

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА



12 - 9473

SIU404665

А.Колачковски, В.А.Халкин

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕЖГАЛОГЕННОГО ОБМЕНА  
ДЛЯ ПРЕПАРАТИВНОГО ПОЛУЧЕНИЯ  
АСТАТБЕНЗОЛА И ЙОДБЕНЗОЛА

B13

1976

## Ранг публикаций Объединенного института ядерных исследований

Препринты и сообщения Объединенного института ядерных исследований /ОИЯИ/ являются самостоятельными публикациями. Они издаются в соответствии со ст. 4 Устава ОИЯИ. Отличие препринтов от сообщений заключается в том, что текст препринта будет впоследствии воспроизведен в каком-либо научном журнале или аperiodическом сборнике.

## Индексация

Препринты, сообщения и депонированные публикации ОИЯИ имеют единую нарастающую порядковую нумерацию, составляющую последние 4 цифры индекса.

Первый знак индекса - буквенный - может быть представлен в 3 вариантах:

“Р” - издание на русском языке;

“Е” - издание на английском языке;

“Д” - работа публикуется на русском и английском языках.

Цифра, следующая за буквенным обозначением, определяет тематическую категорию данной публикации. Перечень тематических категорий изданий ОИЯИ периодически рассылается их получателям.

Индексы, описанные выше, проставляются в правом верхнем углу на обложке и титульном листе каждого издания.

## Ссылки

В библиографических ссылках на препринты и сообщения ОИЯИ мы рекомендуем указывать: инициалы и фамилию автора, далее - сокращенное наименование института-издателя, индекс, место и год издания.

Пример библиографической ссылки:

*И.Н.Иванов. ОИЯИ, Р2-4985, Дубна, 1971.*

12 - 9473

А.Колачковски, В.А.Халкин

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕЖГАЛОГЕННОГО ОБМЕНА  
ДЛЯ ПРЕПАРАТИВНОГО ПОЛУЧЕНИЯ  
АСТАТБЕНЗОЛА И ЙОДБЕНЗОЛА**

Направлено в журнал "Radioanal. and Radiochem.  
Letters"

## *Введение*

Получение йодбензола, меченого радиоактивными изотопами йода, а также аstatбензола - довольно сложная и длительная процедура. Она осуществляется либо обычными методами органического синтеза с использованием исходного радиоактивного препарата галогена /1-3/ либо на основе межгалогенного обмена с йодониевыми солями и последующим разложением промежуточных соединений /3,4/.

Исследования изотопного обмена в системах:  $\text{Na}^{131}\text{J} - \text{JPh}$  - органический растворитель /5,6/ и  $^{131}\text{J}_2 - \text{JPh}$  - органический растворитель /7/ показали, что этот путь малоприменим для препаративных целей. Меченый йодбензол, с выходом около 90%, был получен только при радиационно-химическом индуцировании реакции изотопного обмена между  $\text{JPh}$  и растворенного в нем  $^{131}\text{J}_2$  гамма-лучами  $^{60}\text{Co}$  /8/.

Простой способ введения радиоактивного галогена в молекулу йодбензола был предложен Самсоном /3/. Он производил обмен в заполненной кизельгуром газохроматографической колонке при температуре 130-200°C между парами йодбензола и сорбированными на кизельгуре  $^{131}\text{J}^-$  или  $\text{At}^-$ . Последующее разделение смеси паров галогенорганики позволяло получать меченый йодбензол с высокой удельной радиоактивностью, либо  $\text{AtPh}$  без примеси стабильных галогенов. По мнению автора, найденные им условия межгалогенного обмена применимы для процесса радиоактивной метки лишь относительно низкокипящих галогенорганических соединений. Однако,

исходя из чисто формальной аналогии, можно предположить, что межгалогенный обмен должен идти и при замене газовой фазы конденсированной жидкой фазой. И, следовательно, таким путем радиоактивные атомы галоидов можно вводить в молекулы выкипающих органических веществ.

