

ÉTUDE D'UNE RÉACTION D'ÉCHANGE ISOTOPIQUE DE L'IODE PAR RADIOCHROMATOGRAPHIE GAZEUSE*

R. MACHIROUX

Laboratoire de Chimie Analytique, Université de Liège (Belgique)

(Reçu le 9 septembre 1965)

INTRODUCTION

L'échange isotopique d'iode entre les iodures d'alkyle, l'iode moléculaire et l'ion I^- a permis de mettre en évidence trois types principaux de mécanismes de réaction (Tableau I).

TABLEAU I

MÉCANISMES D'ÉCHANGE D'IODE

Type de réaction	Nature du mécanisme	Equation cinétique	$\Delta h/\Delta e$	Influence de la lumière	Influence de la structure ^a	Réf.
RI-I ₂	Formation du complexe RI ₃ :					
	(a) avec échange intramoléculaire	$R = k[RI][I_2]$	> 0	—	+	(1) (2) (3)
	(b) avec échange intermoléculaire	$R = k[RI][I_2]^2$	> 0	nulle	+	(3)
	Réaction par radicaux libres	$R = k[RI][I_2]^{1/2}$	> 0	accélération	+	(4)
RI-I ⁻	Réaction ion-dipole					(5) (6)
	$I^* \cdots R-I \rightarrow$ $I^*-R \cdots I^-$	$R = k[RI][NaI]$	< 0	—	—	(7) (8)

^a + = accélération par allongement ou ramification de la chaîne carbonée; — = ralentissement par allongement ou ramification de la chaîne carbonée.

Nous nous sommes posé la question de savoir si deux iodures d'alkyle, dissous dans un solvant, étaient susceptibles d'échanger leur atome d'iode et par quel type de mécanisme ce processus pouvait avoir lieu. Il est apparu que la chromatographie en phase gazeuse constituait la technique la plus adéquate pour apporter une réponse à ces questions.

* L'appareillage utilisé au cours de ce travail a fait l'objet d'une publication distincte dans l'*Ind. Chim. Belge* (sous presse).

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

Réactifs et solvants

Les réactifs commerciaux (CH_3I et $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, p.a.) ont subi le cycle de purification suivant :

- (a) lavage au Na_2CO_3 dilué ;
- (b) lavage à l'eau distillée jusqu'à neutralité ;
- (c) desiccation sur Na_2SO_4 sec ;
- (d) fractionnement par distillation.

Les produits purifiés ont été conservés à l'abri de la lumière et de l'humidité. Juste avant la préparation des solutions, ils ont subi un transfert sous vide, en présence de charbon actif, à la température de N_2 liquide.

La pureté des iodures d'alkyle a été vérifiée par spectrophotométrie dans le visible (traces d'iode libre $< 3 \cdot 10^{-3}$ m %) et par chromatographie gazeuse ($\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ dans $\text{CH}_3\text{I} < 0.01$ %).

Les solvants ont été soigneusement distillés et déshydratés par les moyens courants (CaO , Mg , P_2O_5). Leur teneur en eau a été déterminée par la méthode de Karl Fisher ($\text{C}_{\text{H}_2\text{O}} < 10^{-3}$ % en poids).

Choix de l'isotope et marquage de $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$

Parmi les isotopes radioactifs de l'iode, notre choix s'est porté sur ^{125}I , émetteur γ de 0.035 MeV d'énergie et de 57 jours de période. A côté de la faible énergie de son rayonnement, cet isotope présente l'avantage de posséder une période assez longue pour permettre de négliger la correction de décroissance.

Le marquage de l'iodure d'éthyle a été réalisé par synthèse directe (alcoololyse de PI_3^*). L'iodure d'éthyle marqué a subi le même cycle de purification que les réactifs inactifs. Sa pureté a été contrôlée uniquement par chromatographie en phase gazeuse.

Conditions de séparation

Pour la séparation des iodures d'alkyle, la littérature⁹⁻¹¹ préconise l'emploi de phases liquides de faible polarité (esters, Octoil S, etc.). Ces liquides stationnaires donnent cependant lieu à des séparations incomplètes lorsque, à côté des iodures d'alkyle, on tente de séparer des solvants polaires (alcools, acétonitrile, acétone, etc.). Dans pareils cas, force nous a été de préparer des colonnes polaires pour retarder sélectivement les corps à moment dipolaire élevé. Ceci ne va pas sans affecter les pics des iodures d'une légère traînée, insuffisante cependant pour altérer les mesures quantitatives. La Fig. 1 montre les pics inactifs et radioactifs des iodures de méthyle et d'éthyle obtenus dans les conditions suivantes :

(a) Conditions de séparation

Temp. : 58°

Colonne: 2 m, 20 % en poids de Carbowax 1500, Fire-Brick 60-80 m/in.

