



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

98-160

P6-98-160

Ю.В.Норсеев, В.А.Халкин

ОТКРЫТИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ
НОВЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
И ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ АСТАТА

(Доклад, прочитанный 12 марта 1998 г.
на Московском семинаре по радиохимии,
посвященный присуждению авторам президиумом Академии наук
России премии имени В.Г.Хлопина за 1998 г.)

Направлено в журнал «Радиохимия»

1998

Цикл работ "Открытие и исследование свойств новых неорганических и органических соединений астата" основан на материалах, опубликованных за период с начала шестидесятых и до середины девяностых годов.

У астата нет стабильных изотопов. Наиболее долгоживущий его изотоп имеет период полураспада чуть более восьми часов. Благодаря высокой удельной активности ($\sim 10^6$ Ки/г) количество астата в одном опыте не превышало $1 \cdot 10^{-10}$ г.

Из-за коротких периодов полураспада изотопов элемента, каждому эксперименту с астатом должно предшествовать облучение на ускорителе с последующим проведением отделения объекта исследований от материала мишени, очистки его от других радионуклидов и концентрирования элемента.

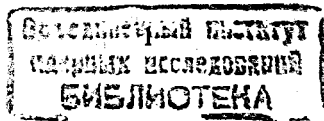
Нами впервые было показано, что облучение тория протонами с энергией 680 МэВ (~ 3 мкА) на внутреннем пучке синхроциклотрона ЛЯП ОИЯИ дает в ядерных реакциях глубокого расщепления суммарный выход* наиболее долгоживущих изотопов астата (At-209, At-210, At-211 с периодами полураспада 5,5; 8,3; 7,2 часа соответственно) одного порядка величины, как и при облучении металлического висмута альфа-частицами (36 МэВ, 15 мкА) на изохронном циклотроне У-200 ЛЯР ОИЯИ.

Для выделения и очистки астата из облученных мишеней тория и висмута нами был разработан ряд методик. Но наиболее оригинальными, легко выполнимыми за биологической защитой и позволяющими быстро получать препараты астата (примерно за 2 часа), по нашему мнению, являются газотермохроматографические методы очистки с адсорбцией астата из газовой фазы металлическим серебром**. Такое окончание очистки в обоих случаях давало возможность проводить концентрирование элемента одним и тем же приемом как в случае облученного тория, так и в случае облученного висмута: перегонкой астата с сорбента в водные растворы заданного состава, осуществляемого в стеклянной ампуле, помещенной в трубчатую печь, имеющую температурный градиент от 500 до 20 °С [1, 2] .

В области неорганической химии астата главным нашим достижением следует считать открытие в водных растворах устойчивого, однозарядного катиона астата [3-5]. Это открытие явилось результатом целенаправленного поиска. Общеизвестна тенденция систематического увеличения электроположительных свойств при переходе в группе галогенов от более легкого эле-

*В.А.Халкин, Докторская диссертация. — ОИЯИ-ГЕОХИ, Дубна-Москва, 1973.

**Ю.В.Норсеев, Исследование свойств новых органических соединений астата. — Дис. доктора хим. наук. — ОИЯИ-ЛГУ, Дубна-Ленинград, 1983.



мента к более тяжелому. Проявлением такой тенденции, в частности, является первый потенциал ионизации атома астата равный 9,5 эВ, что на 1 эВ меньше, чем у йода.

Следовательно, логично было предположить, что наиболее четко металлические свойства могут проявляться у последнего — пятого галогена. Это, в частности, означает, что астат может легче, чем йод, приобретать положительный заряд и существовать в водных растворах в форме устойчивого катиона.

Первые же эксперименты подтвердили правильность этой гипотезы [3]. Астат в растворах азотной кислоты, содержащей бихромат-ион в U-образной трубке, мигрировал к катоду и обратимо сорбировался на катионите с сильнокислотными функциональными группами. Зависимость коэффициентов распределения от концентрации кислоты показала, что мы имеем дело с однозарядным астатсодержащим положительным ионом.

Экспериментальная проверка распределения катиона астата между монофункциональным сульфокатионитом и другими сильными кислотами: HClO_4 , H_2SO_4 и HCl [6], подтвердила существование однозарядного катиона астата в хлорной и серной кислотах. В соляной кислоте положительный ион астата образует двухлигандный комплекс с полной константой устойчивости $\beta_2 \approx 2,5 \cdot 10^5$. Более слабые комплексы образует катион астата с нитрат-, сульфат- и бихромат-анионами с константами устойчивости 1,35; 5,2 и 22 соответственно. Одновалентный катион астата очень хорошо соосаждается и адсорбируется из сильнокислых ($[\text{HNO}_3] > 1\text{M}$) растворов с труднорастворимыми осадками бихромата одновалентного таллия $\text{Tl}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [4]. Такая же картина наблюдается и в случае малорастворимых иодатов серебра и бария в присутствии избытка иодат-иона [4].