Так как возможность такой реакции не следует из существующих модельных представлений о взаимодействии галогенидов с фенильным кольцом<sup>/9/</sup>, предположение о межгалогенном обмене между твердой и жидкой фазами мы экспериментально проверили на примере систем:  $\text{Na}^{131}\text{J} - \text{Br Ph}$  и  $\text{Na At} - \text{Br Ph}$ .

### Экспериментальная часть

Бромбензол квалификации "Химически чистый" дистиллировали /фракция  $155 \pm 0,5^\circ\text{C}$ / и хранили над порошком металлического серебра, *n*-декан квалификации "Химически чистый" дополнительной очистке не подвергался.

Астат получен в реакциях расщепления тория протонами с энергией 680 МэВ. Очистка и концентрирование элемента проведены методом теллурических колонок<sup>/10/</sup>. Астат в щелочном (1М NaOH) растворе, по результатам электрофореза на бумаге, был только в форме астатид-иона.  $\text{Na}^{131}\text{J}$  без носителя в буферном стабилизирующем растворе ( $2,5 \cdot 10^{-3}\text{M Na}_2\text{CO}_3 - 2 \cdot 10^{-2}\text{M Na HCO}_3 - 1 \cdot 10^{-2}\text{M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) был приготовлен в лаборатории OPIDI - Варшава. Для получения щелочного раствора  $^{131}\text{J}$  сорбировали из солянокислого раствора на теллурической колонке, из которой его элюировали 0,1 М NaOH. В полученном препарате  $^{131}\text{J}$  был в форме йодида.

Радиохимическая чистота астата и  $^{131}\text{J}$  контролировалась по спектрам  $\gamma$ -излучения препаратов этих радиоактивных нуклидов.

Для исследования реакции межгалогенного обмена щелочные растворы астата и йода /0,2 мл/ высушивали в стеклянных пробирках при пониженном давлении / $10^{-15}$  Тор/, добавляли по 2 мл Br Ph, закрывали пробирки

обратными холодильниками, помещали в нагретую до  $160^{\circ}\text{C}$  масляную баню и выдерживали там заданное время. Далее отбирали бромбензол, а следы его отгоняли из пробирок при пониженном давлении. Сухие щелочные остатки растворяли в 2 мл воды. По активностям органических и водных фаз определяли извлечение галогенидов в бромбензол. Относительные количества в бромбензольном растворе  $^{131}\text{JPh}$  и  $\text{AtPh}$ , которые образовались в результате реакций межгалогенного обмена, оценивали по результатам анализа методом бумажной хроматографии с промежуточной зоной мелкодисперсного металлического серебра и *n*-деканом в качестве элюента<sup>/11/</sup>. Измерение относительных активностей препаратов радиоактивных нуклидов проводилось сцинтилляционными счетчиками.

### *Результаты и обсуждение*

Скорости переходов йода и астата в системах: твердый раствор галогенида в  $\text{NaOH} - \text{BrPh}$  при температуре кипения органической фазы зависели от продолжительности процесса и количества щелочи /рис. 1/. Последнее, по-видимому, обусловлено толщиной слоя  $\text{NaOH}$ , который образуется на стенках пробирки после упаривания водного щелочного раствора. Очевидно, чем выше концентрация  $\text{NaOH}$  в исходных растворах, тем толще слой, и поэтому процессы извлечения из них ультрамикроколичеств галогенидов бромбензолом протекают медленнее и менее полно. При прочих равных условиях йодид переходил в органическую фазу быстрее и лучше, чем астатид. Возможно, это связано с более медленной диффузией в твердой фазе астатид-иона, размеры которого по имеющимся экстраполяционным оценкам, существенно больше, чем йодид иона.

