

Tritiation d'hydrocarbures oléfiniques par échange isotopique avec l'hydrogène tritié en présence de gel de silice

Hervé NICOLAS et Jean-Marie PAULUS

Centre de Recherches Nucléaires, Laboratoire de Chimie Nucléaire,
B. P. 20 CR, 67 Strasbourg 3.

Reçu le 19 mars 1969

SUMMARY

Isotopic exchange between ethylene, propylene or butenes and tritiated hydrogen, in presence of silica gel, is a two stage process : tritiation of the silica gel, then tritiation of the hydrocarbon. The kinetics of these two isotopic exchange reactions was undertaken. With this labelling method, high specific activities are obtained and degradation products are not abundant when the temperature is maintained below 300° C.

RÉSUMÉ

L'échange isotopique entre l'éthylène, le propylène ou les butènes et l'hydrogène tritié, en présence de gel de silice, s'effectue en deux étapes : tritiation du gel de silice, puis tritiation de l'hydrocarbure. Une étude cinétique de ces deux réactions d'échange isotopique a été entreprise. Cette méthode de marquage conduit à des activités spécifiques élevées. Les produits de dégradation sont peu abondants lorsque la température reste inférieure à 300 ° C.

INTRODUCTION.

L'activité catalytique des oxydes isolants tels que l'alumine, le gel de silice et les gels mixtes de silice et d'alumine est attribuée à leur acidité intrinsèque. Leur emploi en catalyse est en effet réservé aux réactions suivantes :

- déshydratation, hydratation
- isomérisation
- craquage, alkylation, polymérisation
- transfert d'hydrogène

réactions dont le mécanisme en phase homogène est ionique. Différentes techniques ont d'autre part révélé la présence de sites protoniques et de sites accepteurs d'électrons (acides de Lewis) à la surface de ces solides.

Le mécanisme généralement adopté pour l'isomérisation des oléfines en présence de tels oxydes implique la formation d'un carbocation, le catalyseur fournissant un proton au substrat. L'isomérisation des pentènes sur l'alumine a été expliquée de cette manière ⁽¹⁾. L'adsorption des butènes sur les catalyseurs de cracking silice-alumine a été attribuée à la formation d'un ion carbonium par réaction avec les sites acides de Brönstedt ⁽²⁾ ou par formation d'une liaison entre le carbone et le catalyseur au niveau d'un site acide de Lewis ⁽³⁾.

Ce mécanisme permet d'expliquer les réactions d'échange isotopique observées par Larsom *et al.* ⁽⁴⁾ qui ont utilisé de l'alumine pour préparer des oléfines et du cyclopropane totalement deutérés par réactions avec du deutérium gazeux.

Le gel de silice, qui possède des sites potentiels de Brönstedt, est donc susceptible de conduire, en présence d'une oléfine, à la formation d'un complexe polaire et de permettre l'échange isotopique par l'intermédiaire de ce complexe.

Le présent travail a pour but de préciser les conditions de marquage des oléfines en présence de gel de silice tritié. Dans une première étape, le gel de silice a été tritié par échange isotopique de l'hydrogène des groupes hydroxyles avec TH. La tritiation de l'éthylène, du propylène et des butènes a fait l'objet d'une étude ultérieure.

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES.

Le dispositif expérimental comprend une rampe à vide avec un réservoir de tritium, un ballon en quartz de 22 cm³ thermorégularisé contenant le gel de silice, un manomètre et des sorties de prélèvements.

Les expériences ont été effectuées avec du gel de silice Carlo-Erba (surface spécifique BET 175 m²g⁻¹) traité plusieurs fois à l'acide chlorhydrique 0,05 N afin d'éliminer les métaux de transition présents à l'état de trace. Un échantillon de 5 g est déshydraté sous vide par chauffage progressif, puis maintenu à 400 °C durant 24 heures. La température est alors réduite à la valeur requise et le gel de silice est mis en contact avec 100 µCi d'hydrogène tritié d'activité spécifique 36 mCi/cm³. La vitesse de la réaction d'échange est suivie par la mesure de l'activité spécifique de l'hydrogène tritié. Après avoir évacué l'hydrogène et introduit l'hydrocarbure sous une pression appropriée, la tritiation est contrôlée par l'analyse radiochimique des prélèvements.