Одновалентный катион астата обратимо сорбируется на готовых осадках цезиевых, рубидиевых и аммониевых солей фосфорновольфрамовой кислоты ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) [4]. Адсорбция выше на нормальных солях, чем на кислых. Она слабо зависит от концентрации азотной кислоты в растворе (до $\leq 5\text{M}$), но весьма сильно — от температуры. Температурная зависимость коэффициента распределения одновалентного катиона астата имеет вид $K_d = ae^{-bT}$. При температуре 15°C коэффициент распределения равен 420 ± 60 . Высказана гипотеза, качественно объясняющая экспериментальные факты о том, что астатсодержащий катион, в силу своего необычного строения, может локализоваться на поверхностных участках кристаллов солей фосфорновольфрамовой кислоты только с насыщенной структурой [4].

Экспериментально установлено новое свойство астата - спонтанная адсорбируемость одновалентного катиона астата на металлической платине,

покрытой окисной пленкой, из растворов азотной кислоты ($\geq 1\text{M}$), содержащих бихромат-ион [7]. (Микроколичества иода-131 в этих условиях на платине не адсорбируются). Повышение температуры положительно сказывается на процессе адсорбции катиона астата. Его адсорбция прямо пропорциональна поверхности платиновой пластинки и времени контакта, но обратно пропорциональна объему и кислотности раствора. Присутствие ионов Ti^+ , Hg_2^{2+} , BiO^+ и Cl^- отрицательно сказывается на процессе адсорбции.

Мы считаем, что открытый нами однозарядный катион астата подобно гипотетическому катиону иода $[\text{I}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$, описанному в работах*, представляет собой аквакомплекс одновалентного астата или протонированную астатноватистую кислоту — $[\text{At}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$.

Исходя из идеи протонированной астатноватистой кислоты, можно было ожидать, что средняя подвижность астатсодержащего катиона в водных растворах в электрическом поле должна падать по мере роста pH. Это нашло экспериментальное подтверждение в работе [5] на специально созданной для этой цели электромиграционной установке.

Рассчитанная по экспериментальным данным константа депротонирования (K_{dp}) $[\text{At}(\text{OH}_2)]^+ \rightleftharpoons \text{AtOH} + \text{H}^+$ была равна $(7,6 \pm 3) \cdot 10^{-5}$, а абсолютная подвижность катиона астата $U^\circ = (+3,80 \pm 0,05) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

Нами было показано, что однозарядный катион астата так же, как и ионы многих металлов, образует комплексы с этилендиаминтетрауксусной, нитрилтриуксусной и диэтилентриаминпентауксусной кислотами [8,9,34].

Вся совокупность выше изложенных экспериментальных фактов позволяет нам утверждать, что в кислых растворах ($\text{pH} < 5$) в присутствии таких сильных окислителей, как бихромат- и персульфат-ион, астат существует в виде однозарядного катиона. Наиболее вероятная форма этого иона — протонированная астатноватистая кислота $[\text{At}(\text{OH}_2)]^+$.

К новым и, несомненно, важным результатам в неорганической химии астата следует отнести и первый успешный синтез соединения семивалентного астата [10]. Высшее окисленное состояние астата было получено действием дифторида ксенона на астатид-ион в щелочном растворе. Достоверность полученной формы астата была доказана методом электрофореза и сокристаллизацией с метапериодами калия и цезия. Постоянство величины коэффициента сокристаллизации при изменении веса твердой фазы в 3–4 раза указывает на изоморфное вхождение окисленной формы астата

*R.P.Bell, E.Gells. J.Chem.Soc., 1951, p.2734.

К.П.Мищенко, Н.Е.Флис. Журн. прикл. химии, 1957, 30, с.665.

в кристаллы периодата калия и цезия, как это и должно быть для иона пера-стата.

В Дубне успешно реализовано новое направление в химии пятого галогена — *органическая химия астата*.

До наших первых работ по получению астатбензола как промежуточного продукта в схеме синтеза органических соединений многовалентного астата изучение органических соединений астата не проводилось. Пионерской работой в этом направлении были наши исследования по получению элементоорганических соединений многовалентного астата — RAtCl_2 , R_2AtCl и RAtO_2 (где $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ или пара- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) [11].