Хроматографический анализ на бумаге показал, что в бромбензольных растворах и йод и астат находились, как минимум, в трех химических формах. Формы  $\text{J-I}$  и  $\text{At-I}$  двигались вместе с фронтом элюента /рис. 3/; существенно меньше йода и астата оставалось на месте старта /формы  $\text{J-III}$  и  $\text{At-III}$  /и сорбировалось серебром

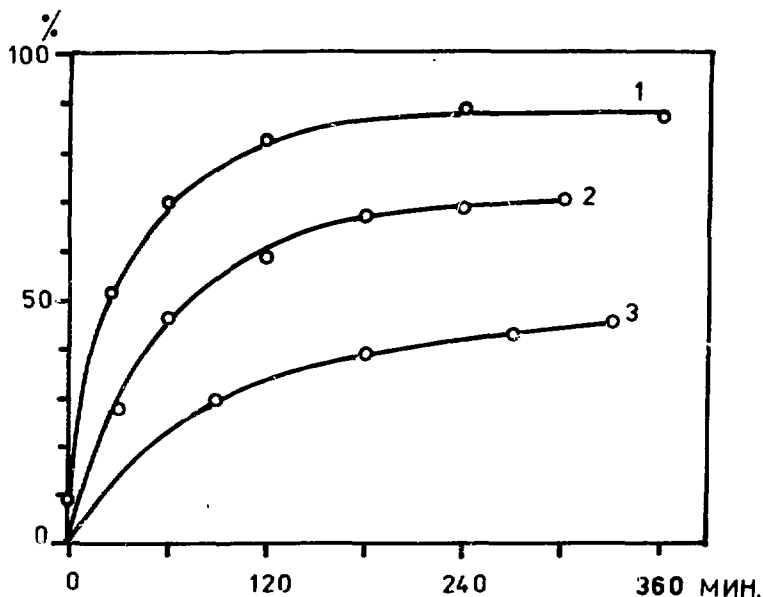


Рис. 1. Извлечение  $^{131}\text{J}$  и At в системе  $\text{NaAt} (^{131}\text{J}) - \text{NaOH} - \text{BrPh}$  в зависимости от продолжительности процесса,  $155^\circ\text{C}$ , 2 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ . . 1 -  $^{131}\text{J}$ ; 0,4 мг NaOH, 2 - At; 0,4 мг NaOH, 3 - At; 4 мг NaOH.

/формы J-II и At-II /. Относительные количества форм J-I и At-I резко нарастают в первые полчаса после начала процесса /рис. 2/. Они, в отличие от остальных форм, практически не вымывались из бромбензола разбавленными растворами щелочей /рис. 3б, г/. Формы J-I и At-I идентифицированы нами как йод- и астатбензол. Правильность идентификации была подтверждена результатами газохроматографического анализа бромбензольного раствора формы J-I. Эта форма количественно прошла через газохроматографическую колонку за время, соответствующее времени удержания йодбензола.

Формы J-II, At-II и J-III, At-III могли быть нейтральными галогенами или интергалогенными комплексами, галогенидами и продуктами галонирования бумаги. Несомненно, что их более достоверная идентификация