Toutes les analyses ont été effectuées par radiochromatographie en phase gazeuse. Les conditions opératoires sont rassemblées dans le tableau I.

TABLEAU I. Colonnes chromatographiques utilisées.

Composés étudiés	Colonne			
	Nature	Long.	Diam.	t°C
Hydrocarbures	gel de silice	3 m	4 mm	25
C ₁ -C ₄	squalane (20 %) sur silocel	5 m	4 mm	50
	TCEP (30%) sur chromosorb	5 m	4 mm	25
	Hallcomid (30 %) sur chromosorb	5 m	4 mm	25
Hydrocarbures > C ₄	graisse de silicone	5 m	4 mm	25
Isomères isotopiques des oléfines	AgNO ₃ (83 %)-éthylène glycol sur chromosorb chromosorb traité par HDMS	50 m	5 mm	0

RÉSULTATS.

I. *Echange isotopique entre les atomes d'hydrogène des groupes hydroxyles superficiels du gel de silice et l'hydrogène tritié.*

L'analyse par spectrographie de masse de l'eau libérée par déshydratation d'un gel de silice deutéré montre que les molécules d'eau les plus faiblement liées (adsorption physique, liaison hydrogène) et caractérisées par une bande d'absorption IR à 3 400-3 500 cm⁻¹ sont éliminés à 200 °C tandis que l'évacuation de l'eau interne se fait à une température plus élevée à 500 °C environ ⁽⁵⁾.

Fripiat et Uytterhoeven ont cependant montré qu'au-delà de 200 °C subsistent encore des molécules d'eau superficielles ⁽⁶⁾. Dans le cas d'un aérogel de silice, la température critique au-delà de laquelle le départ de ces molécules d'eau est complet, est 300 °C.

Au-delà de 400 °C enfin, l'analyse thermique différentielle en montée de température montre que les gels de silice (aérogels type F) subissent une réaction thermique irréversible ⁽⁷⁾. A cette température, la migration de l'eau interne vers la surface devient importante : cette eau est susceptible de réagir avec les sites déjà déshydratés. L'énergie de déshydratation mise en jeu est de l'ordre de 44 kcal/mole.

Au cours de ce travail, le gel de silice a été déshydraté à 400 °C. La fixation du tritium sur le gel de silice a été étudiée à différentes températures

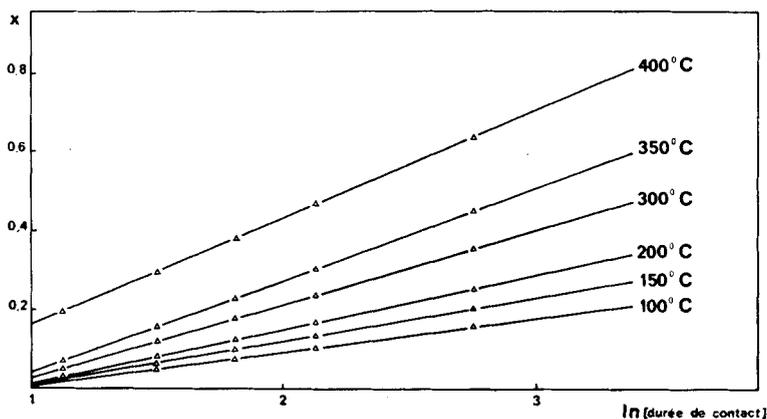


FIG. 1. Variation de la fraction du tritium échangée avec la durée de contact en heures.