Идентификация элементоорганических соединений астата осуществлялась методами хроматографии на бумаге и тонкослойной хроматографии. Результаты анализа этих соединений хорошо согласуются с данными, полученными при анализе аналогичных соединений иода. Это дает основание сделать вывод, что астат, как и иод, образует органические производные, в которых он существует в окисленных состояниях +3 и +5. Для получения органических соединений моновалентного астата нами был разработан метод межгалогенного обмена — брома или иода на астат [12–20]. Этот метод явился универсальным при синтезе многочисленных алифатических и ароматических соединений астата, в том числе таких термически малоустойчивых соединений, как изомеры астатнитробензола и астаталлила [16,21].

Нами был разработан новый метод синтеза астатароматических соединений, основанный на реакции электрофильного замещения водорода астатом в бензоле и его производных [22–25]. Найдены условия перевода астата в электрофильный агент. Показано, что процессы ароматического астатирования подчиняются общим закономерностям электрофильного замещения водорода одновалентными катионами галогенов. Ответственной за реакцию электрофильного замещения является протонированная астатноватистая кислота $(\text{AtOH}_2)^+$ [24,25]. Это получило подтверждение при изучении продуктов реакции электрофильного присоединения астата к олефинам [24].

Предложен и развит новый методический подход к изучению органической химии астата. В его основу положены процессы, происходящие с астатом, образующимся из радона путем захвата орбитального электрона [26–29]. Определены соединения, образующиеся при взаимодействии "горячего" астата с предельными и алициклическими углеводородами, спиртами, а также с бензолом и его производными $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ (где $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CH}_3, \text{NH}_2$ и NO_2) [12,13,16,26–29].

Разработанные методы синтеза позволили впервые получить астатароматические соединения предельного ряда с разветвленной цепью (с числом

углеродных атомов от 3 до 5) и ароматические производные астата: астатбензол, орто-, мета-, параизомеры астатфторбензола, астатхлорбензола, астаттолуола, астатнитробензола, астаттрифторметилбензола, астатбензойной кислоты; а также — астаттирозин, этиленастатгидрин, астаталлил [12–14,16,19–21,23–29].

Благодаря созданию нами специального газожидкостного хроматографа, дающего возможность идентифицировать, анализировать и изучать физико-химические свойства летучих соединений радиоэлементов, мы смогли изучить газохроматографическое поведение полученных нами легко переводимых в газовую фазу астатароматических соединений. Кроме прямого применения газожидкостной хроматографии как аналитического метода, мы использовали ее для определения физико-химических свойств синтезированных нами соединений астата [12,13,16,19,21,24,30–32]. Были определены индексы удерживания ароматических соединений астата и идентичных соединений других галогенов на различных по полярности неподвижных жидких фазах [32]. Используя метод сравнительного расчета, который позволяет связать газохроматографические индексы удерживания изучаемых соединений с рядом их физико-химических свойств, мы провели экстраполяционную оценку теплоты испарения, температуры кипения, молекулярной рефракции, дипольного момента ряда ароматических соединений астата, а также — рефракции связи углерод—астат, межатомного расстояния C—At в астатароматике [32].

В результате изучения кинетики термического разложения невесомых количеств органических соединений астата мы экспериментально определили величину энергии разрыва химической связи ($D_{\text{C—At}}$) углерод—астат в астатбензоле, в его производных и в насыщенных углеводородах [30,31]. Для этого была сделана установка, позволяющая проводить изучение кинетики термического разложения невесомых количеств органических соединений. Мы нашли, что энергия разрыва химической связи в астатбензоле составляет 188 ± 21 кДж/моль ($44,9 \pm 5,1$ ккал/моль) [30]. Присутствие заместителей не сказывается на прочности связи углерод—астат в ароматических соединениях астата [31]. Это заключение имеет большое практическое значение при синтезе сложных биомолекул, в которых астат непосредственно связывается с ароматическим ядром. Можно ожидать, что в нормальных условиях такие соединения будут устойчивыми. В алифатических соединениях $D_{\text{C—At}}$ по нашим измерениям значительно ниже. Так, в *n*-пропиластатиде она равна $161,5 \pm 10,5$ кДж/моль ($38,6 \pm 2,3$ ккал/моль), а в изо-пропиластатиде — $151,9 \pm 9,6$ кДж/моль ($36,3 \pm 2,3$ ккал/моль) [30].

