

## Formation de composés marqués à partir de méthane $^{-14}\text{C}$ sous l'effet de décharges électriques \*

R. BERTRAND et J. P. ADLOFF

Centre de Recherches Nucléaires, Département de Chimie Nucléaire  
67, Strasbourg-3 (France)

Reçu le 1<sup>er</sup> février 1967

### SUMMARY

*The results of a high frequency electric discharge in pure methane  $^{-14}\text{C}$  and in the presence of halogens are described. A notable fraction of the radiocarbon is incorporated in  $\text{C}_2$  to  $\text{C}_4$  hydrocarbons and the substituted halocompounds of methane. The specific activity of the labelled compounds is that of the methane.*

### RÉSUMÉ

*On décrit les effets d'une décharge électrique de haute fréquence dans le méthane  $^{-14}\text{C}$  pur et en mélange avec les halogènes. Une fraction importante du radiocarbone est fixée dans des hydrocarbures de  $\text{C}_2$  à  $\text{C}_4$ , ainsi que dans les halogénures substitués du méthane. L'activité spécifique des composés marqués est celle du méthane mis en œuvre.*

Des réactions de marquage par le tritium, en milieu hétérogène, sous l'effet de décharges électriques de types variés, ont été décrites à plusieurs reprises <sup>(1, 2)</sup>. Le but recherché est généralement l'accélération, par un apport d'énergie extérieur, de la réaction d'échange isotopique entre le tritium (sous la forme  $\text{T}_2$ ) et une substance hydrogénée qui dans le procédé originel de Wilzbach est « induite » par le rayonnement propre du radioélément (« self-induced exchange labeling »). Souvent les réactions de décomposition, qui accompagnent le marquage, sont importantes et la purification soignée des composés marqués est indispensable.

\* Travail effectué dans le cadre du contrat Euratom 076-64 RISF.

Peu d'expériences ont été menées en phase gazeuse homogène <sup>(1, 3)</sup>. Il est bien connu qu'une décharge électrique de haute fréquence dans un hydrocarbure entraîne la formation d'hydrogène, de produits de dégradation et de synthèse par l'intermédiaire de réactions ioniques et radicalaires. Lorsque la décharge est effectuée en présence de tritium, une partie du radioélément peut être incorporée dans ces composés. C'est ainsi <sup>(1)</sup> que la décharge électrique dans un mélange de tritium et d'éthane a permis de mettre en évidence plusieurs hydrocarbures marqués : méthane, éthane, propane, butane, iso-butane, éthylène et acétylène, ainsi que des produits plus lourds. La fixation du tritium dépend de plusieurs facteurs : nature et durée de la décharge, pression initiale de l'éthane, quantité de tritium mise en œuvre. Elle peut atteindre 50% dans les cas les plus favorables. L'activité spécifique des composés tritiés est faible puisque le tritium est rapidement dilué par l'hydrogène libéré au cours de la décharge; dans l'exemple cité, elle atteint quelques dizaines de microcuries par millimole. La purification chimique des composés marqués peut être achevée rapidement par chromatographie en phase gazeuse.

Par contre, aucune expérience de marquage par le radio-carbone, sous l'effet d'une décharge électrique en milieu homogène, ne semble avoir été décrite. Il se pose évidemment le choix de la forme chimique du radioélément. Celui-ci est couramment fourni à l'état de gaz carbonique ou d'un carbonate, mais en vue du marquage d'hydrocarbures il est préférable d'utiliser du méthane-<sup>14</sup>C qui évite l'introduction d'un hétéroélément. De plus, l'activité spécifique des produits formés au cours de la décharge est celle du composé mis en œuvre si l'on évite toute dilution par le carbone 12.