(fig. 1). La cinétique de la réaction d'échange est bien décrite par une loi exponentielle caractéristique de nombreux processus de chimisorption. Appelant x la fraction des groupements OH échangés après un contact de durée t du gel de silice avec l'hydrogène tritié, l'équation d'Elovitch prend la forme simple :

$$r = \frac{dx}{dt} = b \exp(-\alpha x)$$

Les paramètres b et α , qui dépendent de la température, évalués à partir des courbes expérimentales, sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II. Valeurs à différentes températures des paramètres α et b .

T	b (sec ⁻¹)	α
100 °C	4,78 . 10 ⁻⁶	10,52
150 °C	9,18 . 10 ⁻⁶	8,42
200 °C	15,3 . 10 ⁻⁶	7,33
300 °C	22,9 . 10 ⁻⁶	5,12
350 °C	27,6 . 10 ⁻⁶	4,03
400 °C	31,8 . 10 ⁻⁶	2,95

La variation de b en fonction de la température permet de calculer l'énergie apparente d'activation E_0 de la réaction d'échange, extrapolée pour $x = 0$. Elle est de 12,3 kcal/mole entre 100 °C et 200 °C et de 7 kcal/mole entre 200 °C et 400 °C.

II. Tritiation de l'éthylène, du propylène et des butènes en présence de gel de silice tritié.

L'ensemble des résultats est normalisé relativement à un gel de silice tritié d'activité 50 μCi .

1. Tritiation de l'éthylène.

L'échange isotopique entre l'éthylène et le gel de silice a été étudié à 350 °C et 400 °C pour une pression initiale de 100 torrs (fig. 2).

L'activité spécifique à l'équilibre est de 2,85 $\mu\text{Ci}/\text{mmole}$. L'énergie d'activation apparente de la réaction d'échange est de 19,3 kcal/mole.

Dans les conditions expérimentales retenues, aucune réaction de décomposition ou de polymérisation n'a pu être mise en évidence.

2. Tritiation du propylène.

Les résultats obtenus pour une pression initiale de 100 torrs sont représentés sur la figure 3. L'activité spécifique à l'équilibre est de 8 $\mu\text{Ci}/\text{mmole}$, l'énergie apparente d'activation de la réaction d'échange est de 9,8 kcal/mole.

Au-delà de 300 °C, la décomposition du propylène devient importante. Pour une pression initiale de propylène égale à 100 torrs, les produits obtenus à 300 °C après trois heures de contact sont les suivants :

isobutane	: 9 %
butène 1	: 5 %
<i>trans</i> -butène 2	: 2,5 %
<i>cis</i> -butène 2	: 1,5 %

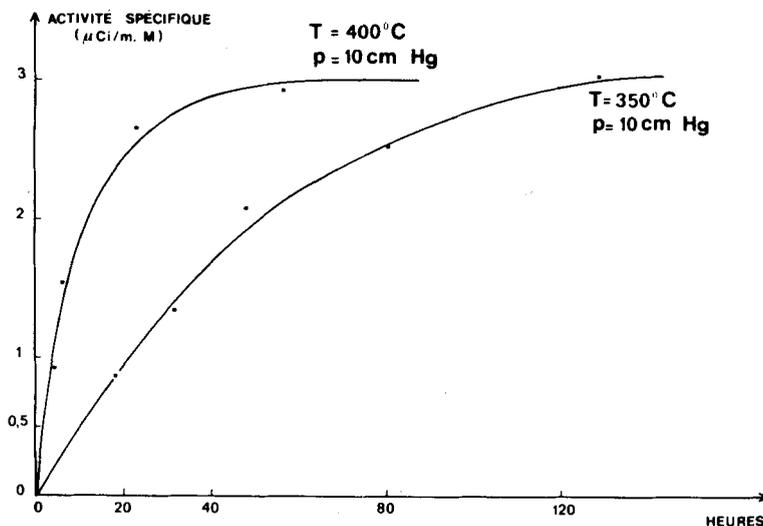


FIG. 2. Tritiation de l'éthylène.