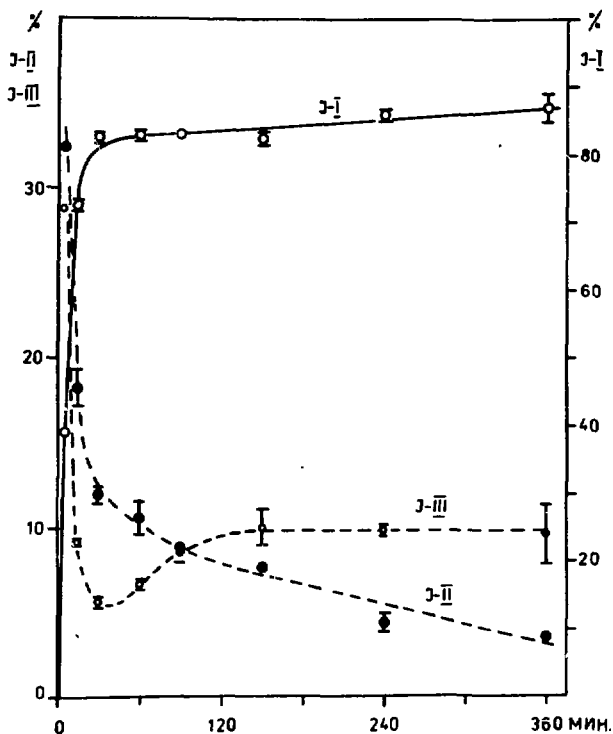


Рис. 2. Относительное содержание форм  $^{131}\text{J}$ , найденных методом бумажной хроматографии [11] в бромбензоле, в зависимости от продолжительности контакта фаз в системе  $\text{Na}^{131}\text{J}$  - 0,4 мг  $\text{NaOH}$  - 2 мл  $\text{BrPh}$ ,  $155^\circ\text{C}$ .

представляет определенный интерес, но на данном этапе работы мы не смогли провести необходимые исследования в этом направлении.

Приведенные выше результаты можно рассматривать как экспериментальное подтверждение нашего предположения об эффективности метода получения  $^{131}\text{JPh}$  и  $\text{AtPh}$ , основанного на реакциях межгалогенного обмена. Высокие выходы реакций образования меченых радиоактивными нуклидами галогенбензолов, от 50 до 60% для  $\text{AtPh}$  и 70-80% для  $^{131}\text{JPh}$  стабильно повторялись



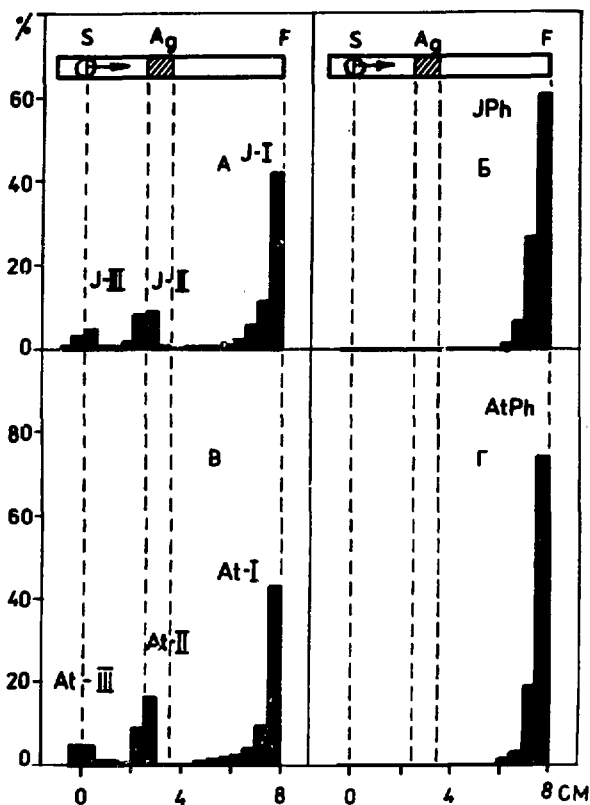
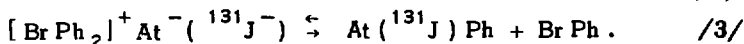
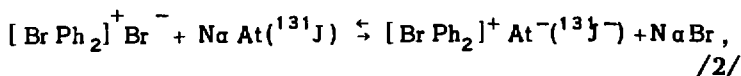


Рис. 3. Результаты хроматографического анализа форм йода и астага в бромбензоле: А:  $\text{Na}^{131}\text{I}-\text{NaOH}-\text{BrPh}$ , В:  $\text{NaAt}-\text{NaOH}-\text{BrPh}$  0,4 мг  $\text{NaOH}$ , 2 мл  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ , 155 С, 15 мин. Формы  $^{131}\text{I}$  /Б/ и астага /Г/, сохранившиеся после трехкратной промывки бромбензольных растворов 0,5 М  $\text{NaOH}$ . S - стартовая точка; Ag - серебряное пятно; F - фронт растворителя. Хроматографическая бумага "медленная", типа ЗММ, плотностью 18,5 мг/см, элюент - н-декан.