Gaz porteur: He, 28.5 ml/min NTP

Détecteur à ionisation: HT = 300 V

Electromètre: $V_{\text{ch}} = 4.5$ V

Att. $\times 200$

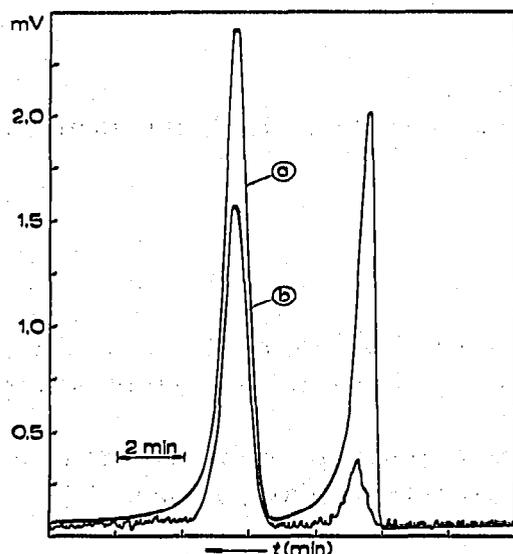


Fig. 1. Chromatogrammes inactif (a) et radioactif (b) d'une solution alcoolique de CH_3I et $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$.

(b) Conditions de mesure radiométrique

Photomultiplicateur: HT = 1160 V

Ratemeter: gamme 300 c.p.s.

c^{te} de temps 5 sec

Le pic du solvant (alcool éthylique), fortement retardé ne figure pas sur l'enregistrement.

Expériences d'échange

Les réactifs et solvants destinés à la préparation des solutions ont subi le cycle de purification immédiatement avant l'emploi.

Les concentrations ont été déterminées par pesée. Les solutions ont ensuite été réparties entre une douzaine d'ampoules en Pyrex par fractions de 0.2 ml environ. Les ampoules ont été scellées sous vide après un cycle de dégazage destiné à éliminer les gaz dissous. Les ampoules ont été conservées à l'abri de la lumière dans un mélange acétone-carboglace. Elles ont alors été introduites séparément, pour des laps de temps connus, dans un thermostat à l'huile, à $92.4 \pm 0.05^\circ$. A leur sortie du thermostat les ampoules ont été plongées rapidement dans l'azote liquide pour arrêter la réaction. Après ouverture, les solutions ont été conservées dans le mélange réfrigérant, à l'abri de la lumière.

Chaque échantillon a été mesuré en double exemplaire, nous avons respectivement mesuré, au planimètre, les surfaces des pics inactifs et radioactifs correspondants. Pour mémoire, rappelons que l'activité spécifique a été mesurée, à une constante près, par le rapport des surfaces du pic inactif et radioactif correspondant.

Traitement des données expérimentales

La connaissance des activités spécifiques à l'origine (AS_0), au temps t (AS) et à l'équilibre (AS_∞) permet de calculer la fraction échangée F .

$$F = \frac{(AS) - (AS_0)}{(AS_\infty) - (AS_0)}$$

Les valeurs de F associées aux valeurs de t et des concentrations conduisent à la valeur de R , vitesse d'échange, pour un couple déterminé de concentrations A et B (CH_3I et $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$).

$$R = -\frac{1}{t} \frac{[A][B]}{[A] + [B]} \ln(1 - F)$$

En fait, nous avons calculé R en mesurant la pente des droites $-\ln(1 - F) = f(t)$.

Les vitesses d'échange obtenues pour des concentrations variables nous fourniront la relation qui unit ces grandeurs (ordre de la réaction). De la formule:

$$R = k[A]^m[B]^n$$

il sera possible de tirer la valeur de k (constante de vitesse) dans différents milieux (variation de ϵ). L'ensemble de ces données nous permettra de tirer des conclusions quant à la nature du mécanisme de la réaction d'échange.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Échange dans le *p*-dioxane

Il ne nous a pas été possible d'observer d'échange isotopique dans ce milieu.