Dans ce mémoire nous décrivons les effets de la décharge électrique dans le méthane-<sup>14</sup>C à l'état pur ainsi qu'en mélange avec des halogènes.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Le méthane-<sup>14</sup>C est préparé par hydrolyse d'un nitrure métallique irradié en pile <sup>(4)</sup>. L'activité spécifique est de 48 mCi/mM. La cellule de décharge en verre Pyrex de volume 4,3 cm<sup>3</sup> s'adapte directement sur le dispositif d'introduction d'un chromatographe en phase gazeuse. La décharge est réalisée à l'aide d'un générateur de fréquence 4 mégahertz (HF Tester modèle T2 - Edwards). Elle ne s'amorce convenablement et n'atteint un régime stable de fonctionnement que pour des pressions initiales supérieures à quelques torrs. Aussi introduit-on dans l'ampoule à réaction en plus du méthane-<sup>14</sup>C et, le cas échéant, d'un halogène, un gaz rare de façon à atteindre la pression indiquée. Des expériences préliminaires ont en effet montré que la présence de gaz rares ne modifiait pas sensiblement la nature ni la répartition des produits formés au cours de la décharge.

Le mélange soumis à l'effluve doit être soigneusement débarrassé des traces ultimes d'air. En raison de la faible quantité de méthane (de l'ordre de

$10^{-3}$  torr), le rapport  $O_2/CH_4$  peut être suffisant pour que la totalité du radiocarbone soit oxydé en  $^{14}CO_2$  dès les premiers instants de la décharge. La purification est achevée en fixant l'azote et l'oxygène de l'air sur le lithium fondu;  $O_2$  est retenu dès la température de 200 °C et à 450 °C la fixation de l'azote est totale. Le lithium est introduit dans une enceinte en acier inox dans laquelle on admet le méthane en présence d'air sous une pression d'une centaine de torrs. Après quelques minutes de chauffage à la température de 450 °C, la pression descend à un torr, ce qui représente la somme des pressions partielles de  $^{14}CH_4$  et surtout de l'argon (provenant de l'air). Cette méthode offre ainsi l'avantage de fournir un mélange qui peut être soumis aussitôt à l'action de l'effluve.

Les produits résultant de la décharge sont analysés par radiochromatographie en phase gazeuse. A la sortie du catharomètre les gaz traversent un compteur proportionnel pour la mesure de l'activité.

Les colonnes chromatographiques utilisées sont les suivantes :

- hydrocarbures : longueur deux mètres, gel de silice Carlo Erba;
- iodures : longueur un mètre, 20% de sterchamol sur support FX 1150;
- chlorures et bromures : longueur deux mètres, Apiézon L 38% sur chromosorb.

Le chromatographe est muni d'un programmeur de température qui permet de sélectionner les conditions optimales pour les analyses. La décharge électrique dans le méthane non marqué, sous une pression initiale d'une centaine de torrs, conduit à la formation d'éthane, propane, butane, isobutane, éthylène et acétylène.

## RÉSULTATS.

### 1) Décharge électrique dans le méthane- $^{14}C$ .

Un radiochromatogramme obtenu après une décharge de 0,5 s est représenté sur la figure 1. Le radiocarbone se répartit parmi les composés qui ont été mis en évidence au cours des expériences préliminaires avec des quantités macroscopiques de  $CH_4$ . La décomposition du  $^{14}CH_4$  est très rapide et suit apparemment une loi du premier ordre (fig. 2). Les rendements des composés marqués atteignent une valeur maximale après une décharge de 0,5 s (fig. 3) et ne varient plus au bout de quelques secondes. Ce comportement est caractéristique des produits formés dans l'effluve électrique et traduit la compétition entre les réactions de synthèse et de redécomposition.

La répartition de l'activité, au cours d'une expérience typique, est indiquée dans le tableau I. L'anomalie observée pour l'éthylène est due à la présence de  $^{14}CO_2$  qui a le même volume de rétention dans les conditions de l'analyse. L'activité spécifique de tous les composés est élevée et seul le méthane donne une réponse au catharomètre.