всегда, когда в качестве исходных препаратов использовали щелочные препараты галогенидов. Если же условия менялись, например,  $At(0)$  или  $^{131}J(0)$  экстрагировали из водных растворов бромбензолом, затем промытый и высушенный экстракт в течение 2-3 час нагревали до  $155^{\circ}C$ , то лишь незначительная часть, от 2 до 10% радионуклидов обменивалась с бромом, а результаты опытов практически не воспроизводились.

С формальной точки зрения можно рассматривать межгалогенный обмен  $At$  или  $^{131}J$ , первоначально фиксированных в форме галогенидов в твердом слое  $NaOH$ , с  $BrPh$ , как нуклеофильное замещение в бромониевых солях. При таком подходе для описания процесса можно было бы использовать модельную схему, которая приведена в работе /7/ для объяснения изотопного обмена в системе  $J_2 - JPh$ . Применительно к нашим условиям эта схема должна выглядеть следующим образом:



Но имеющиеся в нашем распоряжении экспериментальные данные, к сожалению, не позволяют принять эту модель как единственно возможную, и тем самым исключить другие, вероятные в выбранных нами условиях пути реакций межгалогенного обмена. Однако, независимо от вопроса о механизме процесса, уже сейчас очевидно, что существует надежный и быстрый способ получения  $AtPh$  и  $^{131}JPh$ , растворенных в бромбензоле, откуда их легко выделить газовой хроматографией. Он очень удобен применительно к астату, который методом теллуровых колонок выделяется в 1M растворе  $NaOH$  высокой удельной объемной активности. Совершенно очевидно, что способ не ограничен только галогидбензолами. Он должен быть эффективным и по отношению к другим, более сложным соединениям, в которых потребуются заменить связанный с фенильным радикалом бром- или йодрадиоактивными нуклидами тяжелых галогенов. В этой связи можно

привести в качестве примера методику получения орто-йодгипурата натрия /И.Г./, меченого  $^{123}\text{J}/^{12}\text{I}$ . Для ввода радиоактивной методики использовалась реакция изотопного обмена в системе 200 мг ИГ - 20 мг  $\text{NaOH}$  - 10-20 мкг  $\text{NaJ}(^{123}\text{J})$  при 180°C. Обмен проходил на 90% в течение первой минуты после расплавления исходного соединения.

### Выводы

Межгалогенный обмен в системах  $\text{NaOH} - \text{NaAt}(^{131}\text{I}) - \text{BrPh}$  при температуре 155°C позволяет получать  $\text{AtPh}$  и  $^{131}\text{IPh}$  с выходами 50-60% и 70-80% соответственно.

Авторы благодарят А.Ф.Новгородова и Ю.В.Норсеева за помощь при выполнении исследования и ценные критические замечания при обсуждении результатов.

### Литература

1. J.A.Jensen, G.W.Pearce. *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 2436 /1952/.
2. J.D.Roberts, J.K.Sanford, E.L.J.Sixma, H.Cerfontain. *R. Zagt. J. Am. Chem. Soc.*, 76, 4525 /1954/.
3. G.Samson, A.H.W.Aten, Jr., *Radiochim. Acta*, 13, 220 /1970/.
4. В.Д.Нефедов, Ю.В.Норсеев, Х.Савлевич, Н.Н.Синопова, М.А.Торопова, В.А.Халкин. *ДАН СССР*, 144, 806 /1962/.
5. A.M.Kristjansson, C.A.Winkler. *Can. J. Chem.*, 29, 154 /1951/.
6. S.May, M.Sarrafa, A.Vobaure, P.Dandel. *Compt. Rend.*, 233, 744 /1951/.
7. S.Levine, R.M.Noyes. *J. Am. Chem. Soc.*, 30, 2401 /1958/.
8. H.Elias. *Radiochim. Acta*, 6, 107 /1966/.
9. К.К.Ингольд. Теоретические основы органической химии. "Мир", Москва, 1973.
10. М.Бочварова, До Ким Тюнз, И.Дудова, Ю.В.Норсеев, В.А.Халкин. *Радиохимия*, 14, /6/, 858 /1972/.
11. А.Колачковски, В.А.Халкин. *ОИЯИ*, 12-9474, Дубна, 1976.
12. M.L.Thakvi, B.M.Chouser, R.F.Hudson. *Int. J. Appl. Rad. Isotopes*, 26, 319 /1975/.