L'étude de la réaction dans le *p*-dioxane met en évidence les faits suivants:

- (a) après 183 min de réaction, la fraction échangée est inférieure à 2 %;
- (b) si on laisse évoluer le système pendant 16 h, la solution se colore fortement en brun (iode moléculaire);
- (c) après ce temps de réaction, aucune activité n'est plus détectable dans les iodures et on assiste à une diminution de la surface des pics inactifs pour un volume injecté constant.

Ces expériences d'orientation mettent en évidence deux faits principaux:

- (a) dans un solvant de basse constante diélectrique ($\epsilon = 2.070$ à 92.4°), la réaction d'échange est extrêmement lente, pour ne pas dire nulle;
- (b) les iodures subissent une décomposition chimique.

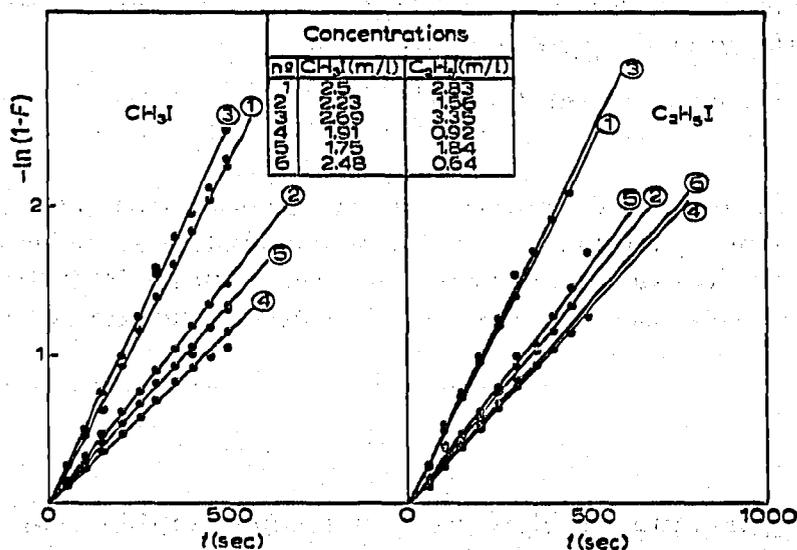


Fig. 2. Courbes d'échange $-\ln(1 - F) = f(t)$. Solvant: $\text{C}_2\text{H}_6\text{OH}$. Température: 92.4° .

TABLEAU II
VITESSE D'ÉCHANGE

No.	$[CH_3I]$ (m/l)	$[C_2H_5I]$ (m/l)	$R \times 10^3$ (m.l ⁻¹ .sec ⁻¹)	$R/[CH_3I] \times 10^3$ (sec ⁻¹)	$R/[C_2H_5I] \times 10^3$ (sec ⁻¹)
1	2.50	2.83	6.06-6.42	2.43-2.57	2.14-2.27
2	2.23	1.56	2.68	1.20	1.72
3	2.69	3.35	7.49	2.78	2.23
4	1.91	0.92	1.44-1.61	0.76-0.85	1.57-1.75
5	1.75	1.84	2.78	1.59	1.61
6	2.48	0.64	1.36	0.55	2.13

Échange dans C_2H_5OH

Dans ce milieu, nous avons pu observer une réaction d'échange typique. Dans la Fig. 2, nous avons rassemblé les courbes $-\ln(1 - F) = f(t)$ obtenues à concentrations variables. Dans le Tableau II, nous avons rassemblé les valeurs de R , calculées à partir de ces courbes et les valeurs de $R/[CH_3I]$ et $R/[C_2H_5I]$. Ces dernières ont été portées respectivement en fonction de C_2H_5I et de CH_3I .