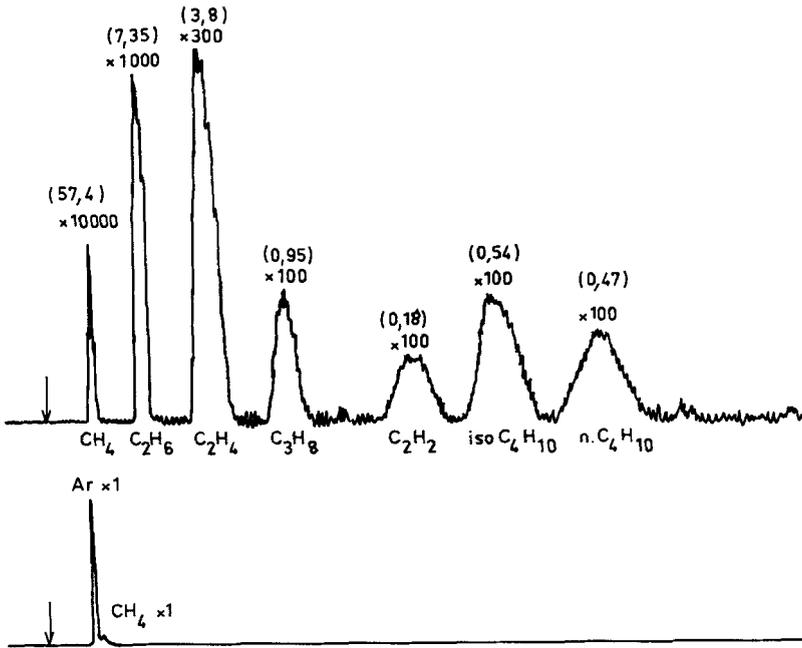


FIG. 1. Analyse radiochromatographique des produits résultant d'une décharge de 0,5 s dans 100 m $\mu$ Ci de <sup>14</sup>CH<sub>4</sub>; partie supérieure : activité en m $\mu$ Ci; partie inférieure : réponse du catharomètre.

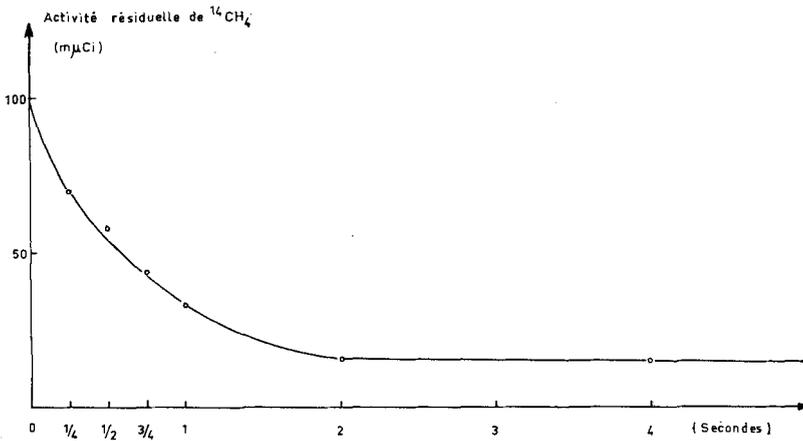


FIG. 2. Décomposition du méthane-<sup>14</sup>C au cours de la décharge.