В последние годы наблюдается повышенный интерес к астату в связи с его возможностью использования в ядерной медицине и биологии. По своим ядерным свойствам изотоп астата-211 может оказаться перспективным нуклидом для создания радиофармацевтических препаратов. Это чистый аль-

19. L.Vasaros, Yu.V.Norseyevev, D.D.Nhan, V.A.Khalkin. Astatotri-fluoromethylbenzene isomers. Radiochem. Radioanal. Letters, 1983, 59, N5-6, p.347-354.
20. З.Сюч, Ю.В.Норсеев, Д.Д.Кьонг, Л.Вашарош. Изомеры аstatбензойной кислоты. Радиохимия, 1991, 33, N1, с.64-70. Препринт ОИЯИ, P12-89-617, Дубна, 1989.
21. Ю.В.Норсеев, Л.Вашарош, З.Сюч. Астаталлил. Радиохимия, 1988, 30, N2, с.182-185.
22. Л.Вашарош, Ю.В.Норсеев, В.А.Халкин. Электрофильное замещение водорода астатом в бензоле и его производных. Докл. АН СССР, 1982, 266, N1, с.120-122.
23. Yu.V.Norseyevev, D.D.Nhan, V.A.Khalkin, N.Q.Huan, L.Vasaros. The preparation of astatine labelled tyrosine using an electrophilic reaction. J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters, 1985, 94, N3, p.185-190.
24. Ю.В.Норсеев, Л.Вашарош, Д.Д.Нян, Н.К.Хуан. Электрофильное присоединение астата. Радиохимия, 1987, 29, N4, с.474-477.
25. L.Vasaros, Yu.V.Norseyevev, D.D.Nhan, V.A.Khalkin. About possible nature of univalent astatinium cation entering the electrophilic aromatic substitution in heterogeneous medium in the presence of acids. Radioanal. Letters, 1982, 54, N4, p.239-248.
26. В.Д.Нефедов, М.А.Торопова, Ю.В.Норсеев, В.А.Халкин, В.И.Кузин. Реакции с бензолом ^{125}I и ^{211}At , возникающих при К-захвате из благородных газов. Радиохимия, 1970, 12, N1, с.194-195.
27. В.И.Кузин, В.Д.Нефедов, Ю.В.Норсеев, М.А.Торопова, Э.С.Филатов, В.А.Халкин. Изучение химических форм астата-211, возникающих при процессах электронного захвата из Rn-211 в жидких углеводородах. Химия высоких энергий, 1972, 6, N2, с.181-183.
28. K.Berei, L.Vasaros, Yu.V.Norseyevev, V.A.Khalkin. Replacement reactions of (EC)-produced ^{211}At in some aromatic systems. Radiochem. Radioanal. Letters, 1976, 26, N3, 177-184.
29. L.Vasaros, Yu.V.Norseyevev, G.-J.Majer, K.Berei, V.A.Khalkin. Replacement reactions of EC-produced astatine-211 in benzene and halobenzenes. Radiochimica Acta, 1979, 26, N3/4, p.171-176.
30. Л.Вашарош, Ю.В.Норсеев, В.А.Халкин. Определение энергии разрыва химической связи углерод—астат. ДАН СССР, 1982, 263, N1, с.119-123.
31. L.Vasaros, Yu.V.Norseyevev, D.D.Nhan, V.A.Khalkin. Determination of the dissociation energy of the C-At bond in substituted astatobenzenes. J. Radioanal. Nucl.Chem., Letters, 1984, 87, N1, p.31-39.
32. Ю.В.Норсеев. Газохроматографическое определение физико-химических свойств соединений астата. Радиохимия, 1995, т.37, вып.3, с.243-252.

33. Н.Л.Шмакова, Ю.В.Норсеев, А.А.Вайнсон, З.Сюч, Т.А.Фадеева, Т.Е.Фоменкова, В.А.Халкин, Е.П.Череватенко. Действие альфа-излучения астата-211 на клетки асцитного рака Эрлиха. Экспериментальная онкология, 1990, т.12, N3, с.58-61.
34. S.Milesz, Yu.V.Norseev, Z.Szucs, L.Vasaros. Characterization of DTPA complexes and conjugated antibodies of astatine. J. Radioanal. Nucl.Chem., Letters, 1989, 137, N5, p.365-372.
35. Ш.Милес, Ю.В.Норсеев, З.Сюч, Л.Вашарош. Получение меченых астатом моноклональных антител. Радиохимия, 1995, т. 37, вып. 3, с.253-257.

Рукопись поступила в издательский отдел
8 июня 1998 года.