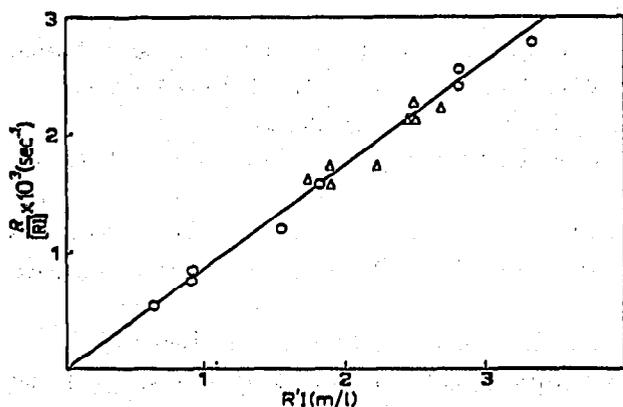


Fig. 3. Graphique $R/[RI] = f(R'I)$. (O) $RI \equiv CH_3I$; $R'I \equiv C_2H_5I$; (Δ) $RI \equiv C_2H_5I$; $R'I \equiv CH_3I$.

La Fig. 3 montre que les valeurs de $R/[RI]$ ($RI = CH_3I$ et C_2H_5I) se groupent autour d'une droite passant par l'origine et de pente exprimée par:

$$\Delta (R/[RI]) / \Delta ([R'I]) = (0.87 \pm 0.09) 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}.$$

Influence de la constante diélectrique

Outre l'alcool éthylique, nous avons utilisé, comme solvants, l'acétonitrile et les alcools méthylique, *n*-propylique et isopropylique. Les valeurs des constantes diélectriques des alcools à 92.4° ont été extraites des travaux de DANNHAUSER ET BAHE¹², celle de CH_3-CN n'est connue qu'à 82°. Les valeurs de R sont réunies dans le Tableau III.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Nature ionique du mécanisme

Les résultats obtenus dans le *p*-dioxane semblent assez nettement établis pour pouvoir éliminer, sans grand risque, deux types de mécanismes:

TABLEAU III

INFLUENCE DE LA CONSTANTE DIÉLECTRIQUE

	CH_3-CN ($\epsilon = 25.9$)	CH_3OH ($\epsilon = 21.7$)	$n-C_3H_7OH$ ($\epsilon = 12.3$)	$iso-C_3H_7OH$ ($\epsilon = 10.5$)
$[CH_3I]$ (m/l)	1.84	1.90	1.78	1.84
$[C_2H_5I]$ (m/l)	1.41	1.44	1.37	1.42
$R \times 10^3$ ($m \cdot l^{-1} \cdot sec^{-1}$)	0.42-0.43	0.38-0.60	1.29-1.46	1.26

(a) le mécanisme radicalaire.

(b) le mécanisme de formation de complexe.

A propos de ce dernier, il convient de faire la remarque suivante.

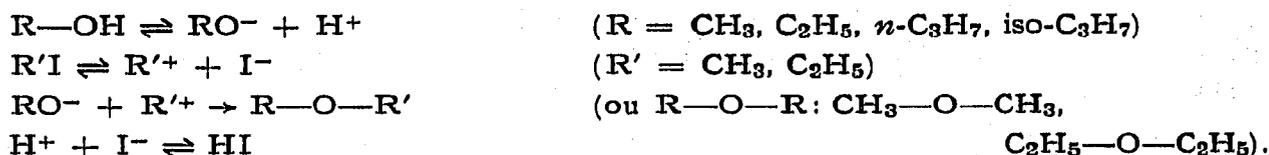
Les complexes RI_3 sont du type de transfert de charge. Il faudrait que, des deux iodures d'alkyle, l'un présentât le caractère de donneur et l'autre, d'accepteur de charge; ce qui nous paraît assez peu vraisemblable étant donné l'analogie de structure des deux corps.

Nous pensons donc bien pouvoir attribuer au mécanisme de la réaction, un caractère ionique. Cette affirmation repose sur deux observations:

(a) la réaction d'échange a lieu uniquement dans des solvants de constante diélectrique élevée;

(b) indépendamment de la réaction d'échange, nous avons observé une réaction secondaire qui s'interprète aisément sur la base de la dissociation ionique des iodures d'alkyle.

En effet dans tous les chromatogrammes inactifs des solutions dans les milieux hydroxylés, nous avons relevé les pics d'éthers-oxydes mixtes ($R-O-R'$) et symétriques ($R-O-R$) dont on peut expliquer la formation par la séquence de réactions:



Cette réaction a déjà été étudiée par HECHT ET CONRAD¹³ pour des solutions d'iodures de méthyle ou d'éthyle et d'éthylate de Na dans C_2H_5OH . Nous consacrons un paragraphe particulier à ce phénomène.