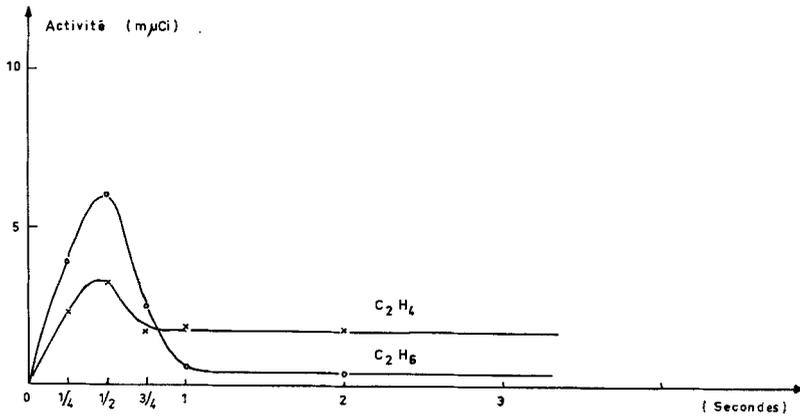


FIG. 3. Formation d'éthane et d'éthylène marqués au cours de la décharge dans le méthane-<sup>14</sup>C.

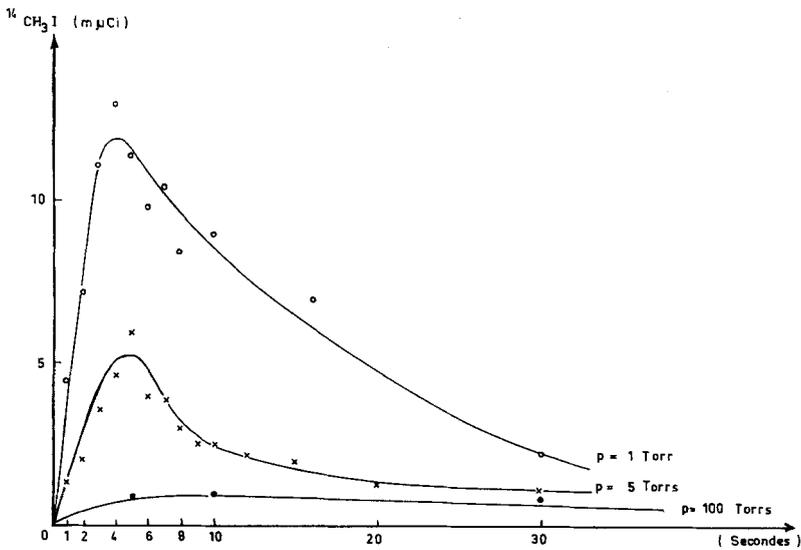


FIG. 4. Formation de <sup>14</sup>CH<sub>3</sub>I au cours de la décharge électrique dans le mélange I<sub>2</sub> + <sup>14</sup>CH<sub>4</sub> en fonction de la pression *p* de l'air présent dans la cellule. L'activité initiale du méthane est 100 mµCi.

TABLEAU I. Effluve électrique dans le méthane-<sup>14</sup>C.

CH <sub>4</sub> restant (mμCi)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (mμCi)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (mμCi)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (mμCi)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (mμCi)	isoC <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (mμCi)	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (mμCi)	Durée (s)
70	3,9	2,28	0,42	0,6	traces	traces	0,25
58,9	6	3,23	0,37	1,0	0,56	traces	0,50
44,1	2,48	1,71	0,12	0,23	traces	traces	0,75
34,3	0,56	1,85	—	—	—	—	1
15,5	0,40	1,80	—	—	—	—	2
15	—	1,50	—	—	—	—	5

### 2) Décharge électrique dans le méthane-<sup>14</sup>C en présence de vapeur d'iode.

Le rôle d'intercepteur de radicaux de l'iode est bien connu. La décharge électrique dans <sup>14</sup>CH<sub>4</sub> en présence de vapeur d'iode (pression inférieure à 1 torr) conduit à la formation d'un seul iodure, <sup>14</sup>CH<sub>3</sub>I, dont l'activité spécifique est égale à celle du méthane mis en œuvre. Ici encore, il est indispensable d'éliminer l'oxygène du mélange soumis à l'effluve, comme le montrent les courbes de la figure 4. On retrouve également une valeur optimale de la durée de la décharge. Le rendement de conversion est de 10%.

