

SUR LE MARQUAGE DU DIPHÉNYL-MERCURE PAR ^{203}Hg :
ÉTUDE PAR CHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER DU SYSTÈME
 $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ - $^{203}\text{HgCl}_2$

M. ADLOFF-BACHER ET J. P. ADLOFF

*Centre de Recherches Nucléaires, Département de Chimie Nucléaire,
Strasbourg-Cronenbourg (France)*

(Reçu le 9 juillet 1963)

INTRODUCTION

La synthèse chimique de molécules marquées par des atomes radioactifs peut parfois être évitée grâce à des réactions d'échange isotopique. C'est ainsi, par exemple, que des hydrocarbures aromatiques ont été marqués par le tritium par échange isotopique avec de l'eau tritiée. Cette technique ne semble pas encore avoir été utilisée pour le marquage de composés organométalliques par des atomes radioactifs du métal. Pourtant, dans certaines conditions, il est possible d'obtenir par cette méthode des produits marqués avec un excellent rendement, c'est le cas en particulier des composés organomercuriques.

Les réactions d'échange isotopique du mercure entre des composés organomercuriques, leurs sels et des composés minéraux du mercure ont fait l'objet de plusieurs travaux. GROSS ET PINAJIAN¹, les premiers, ont étudié l'échange du mercure entre l'acétate de phényl-mercure et l'acétate mercurique marqué par ^{203}Hg . Ces auteurs auraient observé un échange très rapide dans l'acide acétique glacial, l'eau, l'éthanol à 50 % et le benzène; l'échange du mercure entre le chlorure de phényl-mercure et le chlorure mercurique serait plus lent. Ces résultats ont été réfutés par BELMONDI ET ANSALONI², puis par ANSALONI, BELMONDI ET CROATTO³. Selon ces deux groupes d'auteurs, c'est la technique de séparation par l'eau des composés organiques et minéraux du mercure, utilisée par GROSS ET PINAJIAN¹, qui induit un échange extrêmement rapide du mercure.

REUTOV et ses collaborateurs ont étudié systématiquement les réactions d'échange isotopique du mercure en chimie organométallique⁴⁻⁸ en employant généralement des techniques de séparation chimiques courantes, bien que les avantages de la chromatographie sur papier eussent été soulignés par REUTOV ET SOKOLOV⁹: simplicité, gain de temps appréciable, possibilité de travailler avec de petites quantités de produits marqués. La chromatographie sur papier a été utilisée pour l'étude cinétique de l'échange du mercure entre des dérivés du bromure de benzyl-mercure et le bromure mercurique⁹.

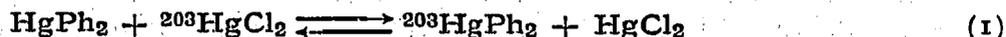
Nous nous sommes proposés d'étudier par chromatographie sur papier les conditions du marquage du diphényl-mercure $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (en abrégé HgPh_2) par le mercure radioactif ^{203}Hg ($T = 46$ jours; β 0.21 MeV, γ 0.279 MeV) en présence de $^{203}\text{HgCl}_2$.

La séparation de composés organomercuriques par chromatographie sur papier a été réalisée la première fois par KANAZAWA *et al.*¹⁰ qui ont utilisé comme solvant du butanol saturé avec une solution d'ammoniaque *N*. Avec cet éluant le R_F du chlorure de phényl-mercure C_6H_5HgCl (ou $PhHgCl$) est égal à 0.40. Dans le travail déjà cité⁹ le bromure mercurique ($R_F = 0$) est séparé des organomercuriques ($R_F = 1$) par un mélange octane-benzène (3:2) et un papier imprégné d'une solution à 10 % d'éthylène glycol dans l'acétone.

BRODERSEN ET SCHLENKER¹¹ ont utilisé un mélange de tétrahydrofurane, butanol et ammoniaque *N* (15:35:20) pour séparer les bromures de phényl-mercure et de *p*-méthoxyphényl-mercure, ainsi que des halogénures d'alcoyl-mercure dont les premiers termes ont également été séparés par chromatographie en phase gazeuse. Selon BARTLETT ET CURTIS¹², le meilleur solvant est un mélange de butanol-éthanol-ammoniaque (8:1:3) avec lequel le R_F du chlorure de phényl-mercure est 0.39 tandis que les sels minéraux du mercure restent fixés au point dépôt. Nous avons employé ce dernier solvant qui avait déjà été utilisé avec succès pour l'analyse des produits de décomposition radiolytique du diphényl-mercure¹³.