Ordre de la réaction

SWART ET LE ROUX^{5,6} ont montré que dans le cas de RI/NaI , la réaction d'échange est d'ordre global égal à 2; l'équation cinétique étant constituée d'un terme unique, même dans un solvant comme l'eau.

Les données du Tableau II et de la Fig. 3 sont compatibles avec une équation cinétique d'ordre global égal à 2.

$$R = k[CH_3I][C_2H_5I]$$

avec $k = (0.87 \pm 0.09) 10^{-3} l \cdot m^{-1} \cdot sec^{-1}$.

Ceci constitue un argument supplémentaire en faveur de la nature ionique du mécanisme.

Influence de la constante diélectrique

Un autre argument en ce sens peut être trouvé dans l'influence de la constante diélectrique du solvant sur la constante de vitesse k .

Sur la base de l'hypothèse d'un mécanisme d'ordre 2, nous avons calculé la constante de vitesse dans les différents solvants, à 92.4° et nous avons réuni les valeurs dans le Tableau IV.

TABLEAU IV
CONSTANTES DE VITESSE

	CH_3-CN	CH_3OH	C_2H_5OH	$n-C_3H_7OH$	$iso-C_3H_7OH$
ε à 92.4°	25.9	21.7	15.8	12.3	10.5
$k \times 10^3$ ($l \cdot m^{-1} \cdot sec^{-1}$)	0.16	0.33-0.26	0.87	0.60-0.53	0.48

Les valeurs de k ont été portées en coordonnées semilogarithmiques en fonction de $1/\varepsilon$ (Fig. 4). Dans la première partie du graphique ($25.9 \geq \varepsilon \geq 15.8$), la relation linéaire attendue d'après les travaux de SWART ET LE ROUX semble bien être respectée: l'augmentation de ε se traduit par une diminution de k . Au delà de $\varepsilon = 15.8$, où k présente, pour nous, une valeur maximum, on assiste à une diminution de k en même temps que ε .

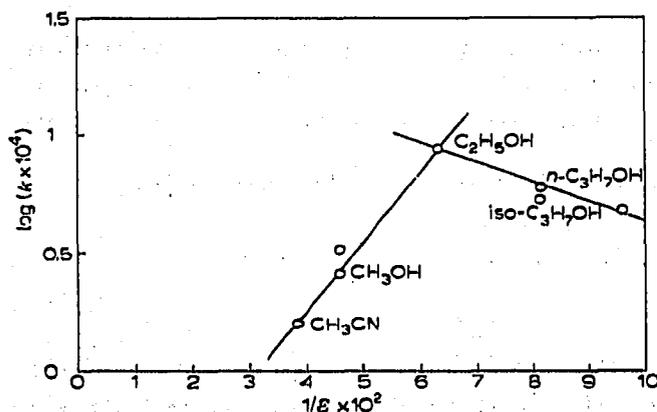


Fig. 4. Influence de ε sur k . Température: 92.4°.

Nous ne pensons pas que le simple fait de changer la nature du solvant sans modifier la structure des réactifs puisse être tenu pour responsable d'une modification profonde du mécanisme. Il nous paraît plus logique d'interpréter l'influence de la constante diélectrique par deux actions antagonistes simultanées:

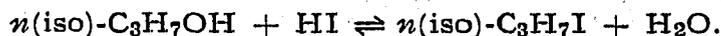
La diminution de ε produit:

- une décroissance de l'énergie d'activation;
- une diminution des coefficients de dissociation ionique des deux iodures.

La variation de ε entre 25.9 (acétonitrile) et 15.8 (C_2H_5OH) nous permettrait d'assister à la prépondérance de la première action avec une augmentation de k . Pour $\varepsilon < 15.8$, cet effet serait contrebalancé par la diminution des coefficients de dissociation. L'effet global se traduirait alors par la décroissance de k .

ÉTUDE DE LA RÉACTION SECONDAIRE

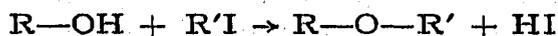
La réaction secondaire présente un caractère perturbateur en ce sens qu'elle conduit à la formation d'acide iodhydrique. Cette substance a été mise en évidence, en ordre principal, par la production, dans les alcools *n*- et iso-propyliques, des dérivés iodés correspondants :



Toutefois, nous n'avons pu déceler aucun signe de la présence de HI dans les radiochromatogrammes, soit à la suite de sa décomposition, soit à la suite d'une réaction avec le liquide stationnaire.