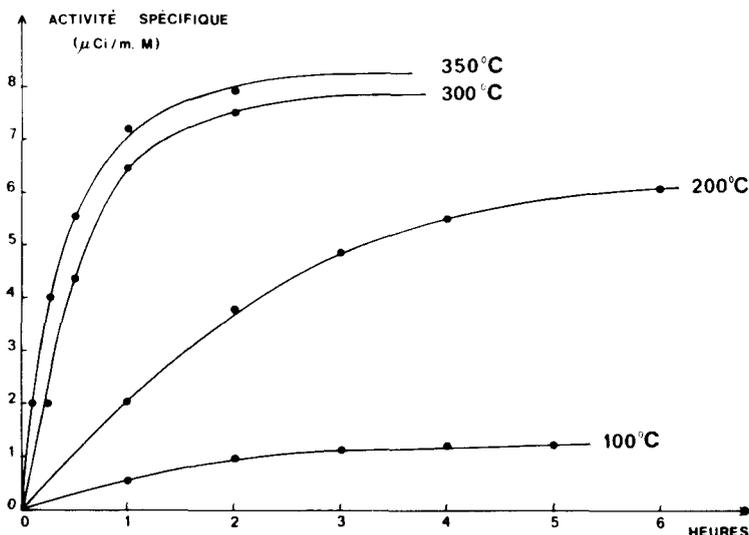


FIG. 3. Tritiation du propylène.

On obtient enfin environ 5 % de divers hydrocarbures de poids moléculaire plus élevé, comportant de 4 à 10 atomes de carbone, résultant de réactions de craquage, d'isomérisation et d'oligomérisation.

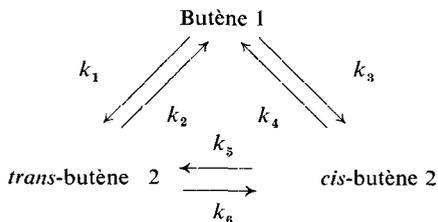
3. Tritiation des butènes.

En présence de gel de silice tritié, les réactions d'isomérisation des butènes et les réactions d'échange isotopique sont concomitantes.

La répartition des butènes à l'équilibre est la suivante :

butène 1	: 16 %
<i>trans</i> -butène 2	: 51 %
<i>cis</i> -butène 2	: 33 %

L'étude de la cinétique initiale et des relations à l'équilibre montre que la réaction d'isomérisation est d'ordre 1. L'isomérisation des butènes s'effectue selon le schéma :



On peut obtenir le rapport de deux constantes de vitesse en étudiant la cinétique au début de la réaction. Les relations à l'équilibre fournissent une

nouvelle relation entre les constantes de vitesse. Disposant alors de six équations (dont cinq seulement sont linéairement indépendantes) il est possible de déterminer les valeurs des six constantes individuelles, en fixant arbitrairement l'une d'entre elles (par exemple $k_2 = 1$).

k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6
3,2	1	15,4	7,7	4,8	7,4

L'expression de la vitesse de la réaction peut se déduire des résultats précédents si l'on admet que la réaction est du premier ordre par rapport à chacun des constituants. Les équations obtenues sont les suivantes :

$$\begin{aligned}
 [\text{butène 1}] &= a - x - y \quad [\text{trans-butène 2}] = x \quad [\text{cis-butène 2}] = y \\
 x &= a \left[\left(k_1 + \frac{mp_1}{2n} \right) \frac{1}{\sqrt{m^2 - 4n}} - \frac{p_1}{2n} \right] \exp \left(\frac{m + \sqrt{m^2 - 4n}}{2} t \right) \\
 &- a \left[\left(k_1 + \frac{mp_1}{2n} \right) \frac{1}{\sqrt{m^2 - 4n}} + \frac{p_1}{2n} \right] \exp \left(\frac{m - \sqrt{m^2 - 4n}}{2} t \right) + \frac{p_1 a}{n} \\
 y &= a \left[\left(k_3 + \frac{p_2 m}{2n} \right) \frac{1}{\sqrt{m^2 + 4n}} + \frac{p_2}{2n} \right] \exp \left(\frac{-m - \sqrt{m^2 - 4n}}{2} t \right) \\
 &- a \left[\left(k_3 + \frac{p_2 m}{2n} \right) \frac{1}{\sqrt{m^2 + 4n}} - \frac{p_2}{2m} \right] \exp \left(\frac{-m + \sqrt{m^2 - 4n}}{2} t \right) - \frac{p_2 a}{2n}
 \end{aligned}$$