### 3) Décharge électrique dans le méthane-<sup>14</sup>C en présence de brome.

Dans ce cas, il apparaît plusieurs halogénures. Le radiochromatogramme de la figure 5 révèle les bromures de méthyle, éthyle, méthylène, le dibromoéthane et le bromoforme. Les rendements varient avec la durée de la décharge (fig. 6) et la pression partielle du brome dans le mélange (fig. 7).

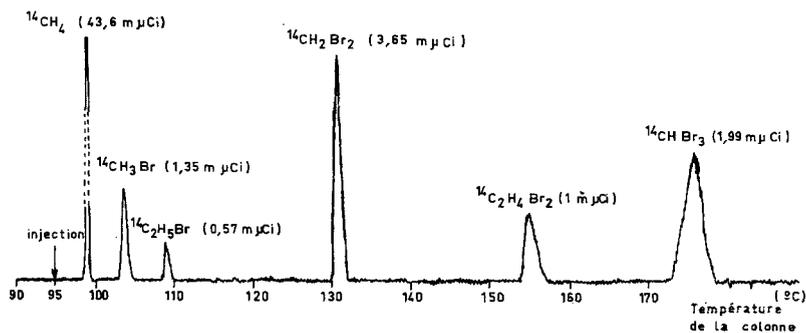


FIG. 5. Analyse radiochromatographique des produits résultant d'une décharge de 30 secondes dans le mélange de 100 mμCi de <sup>14</sup>CH<sub>4</sub> + 10 torrs d'air + 1 torr de brome.

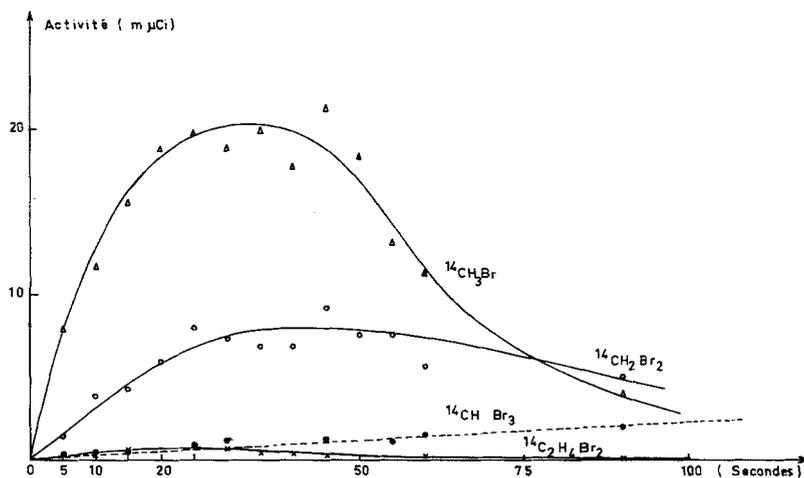


FIG. 6. Influence de la durée de la décharge sur la formation de dérivés bromés. Activité initiale de  $^{14}\text{CH}_4$  : 100 mµCi; pression de l'air : 15 torrs; pression de brome : 10 torrs.