Vitesse de formation de HI

Sur la base des travaux de HECHT ET CONRAD, il n'est pas illogique d'admettre que la réaction



est d'ordre 2. La vitesse de formation HI est décrite par l'équation :

$$\frac{d[\text{HI}]}{dt} = k [\text{ROH}] [\text{R'I}] = \frac{d[\text{ROR'}]}{dt}$$

Nous disposons d'une méthode indirecte pour étudier les variations de concentration en HI, en portant, en fonction du temps, les hauteurs des pics des éthers-oxydes qui, comme on le sait, sont proportionnelles aux concentrations. Les graphi-

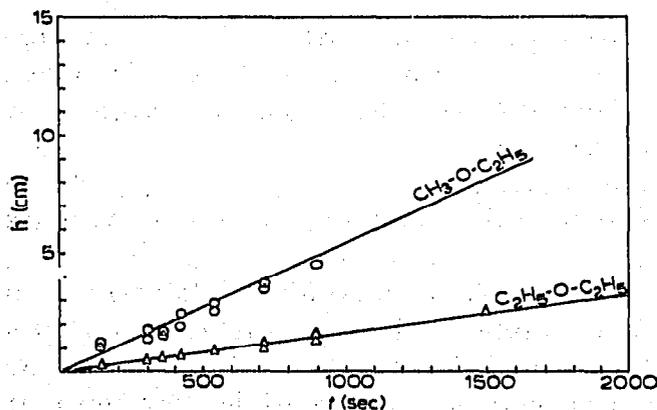


Fig. 5. Vitesses de formation de $\text{CH}_3\text{-O-C}_2\text{H}_5$ et $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_5$. Solvant : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Température : 92.4° .

ques obtenus (Fig. 5) sont des droites passant par l'origine, dans les quatre alcools.

On peut écrire :

$$[\text{ROR'}] = [\text{HI}] = \mathcal{K}t$$

ou encore

$$\frac{d[\text{HI}]}{dt} = \mathcal{K}$$

TABLEAU V
CONSTANTES DE VITESSE DE FORMATION

Solvants	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	n-C ₃ H ₇ OH	iso-C ₃ H ₇ OH
<i>Réactifs</i>				
CH ₃ I	0.33 · 10 ⁻³	0.19-0.21 · 10 ⁻³	0.16 · 10 ⁻³	0.19 · 10 ⁻³
C ₂ H ₅ I	0.30 · 10 ⁻³	0.12-0.13 · 10 ⁻³	0.11 · 10 ⁻³	0.11 · 10 ⁻³

La comparaison des deux expressions de $d[HI]/dt$ montre que la réaction, dans les limites de nos observations est d'ordre apparent égal à zéro. A partir de \mathcal{K} et des concentrations, nous avons calculé k (Tableau V). Les valeurs données dans ce tableau ne sont que des valeurs relatives: elles ne tiennent pas compte des réponses relatives des différents éthers-oxydes. C'est pourquoi, les valeurs des constantes reprises dans le Tableau V sont exprimées en $\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot (\text{m/l})^{-2}$.

Les valeurs données dans le cas de C₂H₅OH sont les limites inférieure et supérieure obtenues pour des variations de concentration comprises entre 1.75 et 2.69 m/l pour CH₃I, 0.64 et 3.35 m/l pour C₂H₅I et entre 9.86 et 18.6 m/l pour C₂H₅OH.

Influence de cette réaction sur les concentrations des réactifs

Comme on peut s'en rendre compte aisément, cette réaction fait apparaître dans le milieu réactionnel une forme supplémentaire d'iode échangeable mais, de plus, elle altère les valeurs des concentrations des réactifs. Cependant, il semble bien que les fractions consommées par cette réaction puissent être tenues pour négligeables vis-à-vis des concentrations globales:

(a) pour des volumes d'échantillon grossièrement constants ($\pm 5\%$) la surface des pics inactifs oscille autour d'une valeur moyenne, dans toutes les expériences;

(b) si les concentrations des iodures variaient, il ne serait pas possible d'observer un ordre apparent nul pour la réaction secondaire;

(c) si on calcule par la méthode rapide $[S_{\text{éther oxyde}}/(S_{\text{éther oxyde}} + S_{\text{iodure}})]$ la fraction transformée, on peut contrôler que celle-ci oscille autour de 0.002 pour les deux iodures.