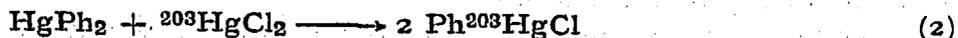
ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE DU SYSTÈME $HgPh_2$ - $^{203}HgCl_2$

En milieu homogène non aqueux, le diphényl-mercure est rapidement marqué par ^{203}Hg si le système contient du chlorure mercurique radioactif $^{203}HgCl_2$. C'est ainsi qu'à partir d'une solution dans le mélange alcool-benzène (1:1) de $HgPh_2$ $2 \cdot 10^{-2} M$ et $HgCl_2$ $2.5 \cdot 10^{-4} M$ il est possible de recueillir au bout de quelques minutes, à la température de 40°, un composé dont le point de fusion de 122° est caractéristique de $HgPh_2$, est qui entraîne 96 % de l'activité totale, chiffre proche de la valeur théorique à l'équilibre d'un échange isotopique apparent selon la réaction:



Un résultat identique est obtenu à partir d'une solution de $HgPh_2$ et $Hg(NO_3)_2$ marqué.

Cependant, pour un mélange équimoléculaire de $HgPh_2$ et $HgCl_2$ on observe la formation d'un nouveau composé également marqué, le chlorure de phényl-mercure (point de fusion 251°):



Une réaction d'échange isotopique du type (1) avec substitution directe des atomes de mercure nécessitant des ruptures de liaison entre le mercure et les radicaux phényles est peu probable, et la réaction (2) doit être une étape décisive dans le marquage de $HgPh_2$. Cette hypothèse a été vérifiée par l'analyse chromatographique du mélange $HgPh_2$ - $^{203}HgCl_2$ pour plusieurs concentrations initiales en $HgCl_2$ lorsque la réaction de marquage est achevée, c'est-à-dire après 45 min de contact à 40°.

A cet effet, on dépose une goutte de la solution de $HgPh_2 + HgCl_2$ dans le mélange alcool-benzène, sur une bande de papier Whatman No. 1 (20 cm \times 2.7 cm) et effectue une chromatographie ascendante, à la température de 25°, avec le solvant butanol-éthanol-ammoniaque (8:1:3). Le front de l'éluant se déplace de 15 cm en 6 h

environ. Après séchage, la bande de papier est découpée cm par cm et l'activité des divers échantillons est déterminée à l'aide d'un cristal-puits NaI (Tl). Les valeurs moyennes des R_F sont: HgCl_2 0.04; HgPh_2 1.0; PhHgCl 0.39.

Les radiochromatogrammes de la Fig. 1 montrent nettement la formation de chlorure de phényl-mercure marqué quel que soit le rapport des concentrations de

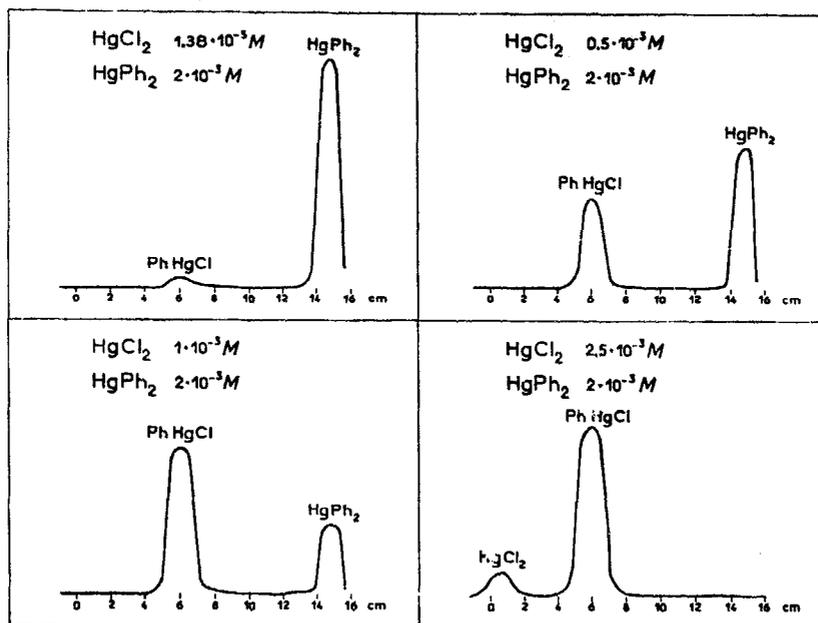
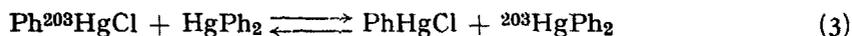


Fig. 1. Radiochromatogrammes de solutions de HgPh_2 - $^{203}\text{HgCl}_2$.