$$m = k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6$$

$$n = k_1 k_4 + k_1 k_5 + k_1 k_6 + k_2 k_3 + k_2 k_4 + k_2 k_6 + k_3 k_5 + k_3 k_6 + k_4 k_5$$

$$p_1 = k_1 k_4 + k_1 k_6 + k_3 k_6$$

$$p_2 = k_2 k_3 + k_1 k_5 + k_3 k_5$$

Ces équations permettent de déterminer les concentrations en *trans*-butène 2 et *cis*-butène 2; par différence on calcule les concentrations en butène 1. Éliminant enfin le paramètre « temps », nous pouvons tracer les courbes théoriques en fonction de la concentration en *trans*-butène 2, par exemple. La comparaison des courbes théoriques et expérimentales justifie l'hypothèse de réactions du premier ordre (fig. 4).

L'échange isotopique des butènes a été étudiée à 200 °C, pour une pression initiale de 100 torrs. Les résultats sont représentés sur les figures 5 et 6.

Partant de butène 1, les activités spécifiques obtenues à l'équilibre sont les suivantes :

butène 1	: 4 $\mu\text{Ci/mmole}$
<i>trans</i> -butène 2	: 4,9 $\mu\text{Ci/mmole}$
<i>cis</i> -butène 2	: 5,3 $\mu\text{Ci/mmole}$.

Partant de *trans*-butène 2, les activités spécifiques deviennent :

butène 1 : 4,8 $\mu\text{Ci}/\text{mmole}$
trans-butène 2 : 4,5 $\mu\text{Ci}/\text{mmole}$
cis-butène 2 : 5,2 $\mu\text{Ci}/\text{mmole}$

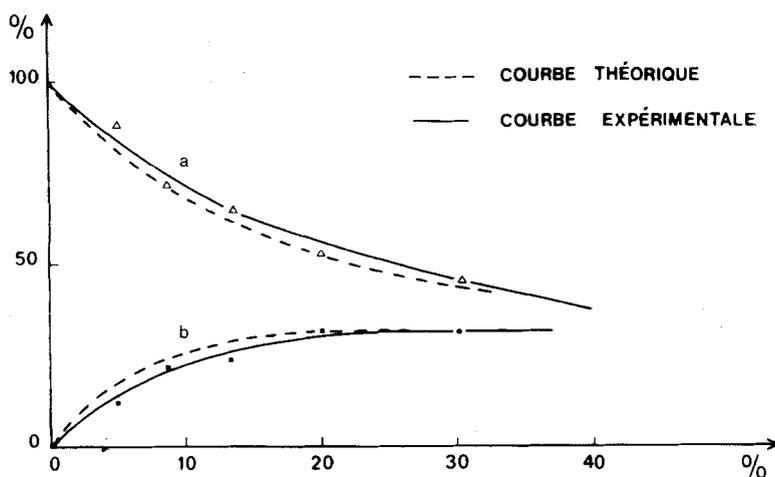


FIG. 4. Isomérisation du butène 1

a) Variation de la concentration relative du butène 1 avec la concentration relative du *trans*-butène 2.

b) Variation de la concentration relative du *cis*-butène 2 avec la concentration relative du *trans*-butène 2.