Рукопись поступила в издательский отдел  
21 января 1976 года.

# Нет ли пробелов в Вашей библиотеке?

Вы можете получить по почте перечисленные ниже книги, если они не были заказаны ранее.

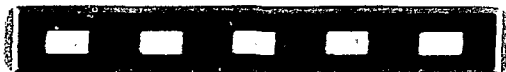
16-4888	Дозиметрия излучений и физика защиты ускорителей заряженных частиц. Дубна, 1969	250 стр.	2 р. 64 к.
Д10-6142	Труды Международного симпозиума по вопросам автоматизации обработки данных с пузырьковых и искровых камер. Дубна, 1971.	564 стр.	6 р. 14 к.
Д13-6210	Труды VI Международного симпозиума по ядерной электронике. Варшава, 1971.	372 стр.	3 р. 67 к.
Д1-6349	Труды IV Международной конференции по физике высоких энергий и структуре ядра. Дубна, 1971.	670 стр.	6 р. 95 к.
P2-6762	Р.М.Мурадян. Автомодельность в инклюзивных реакциях. Лекция, прочитанная на Школе молодых ученых по физике высоких энергий. Сухуми, 1972.	111 стр.	1 р. 10 к.
Д-684С	Материалы II Международного симпозиума по физике высоких энергий и элементарных частиц. Штрбске Плесо, ЧССР, 1972.	398 стр.	3 р. 96 к.
13-7154	Пропорциональные камеры. Дубна, 1973.	173 стр.	2 р. 20 к.
Д2-7161	Нелокальные, нелинейные и неренормируемые теории поля. Алушта, 1973.	280 стр.	2 р. 75 к.
Д1,2-7411	Глубокоупругие и множественные процессы. Дубна, 1973.	507 стр.	5 р. 66 к.
Д13-7616	Труды VII Международного симпозиума по ядерной электронике. Будапешт, 1973.	372 стр.	3 р. 65 к.
P1,2-7642	Труды Международной школы молодых ученых по физике высоких энергий. Гомель, 1973.	623 стр.	7 р. 15 к.
Д10-7707	Совещание по программированию и математическим методам решения физических задач. Дубна, 1973.	564 стр.	5 р. 57 к.
Д1,2-7781	Труды III Международного симпозиума по физике высоких энергий и элементарных частиц. Сивая, 1973.	478 стр.	4 р. 78 к.

Д1,2-8405	Труды IV Международного симпозиума по физике высоких энергий и элементарных частиц. Варна, 1974.	376 стр	2 р. 05 к.
Д3-7991	Труды II Международной школы по нейтронной физике. Алушта, 1974.	552 стр.	2 р. 50 к.
Д10,11-8450	Труды Международной школы по вопросам использования ЭВМ в ядерных исследованиях. Ташкент, 1974.	465 стр.	2 р. 46 к.
Р1,2-8529	Труды Международной школы-семинара молодых ученых. Актуальные проблемы физики элементарных частиц. Сочи, 1974.	582 стр.	2 р. 60 к.
Д6-8846	XIV совещание по ядерной спектроскопии и теории ядра. Дубна, 1975.	180 стр.	1 р. 90 к.
Д13-9164	Международное совещание по методике проволочных камер. Дубна, 1975.	344 стр.	4 р. 20 к.
Д1,2-9224	IV Международный семинар по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1975.	307 стр.	3 р. 60 к.
Д13-9287	Труды VIII Международного симпозиума по ядерной электронике. Дубна, 1975	469 стр.	5 р. 00 к.
Д1,2-9342	Труды V Международного симпозиума по физике высоких энергий и элементарных частиц. Варшава, 1975.	339 стр.	5 р. 00 к.