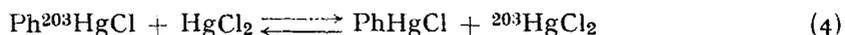
HgPh_2 et HgCl_2 . Pour toutes les expériences la concentration initiale de HgPh_2 est $2 \cdot 10^{-3} M$, celle du chlorure mercurique varie entre $1.4 \cdot 10^{-5} M$ et $2.5 \cdot 10^{-3} M$.

La réaction (2) constitue la première étape du marquage de HgPh_2 ; elle est suivie de la réaction d'échange isotopique:



Le partage de ^{203}Hg entre HgPh_2 et PhHgCl déduit des courbes de la Fig. 1 est en bon accord avec les valeurs théoriques que l'on calcule pour l'équilibre de la réaction d'échange (3) succédant à la réaction (2) (Tableau I).

Lorsque le chlorure mercurique est en excès par rapport au diphenyl-mercure (HgCl_2 $2.5 \cdot 10^{-3} M$) on observe sur le chromatogramme un pic de $R_F = 0.04$ attribué à $^{203}\text{HgCl}_2$. Cet excès de réactif a pour conséquence une nouvelle réaction d'échange isotopique:



dont le mécanisme a été étudié par ANSALONI *et al.*³: dans le benzène saturé d'eau la durée de demi-échange, à 40° et pour des concentrations $0.3 \cdot 10^{-2} M$ est de 45 min; l'énergie d'activation de la réaction est de 3.5 ± 0.3 kcal/mole. Le calcul du partage

TABLEAU I

PARTAGE DE ^{203}Hg ENTRE LES COMPOSÉS ORGANOMERCURIQUES À L'ÉQUILIBRE
 Concentration initiale en HgPh_2 $2 \cdot 10^{-3} M$. Les chiffres entre parenthèses représentent les valeurs
 expérimentales. Durée de la réaction 45 min; température 40° .

Concentration initiale en HgCl_2	% de ^{203}Hg	
	HgPh_2	PhHgCl
$1.4 \cdot 10^{-5} M$	98.7 (93.5)	1.3 (6.5)
$0.5 \cdot 10^{-3} M$	60 (57)	40 (40.9)
$1 \cdot 10^{-3} M$	33.3 (33.7)	66.7 (65)
$2.5 \cdot 10^{-3} M$	— (0)	— (85.6)

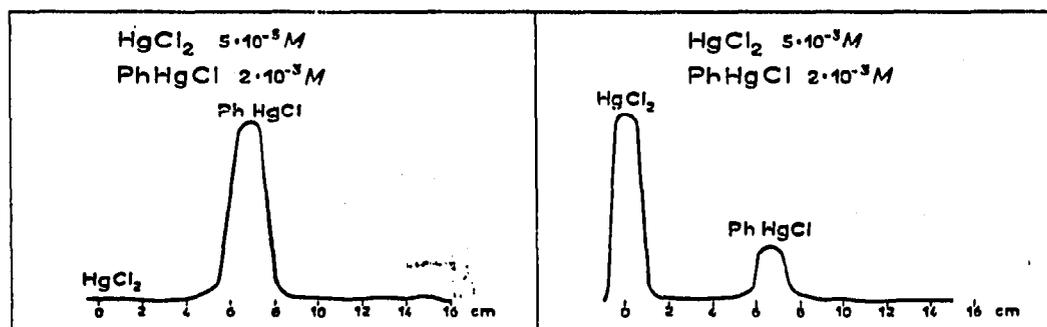
TABLEAU I BIS

Concentration initiale en HgPh_2 $2 \cdot 10^{-3} M$. Les chiffres entre parenthèses représentent les valeurs
 expérimentales. Durée de la réaction 45 min; température 40° .

Concentration initiale en $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	% de ^{203}Hg	
	HgPh_3	PhHgNO_3
$0.5 \cdot 10^{-3} M$	60 (53)	40 (43.1)
$1 \cdot 10^{-3} M$	33.4 (33.4)	66.6 (54.6)
$2.5 \cdot 10^{-3} M$	— (0)	— (74.5)

de ^{203}Hg pour la concentration initiale HgCl_2 $2.5 \cdot 10^{-3} M$ donne les chiffres suivants: PhHgCl 88.9 %; HgCl_2 11.1 % en très bon accord avec les valeurs expérimentales (85.6 % et 11.1 % respectivement) ce qui confirme la réalité de la réaction (4). L'étude similaire du système HgPh_2 - $^{203}\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ dans le mélange acétone-benzène (1:1) a donné les résultats du Tableau I bis.