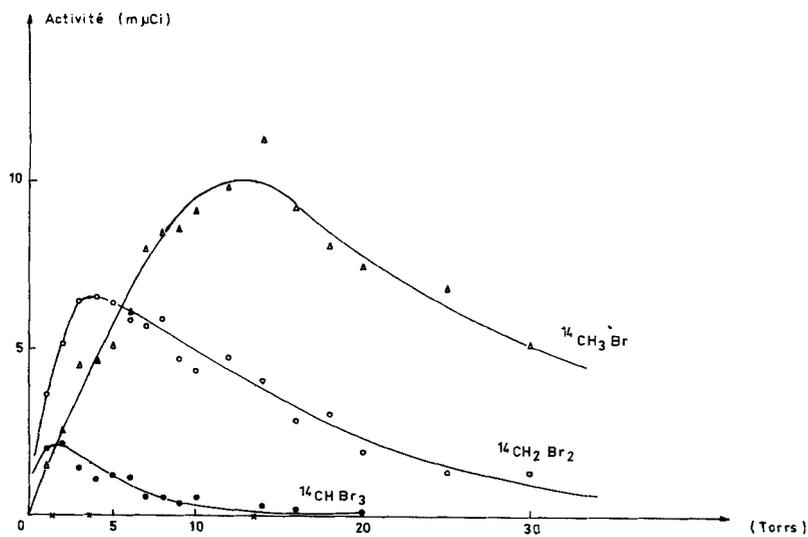


FIG. 7. — Formation de dérivés bromés en fonction de la pression de brome. Activité initiale de  $^{14}\text{CH}_4$  : 100 mµCi; pression de l'air : 10 torrs; durée de la décharge : 30 s.

4) Décharge électrique dans le méthane-<sup>14</sup>C en présence de chlore.

On met en évidence la formation des quatre dérivés chlorés du méthane ainsi que des faibles quantités (inférieures à 0,5%) de chlorure d'éthyle et de dichloroéthane. La réaction est plus rapide qu'avec le brome; ainsi, les activités de <sup>14</sup>CH<sub>3</sub>Cl et <sup>14</sup>CCl<sub>4</sub> atteignent leurs valeurs maximales après deux secondes de décharge. Les effets de la pression initiale en chlore et de la durée de la décharge sont analogues à ceux observés pour les mélanges avec le brome.

Nous avons comparé ces résultats à ceux de l'irradiation de mélanges de méthane -<sup>14</sup>C et de chlore sous l'action d'un rayonnement UV de longueur d'onde comprise entre 4 080 et 5 800 Å. Pour les deux méthodes le rendement de chloruration atteint une valeur maximale pour la même pression de chlore. Cette valeur est sensiblement égale pour les deux procédés. Par exemple, l'activité maximale de <sup>14</sup>CCl<sub>4</sub> est 12,2 mμCi dans le cas de l'effluve et 15 mμCi sous l'action du rayonnement UV. Dans les deux cas le chloroforme et le chlorure de méthylène se forment préférentiellement aux pressions de chlore inférieures à 10 torrs. Par contre l'énergie dissipée dans le système est beaucoup plus importante sous l'action de la décharge et la chloruration est plus rapide. Ainsi pour produire 12,2 mμCi de CCl<sub>4</sub> il suffit d'une décharge de 2 s, mais le même mélange doit être soumis durant 10 minutes au rayonnement UV pour obtenir 13,5 mμCi de ce composé.

## CONCLUSION.

Le méthane-<sup>14</sup>C n'est généralement pas considéré comme un produit de départ intéressant en vue de la production de composés marqués <sup>(5)</sup>. Cependant les expériences qui ont été décrites et qui ne sont pas limitatives montrent qu'il est possible d'obtenir par une méthode très simple des hydrocarbures de structure plus développée ou des dérivés plus réactifs dont l'activité spécifique est celle du produit de départ. La multiplicité des composés marqués est certes un inconvénient, d'ailleurs partagé par d'autres méthodes (synthèse sous l'action des radiations ionisantes, méthode de Wilzbach...). Notons cependant que la décharge dans le mélange de méthane et d'iode conduit uniquement à l'iodure de méthyle, agent de méthylation important.

## BIBLIOGRAPHIE

1. LOUVAT, B., TELLER, G. et ADLOFF, J. P. — *Bull. Soc. Chim. France*, 2606 (1963).
2. GOSZTONYI, T. et WALDE, N. — *J. Label. Comp.*, 2 : 155 (1966).
3. SELZ, H. et LORENZEN, K. — *Radiochim. Acta*, 5 : 207 (1966).
4. KUHR, J. G. et ADLOFF, J. P. — A paraître.
5. CATCH, J. R. — "Carbon-14 Compounds", Butterworth, Londres (1961).