Заказы на упомянутые книги могут быть направлены по адресу:  
 101000 Москва, Главпочтамт, п/я 79,  
 издательский отдел Объединенного института ядерных исследований.

Редколлегия журнала "Физика элементарных частиц и атомного ядра" извещает о выходе в свет очередного выпуска /в.1, том 7, 1976 г./.

Подписка на журнал осуществляется через "Союзлечать", индекс 71016. Подписаться можно в любое время на любой из выпусков журнала.



## Условия обмена

Препринты и сообщения ОИЯИ рассылаются бесплатно, на основе взаимного обмена, университетам, институтам, лабораториям, библиотекам и научным группам более 50 стран.

Помимо регулярной рассылки в порядке обмена, издательский отдел ежегодно выполняет около 4000 отдельных запросов на высылку препринтов и сообщений ОИЯИ. В таких запросах следует обязательно указывать индекс запрашиваемого издания.

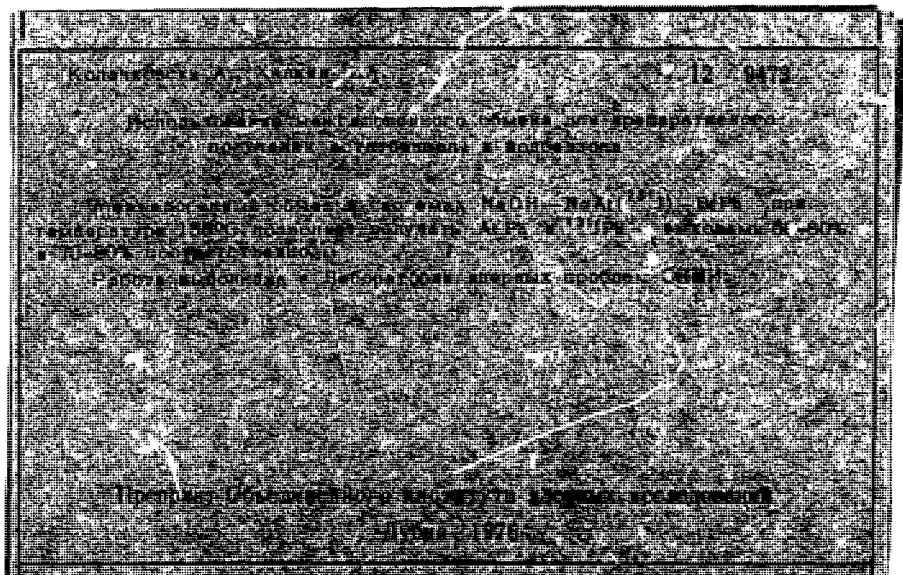
## Адреса

Письма по всем вопросам обмена публикациями, а также запросы на отдельные издания следует направлять по адресу:

*101000 Москва,  
Главный почтамт, п/я 79,  
Издательский отдел  
Объединенного института  
ядерных исследований.*

Адрес для посылки всех публикаций в порядке обмена, а также для бесплатной подписки на научные журналы:

*101000 Москва,  
Главный почтамт, п/я 79.  
Научно-техническая библиотека  
Объединенного института  
ядерных исследований.*



Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований.  
Заказ 20974. Тираж 230. Уч.-изд. листов 0,53.  
Редактор Б.Б. Колесова. Подписано к печати 16.2.76 г.

Корректор Т.Е. Жильцова