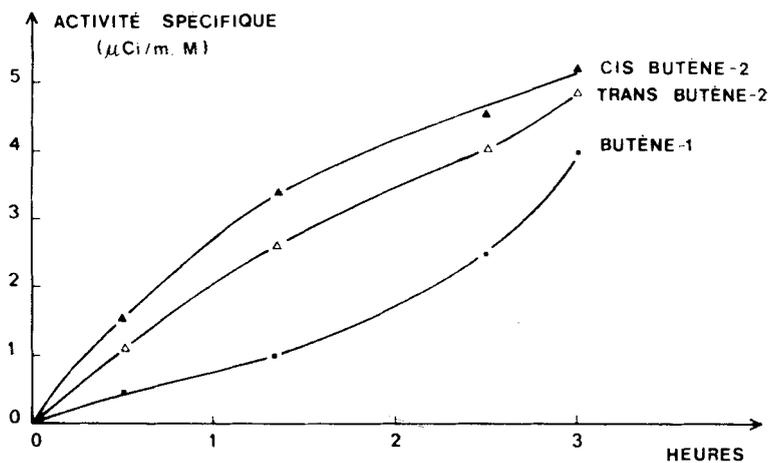


FIG. 5. Tritiation du butène 1.

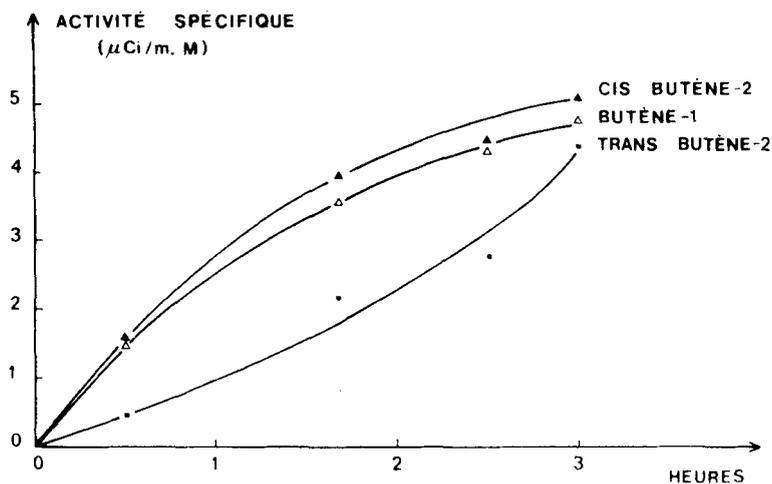
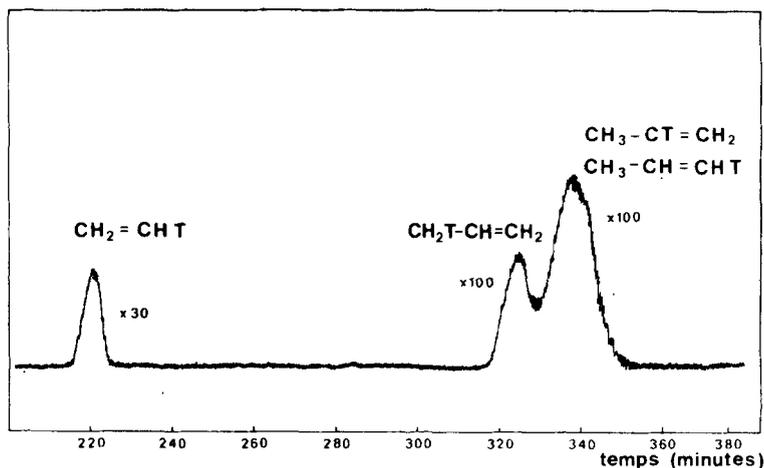
FIG. 6. Tritiation du *trans*-butène 2.

FIG. 7. Séparation chromatographique des isomères isotopiques du propylène.

Quant à l'isobutène, en présence de gel de silice, il se sature rapidement. L'isobutane est le principal produit secondaire au cours des expériences de tritiation des butènes 1 et 2 : on trouve en outre de l'éthylène, de l'éthane, du propylène et des produits de polymérisation.

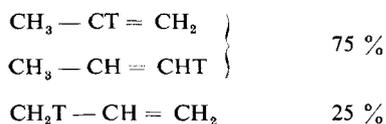
4. Molécules isomères isotopiques des oléfines tritiées.

