

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES ECHANGES ISOTOPIQUES DU TRITIUM DANS LE PHENOL A HAUTE TEMPERATURE.

B. Bettens et E. Dubois.

Faculté des Sciences appliquées,
Chimie Générale - Radioactivation,
Université Libre de Bruxelles.

SUMMARY

The experimental determination of the exchange rate, first between the tritium fixed on the OH function and the hydrogen of the nucleus, and then between the tritium specifically fixed on the cycle and the OH function has been studied.

The experimental results are obtained by two different ways, the lyophilisation and the transformation in the corresponding phenolate.

By means of the experimental values we have calculated the activation energy of the exchange. With these values, it is possible to show that :

- due to its stability, the molecule can be used as tracer at high temperature in gaseous phase.*
- the compounds with labile hydrogen have a certain catalytic effect on the isotopic exchange.*

RESUME

L'étude comprend la détermination expérimentale des taux d'échange, d'une part entre le tritium fixé sur la fonction hydroxyle du phénol et les hydrogènes du noyau, et d'autre part entre le tritium marqué en position spécifique sur le cycle et la fonction hydroxyle.

Les résultats expérimentaux ont été obtenus par deux voies distinctes, la lyophilisation et la méthode de passage par le phénolate.

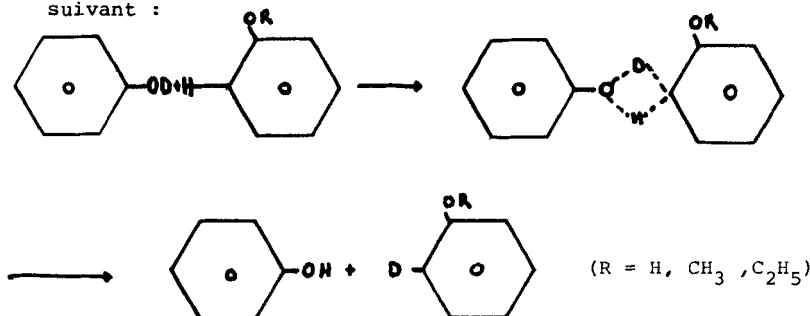
Ces valeurs expérimentales ont permis de trouver l'énergie d'activation de l'échange. A l'aide de cette valeur on a pu montrer :

- que la stabilité de la molécule permettait son utilisation comme traceur à haute température, en phase gazeuse.*
- que les agents à hydrogène labile avaient un rôle catalytique certain dans l'échange isotopique.*

I. TRAVAUX ANTERIEURS

Brodsky, Mikloukline, Graguerov et Kouktenko ont étudié le mécanisme de la transposition du deuterium dans le phénol et dérivés apparentés (anisole, phénétole), à 210°C et des temps de contact allant jusqu'à deux jours. L'analyse a été faite par comparaison des densités de l'eau lourde avant et après combustion des composés (1)

D'après l'auteur, le mécanisme est bimoléculaire et serait le suivant :



A l'équilibre, les quatre positions (hydroxyle, para et les deux ortho) sont deutérées.

Gold, Satchell et Lambert ont étudié la cinétique de la labilité du tritium pour le para crésol tritié en ortho, dans l'acide chlorhydrique (2).

Par comparaison avec l'échange du para crésol deutéré en ortho dans les mêmes conditions, la détritiation est deux ou trois fois plus lente que la dedeuterisation, les constantes cinétiques étant de l'ordre de 10⁻⁷ à 10⁻⁵ sec.

I.F. Tupitsyn et V.I. Komarov (3) ont publié une étude de la cinétique de l'échange entre le groupe OD et les positions 2,6 des phénols para substitués, en phase liquide à 150 et 180°C. Les énergies d'activation pour le phénol et le para-crésol sont de 20,5 et 23,8 kcal/mole.

Cet article, ainsi que celui de Brodsky permet de supposer que seules les positions ortho et para sont marquées au cours de l'échange, si on part de phénol marqué sur la fonction hydroxyle.

II. RESULTATS EXPERIMENTAUX

A. Synthèses des molécules de phénol tritié spécifiquement

La molécule tritiée sur la fonction OH est préparée par échange entre T_2O et C_6H_5OH à température ambiante. Les molécules tritiées en position ortho, para et méta sont obtenues par réduction catalytique des dérivés halogénés correspondants (4)

B. Etude de l'échange isotopique au départ de phénol marqué sur la fonction hydroxyle

1) Dispositif de passage du phénol à haute température

La figure 1 représente le schéma de l'installation. Le réacteur est constitué d'un tube en verre de silice d'un diamètre variable selon les temps de contact.

La zone isotherme du four (3,6cm) est déterminée par le profil longitudinal des températures. Le phénol est maintenu à l'état liquide dans la seringue par chauffage aux lampes Infra-Rouge et l'entrée du réacteur est légèrement préchauffée.

Une vanne de régulation de pression règle le débit du gaz vecteur (N_2) et la vitesse du courant gazeux est donné par le débitmètre à bulles.

L'utilisation d'un injecteur à vitesse variable combinée aux différents diamètres du réacteur permet de choisir le temps de contact et le rapport volumique entre le gaz vecteur et le phénol.

2) Calcul du temps de séjour

Si V est le volume isotherme du réacteur
 t le temps de séjour du phénol dans cette zone
 V' le débit volumique à la température du four

nous avons $V' = \frac{V}{t}$ (cm³/sec.)