Une étude du système $^{203}\text{HgCl}_2$ - PhHgCl effectuée dans les conditions expérimentales déjà décrites a permis d'établir des chromatogrammes analogues à ceux représentés sur la Fig. 2. Le partage à l'équilibre de ^{203}Hg a été déterminé pour différen-

Fig. 2. Radiochromatogramme de solutions de PhHgCl - $^{203}\text{HgCl}_2$.

tes concentrations de HgCl_2 et PhHgCl dans le mélange alcool-benzène. Ces résultats sont reproduits dans le Tableau II tandis que le Tableau II bis correspond au système PhHgNO_3 - $^{203}\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ dans le mélange acétone-benzène.

TABLEAU II

PARTAGE DE ^{203}Hg ENTRE LES FORMES ORGANIQUE ET MINÉRALE DU MERCURE, À L'ÉQUILIBRE
Concentration en PhHgCl $2 \cdot 10^{-3} M$. Les chiffres entre parenthèses représentent les valeurs expérimentales. Durée de la réaction 45 min; température 40° .

Concentration en HgCl_2	% de ^{203}Hg	
	HgCl_2	PhHgCl
$1.40 \cdot 10^{-5} M$	0.7 (1.2)	99.3 (95.4)
$1 \cdot 10^{-3} M$	33.3 (25.5)	66.7 (71.1)
$2.5 \cdot 10^{-3} M$	55.6 (51)	44 (46.6)
$0.5 \cdot 10^{-2} M$	71.4 (67.6)	28.6 (30.6)

TABLEAU II BIS

Concentration en $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ $5 \cdot 10^{-3} M$. Les chiffres entre parenthèses représentent les valeurs expérimentales. Durée de la réaction 45 min; température 40° .

Concentration en PhHgNO_3	% de ^{203}Hg	
	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	PhHgNO_3
$3 \cdot 10^{-3} M$	55.1 (47.7)	44.9 (47.7)
$3.5 \cdot 10^{-3} M$	49 (44.2)	51 (51.7)
$4 \cdot 10^{-3} M$	43.5 (43)	56.5 (50.1)
$4.5 \cdot 10^{-3} M$	39 (37)	61 (59.1)

Ces expériences confirment le mécanisme proposé par d'autres auteurs et montrent l'apport de la chromatographie sur papier à l'élucidation du mécanisme de réactions d'échanges isotopiques.

REMERCIEMENT

Nour remercions Madame G. PAULUS pour l'aide technique qu'elle nous a apportée au cours de ce travail.

RÉSUMÉ

L'analyse par chromatographie sur papier de solutions de $^{203}\text{HgCl}_2$ et $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ dans le mélange alcool-benzène a permis de mettre en évidence la formation intermédiaire de $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$ radioactif dans le mécanisme du marquage du diphenyl-mercure par ^{203}Hg .

SUMMARY

The labelling of diphenylmercury by exchange with $^{203}\text{HgCl}_2$ has been studied by paper chromatography using the solvent system alcohol-benzene. Labelled phenylmercuric chloride is an intermediate species in the reaction.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ J. M. CROSS ET J. J. PINAJIAN, *J. Am. Pharm. Assoc.*, 40 (1951) 95.
- ² G. BELMONDI ET A. ANSALONI, *Ric. Sci.*, 26 (1956) 3067.
- ³ A. ANSALONI, G. BELMONDI ET U. CROATTO, *Ric. Sci.*, 26 (1956) 3315.
- ⁴ O. A. REUTOV ET G. M. OSTAPCHUK, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 117 (1957) 826.
- ⁵ O. A. REUTOV ET JAN-TSE, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 117 (1957) 1003.
- ⁶ O. A. REUTOV, T. P. KARPOV ET E. V. UGLOVA, *Tetrahedron Letters*, 19 (1960) 6.
- ⁷ O. A. REUTOV, T. A. SMOLINA ET B. A. KALIIVIN, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 139 (1961) 389.
- ⁸ O. A. REUTOV, T. A. SMOLINA ET HU HUNG-WENG, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, (1959) 559.
- ⁹ O. A. REUTOV ET V. I. SOKOLOV, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 136 (1961) 366.
- ¹⁰ J. KANAZAWA, M. AYA ET R. SATO, *J. Agr. Chem. Soc. Japan*, 31 (1957) 872; voir également, *J. Chromatog.*, 2 (1959) D1.
- ¹¹ K. BRODERSEN ET U. SCHLENKER, *Z. Anal. Chem.*, 182 (1961) 421.
- ¹² J. N. BARTLETT ET G. W. CURTIS, *Anal. Chem.*, 34 (1962) 80.
- ¹³ C. HEITZ ET J. P. ADLOFF, *Compt. Rend.*, 256 (1963) 416.

J. Chromatog., 13 (1964) 497-502