Il ne faut toutefois pas perdre de vue que cette réaction conduit à la formation d'acide iodhydrique qui, dans les milieux de forte constante diélectrique, est probablement dissocié beaucoup plus fortement que les iodures d'alkyle de telle sorte que de faibles quantités de HI sont susceptibles de perturber sensiblement le déroulement de la réaction d'échange d'iode.

CONCLUSIONS

Il semble bien prouvé que les iodures d'alkyle échangent leur atome d'iode par un mécanisme de nature ionique. La réaction principale s'accompagne, dans les alcools de la formation d'éthers-oxydes et d'acide iodhydrique. Il semblerait bien que cette réaction soit sans effet appréciable sur l'échange proprement dit mais ce point de nos conclusions doit encore faire l'objet d'une étude détaillée avant de pouvoir être confirmé en toute certitude.

REMERCIEMENTS

Nous remercions Monsieur le Prof. G. DUYCKAERTS qui a bien voulu nous guider dans l'élaboration et la rédaction de ce travail.

RÉSUMÉ

La réaction d'échange d'iode entre CH_3I et $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ a été étudiée à 92.4° dans le *p*-dioxane, les alcools éthylique, méthylique, *n*-propylique et isopropylique et dans l'acétonitrile.

Il paraît bien que la réaction procède par un mécanisme ionique d'ordre 2 et de constante de vitesse:

$$k = (0.87 \pm 0.09) \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

L'influence de la constante diélectrique du solvant confirme le caractère ionique du mécanisme.

La réaction principale s'accompagne dans les solvants hydroxylés, d'un processus secondaire:



Cette réaction secondaire donnant naissance à de l'acide iodhydrique échangeable, semble ne pas affecter le déroulement de la réaction d'échange principale, tout au moins pendant la période initiale.

SUMMARY

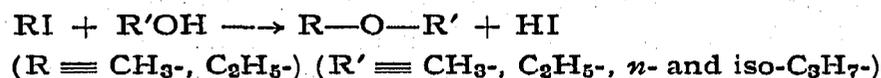
The exchange reaction of iodine between CH_3I and $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ has been studied at 92.4° in *p*-dioxane, ethyl alcohol, methyl alcohol, *n*- and isopropyl alcohol and acetonitrile.

It appears that the reaction proceeds by an ionic mechanism of the second order and that the rate constant is:

$$k = (0.87 \pm 0.09) \cdot 10^{-3} \text{ (l} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}\text{)}$$

The effect of the dielectric constant of the solvent confirms the ionic character of the reaction.

The principal reaction that takes place in the hydroxylated solvents is accompanied by a secondary process:



This secondary reaction, giving rise to exchangeable hydriodic acid, does not seem to affect the course of the principal exchange reaction, at least during the initial period.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 H. SCHMIED ET R. W. FINK, *J. Chem. Phys.*, 27 (1957) 1034.
- 2 L. DARBEE ET G. M. HARRIS, *J. Phys. Chem.*, 61 (1957) 111.
- 3 J. E. BUJAKE, Jr. ET R. M. NOYES, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1555.
- 4 J. E. BUJAKE, Jr., M. W. T. PRATT ET R. M. NOYES, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1547.
- 5 E. R. SWART ET L. J. LE ROUX, *J. Chem. Soc.*, (1956) 2110.
- 6 E. R. SWART ET L. J. LE ROUX, *J. Chem. Soc.*, (1957) 406.
- 7 H. SEELIG ET D. E. HULL, *J. Am. Chem. Soc.*, 64 (1942) 940.
- 8 H. A. C. MACKAY, *J. Am. Chem. Soc.*, 65 (1943) 703.
- 9 A. J. JAMES, *Research*, 8 (1955) 8.
- 10 CL. MOUSSEBOIS, *Thèse non publiée*, Université de Liège, 1957.
- 11 R. KAYSER, *Gas Chromatography*, Butterworths, London, 1963.
- 12 W. DANNHAUSER AND L. W. BAHE, *J. Chem. Phys.*, 40 (1964) 3058.
- 13 W. HECHT ET M. CONRAD, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, 3 (1889) 450.

J. Chromatog., 22 (1966) 234-244