. Вейганд-Хильгетаг, Методы эксперимента в органической химии, "Химия", М.1968, с.125-127.
7. Vasarov L., et. al., Radiochem. Radioanal letters, 1981, 47, №5, p. 313-322.
8. Некрасов Б.В., Основы общей химии /в 2-х т./, "Химия", М.1973, Т.1, с.281.
9. Yu. V. Norseyev, V. A. Khalkin, J. Inorg. nucl. chem, 1968, 30, p. 3239-3243.
10. Ван Фу-цзэн, Норсеев Ю.В., Халкин В.А., Чао Тао-нань, Радиохимия, 1963, 5, №3, с.351-355.

Рукопись поступила в издательский отдел
16 августа 1985 года.

Вниманию организаций и лиц, заинтересованных в получении публикаций Объединенного института ядерных исследований

Принимается подписка на препринты и сообщения Объединенного института ядерных исследований.

Установлена следующая стоимость подписки на 12 месяцев на издания ОИЯИ, включая пересылку, по отдельным тематическим категориям:

ИНДЕКС	ТЕМАТИКА	Цена подписки на год
1.	Экспериментальная физика высоких энергий	10 р. 80 коп.
2.	Теоретическая физика высоких энергий	17 р. 80 коп.
3.	Экспериментальная нейтронная физика	4 р. 80 коп.
4.	Теоретическая физика низких энергий	8 р. 80 коп.
5.	Математика	4 р. 80 коп.
6.	Ядерная спектроскопия и радиохимия	4 р. 80 коп.
7.	Физика тяжелых ионов	2 р. 85 коп.
8.	Криогеника	2 р. 85 коп.
9.	Ускорители	7 р. 80 коп.
10.	Автоматизация обработки экспериментальных данных	7 р. 80 коп.
11.	Вычислительная математика и техника	6 р. 80 коп.
12.	Химия	1 р. 70 коп.
13.	Техника физического эксперимента	8 р. 80 коп.
14.	Исследования твердых тел и жидкостей ядерными методами	1 р. 70 коп.
15.	Экспериментальная физика ядерных реакций при низких энергиях	1 р. 50 коп.
16.	Дозиметрия и физика защиты	1 р. 90 коп.
17.	Теория конденсированного состояния	6 р. 80 коп.
18.	Использование результатов и методов фундаментальных физических исследований в смежных областях науки и техники	2 р. 35 коп.
19.	Биофизика	1 р. 20 коп.

Подписка может быть оформлена с любого месяца текущего года.

По всем вопросам оформления подписки следует обращаться в издательский отдел ОИЯИ по адресу: 101000 Москва, Главпочтамт, п/я 79.

В Объединенном институте ядерных исследований начал выходить сборник "Краткие сообщения ОИЯИ". В нем будут помещаться статьи, содержащие оригинальные научные, научно-технические, методические и прикладные результаты, требующие срочной публикации. Будучи частью "Сообщений ОИЯИ", статьи, вошедшие в сборник, имеют, как и другие издания ОИЯИ, статус официальных публикаций.

Сборник "Краткие сообщения ОИЯИ" будет выходить регулярно.

The Joint Institute for Nuclear Research begins publishing a collection of papers entitled *JINR Rapid Communications* which is a section of the JINR Communications and is intended for the accelerated publication of important results on the following subjects:

Physics of elementary particles and atomic nuclei.
Theoretical physics.
Experimental techniques and methods.
Accelerators.
Cryogenics.
Computing mathematics and methods.
Solid state physics. Liquids.
Theory of condensed matter.
Applied researches.

Being a part of the JINR Communications, the articles of new collection like all other publications of the Joint Institute for Nuclear Research have the status of official publications.

JINR Rapid Communications will be issued regularly.



Норсеев Ю.В. и др.
Электрофильное присоединение астата

P6-85-625

Впервые показано, что астат способен вступать в реакцию присоединения к ненасыщенным углеводородам. Получено новое соединение астата - этиленастатгидрин и найдены индексы его удерживания на сквалане, апиэзоне и трикрезилфосфате. Изучено влияние различных факторов на реакцию образования этиленастатгидрина. На основании полученных результатов делается вывод о том, что одновалентный катион астата в кислой среде представляет собой протонированную гипоастатную кислоту.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1985

Перевод О.С.Виноградовой

Norseev Yu.V. et al.
Electrophilic Addition of Astatine

P6-85-625

It has been proved for the first time that the addition reaction is possible between astatine and unsaturated hydrocarbons. A new astatine compound has been produced - ethyleneastathydrin. Indices of its retaining on squalan, apieson and tricresylphosphate have been found. Influence of various factors on production of ethyleneastathydrin has been studied. The data obtained allow a conclusion that the monovalent astatine cation in the acid medium is protonated hypoastatine acid.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1985