Le nitrate d'argent est un agent complexant bien connu des oléfines. Cvetanovic *et al.*⁽⁸⁾ ont montré que le temps de rétention des oléfines sur une colonne chromatographique de nitrate d'argent dissous dans l'éthylène glycol

est fortement modifié si l'un des atomes d'hydrogène de la double liaison est remplacé par un atome de deutérium. Lee et Rowland ⁽⁹⁾ ont séparé à l'aide de la même phase fixe différentes oléfines monotritiées.

Les isomères isotopiques de position du propylène tritié, obtenu après échange avec le gel de silice tritié, ont été séparés dans les mêmes conditions.

La pureté des échantillons marqués est vérifiée préalablement sur une colonne de TCEP. La figure 7 montre un exemple de chromatogramme obtenu avec la phase fixe AgNO₃-éthylène glycol. On constate que seules les espèces monotritiées sont formées. Les quantités relatives des isomères isotopiques détectés dans le cas du propylène sont :



CONCLUSION.

La méthode de tritiation des oléfines en présence de gel de silice, si elle n'est pas spécifique, permet d'éviter par un choix convenable des conditions expérimentales les réactions secondaires en compétition avec le marquage. La dégradation est peu importante lorsque la température est inférieure à 300 °C. Le principal sous-produit est l'isobutane.

Le facteur d'incorporation, ou fraction du tritium introduit dans le composé à marquer, atteint 10 %. La méthode comprend deux étapes : l'échange isotopique entre le catalyseur et l'hydrogène tritié, suivie de la tritiation proprement dite par contact d'un hydrocarbure oléfinique avec le gel de silice.

L'obtention, dans le cas des butènes, d'un mélange à l'équilibre des trois isomères (butène 1, *cis* et *trans* butènes 2) suggère un mécanisme par carbocation avec un intermédiaire commun, l'ion carbonium butyle secondaire. Tous les atomes d'hydrogène sont échangeables.

Les résultats suggèrent la possibilité d'un dispositif de tritiation en continu par le passage de l'hydrocarbure à travers une colonne de gel de silice tritié. Un système analogue a été décrit par Elias, Lieser et Sorg pour le marquage des alcools et des phénols ⁽¹⁰⁾, ou des énols, des acides carboxyliques et des amines ⁽¹¹⁾.

BIBLIOGRAPHIE

1. OBLAD, A. G., MESSENGER, J. V. et BROWN, H. T. — *Ind. Eng. Chem.*, **39** : 1462 (1947).
2. MAC IVER, D. S., ZABOR, R. C. et EMMET, P. H. — *J. Phys. Chem.*, **63** : 484 (1959).
3. WEBB, A. N. — Actes du deuxième congrès international de catalyse, Technip, Paris (1961).
4. LARSON, J. G., HIGHTOWER, J. W. et KEITHALL, W. — *J. Org. Chem.*, **31** : 1225 (1966).
5. ZHURALEV, L. T. et KISELEV, A. V. — *Russ. J. Phys. Chem.*, **37** : 1216 (1963).
6. FRIPIAT, J. J. et UYTTERHOEVEN, J. — *J. Phys. Chem.*, **66** : 800 (1962).

7. BATHOMEUF, D. et TRAMBOUZE, Y. — *Bull. Soc. Chim.*, **12** : 605 (1966).
8. CVETANOVIC, R. J., DUNCAN, F. J. et FALCONEV, W. E. — *Can. J. Chem.*, **41** : 2095 (1963).
9. LEE, E. K. C. et ROWLAND, F. S. — *Anal. Chem.*, **36** : 2181 (1964).
10. LIESER, K. H., ELIAS, H. et SORG, F. — *Z. Anal. Chem.*, **191** : 104 (1962).
11. ELIAS, H., LIESER, K. H. et SORG, F. — *Radiochim. Acta*, **2** : 30 (1963).