Si P_ϕ et P_N sont respectivement les pressions partielles de phénol et d'azote à l'entrée du réacteur, on aura :

$$P_\phi + P_N = 1 \text{ atmosphère}$$

En négligeant la variation de pression atmosphérique, on aura les relations

$$V'_N = P_N V'$$

$$V'_\phi = P_\phi V' \quad V'_N \text{ et } V'_\phi \text{ en cm}^3/\text{Sec.}$$

où V'_N et V'_ϕ sont respectivement les débits volumiques d'azote et de phénol à la température de craquage.

Si N' est le débit d'azote à la température ambiante T_a , on aura :

$$N' = \frac{T_a}{T} V'_N$$

où T est la température de passage du phénol.

Connaissant le débit volumique de phénol à la température T , on peut calculer le débit molaire m' :

$$m' = V'_\phi \frac{273}{T} \frac{1}{22,4} 10^{-3}$$

et le débit massique M' :

$$M' = 94,1 m'$$

où 94,1 est la masse moléculaire du phénol.

A la température ambiante, le débit volumique du phénol W' sera :

$$W' = \frac{M'}{d} \cdot 60 \quad (\text{en ml/min})$$

où d est la densité du phénol.

On obtient finalement les relations liant les débits volumiques à la température ambiante, de phénol et d'azote aux différents paramètres.

Ces relations sont :

$$W' = \frac{94,1 \cdot 10^{-3} \cdot 273 \cdot 60 \cdot V' \cdot P_{\phi}}{d \cdot 22,4 \cdot T} \quad (\text{en ml/min.})$$

$$\text{et } N' = V' \cdot P_N \cdot \frac{T_a}{T} \quad (\text{ml/sec.})$$

Les valeurs de N' sont rassemblées dans le tableau I.

3) Méthode de comptage

Les comptages d'activité se font par scintillation liquide. Le compteur utilisé est un spectromètre à scintillation liquide TRI-CARB, modèle 500D. de la firme PACKARD.

Les conditions d'analyse sont les suivantes :

a) le milieu luminescent a pour composition :

1,4 dioxane :	2,5 litres
naphtalène :	250 grammes
P.P.O. :	25 grammes
P.O.P.OP. :	0,75 grammes

b) L'étalon de référence est du 1,4 dioxane tritié dont l'activité est de 150.000 d.p.m/ml. Cela correspond à une réponse au compteur de l'ordre de 24.500 c.p.m, ce qui équivaut à un rendement de 15-16%.

c) Les dilutions par le dioxane des échantillons à compter ont été évaluées pour se situer au niveau

des activités de l'étalon afin de rester dans la zone linéaire du compteur, c'est à dire au même rendement.

4) Mesures expérimentales

Le phénol marqué a été porté à des températures allant de 20 à 650°C pour des temps de séjour de 2, 2,5 ; 6 et 10 secondes.

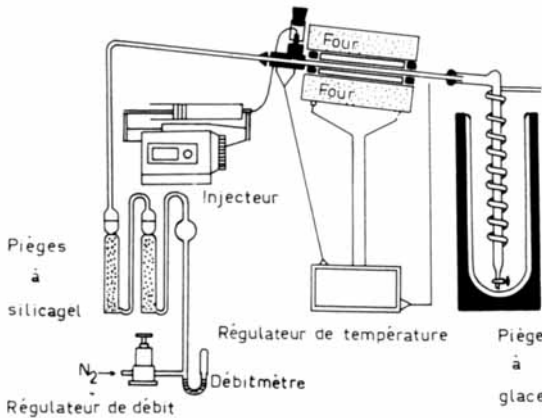


Fig.1. Installation de craquage à pression atmosphérique.

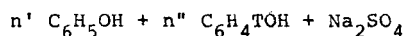
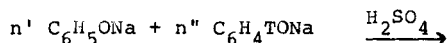
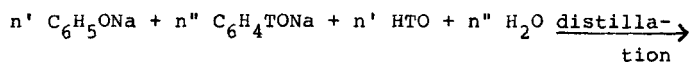
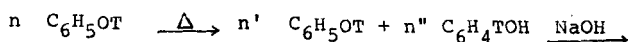
Nous nous sommes limités à 650°C pour ne pas dépasser la température de craquage. Nous évitons ainsi de devoir éliminer les produits secondaires.

Après passage dans le réacteur, le phénol est recueilli dans un piège. Il est ensuite traité selon deux voies :

- a) par la méthode du phénolate qui consiste à faire réagir le phénol avec une base forte (NaOH 10% en poids).

Le phénolate est porté à sec pour éliminer l'eau tritiée formée. Ensuite, on réacidifie le résidu solide jusqu'à pH 2 par H_2SO_4 (10% en volume) et on extrait à l'éther le phénol de la phase aqueuse. Après évaporation de l'éther, on retrouve le phénol dont l'activité est due au marquage sur le cycle.

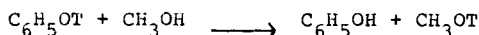
Le schéma réactionnel est donc :



Le pourcentage d'activité sur le cycle étant égal à

$$\frac{n''}{n} \times 100$$

- b) par échange isotopique entre le méthanol et le phénol tritié selon :



On travaille en présence d'un grand excès d'alcool pour laisser le minimum d'activité sur le phénol; le rapport molaire méthanol/phénol étant fixé à 200/1.

Le méthanol tritié est alors éliminé par distillation sous vide, pour éviter le chauffage et les risques d'échanges isotopiques ultérieurs.

Nous avons donc le schéma suivant :

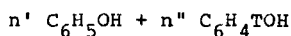
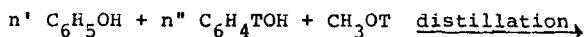
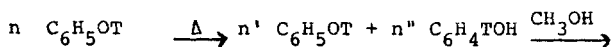
TABLEAU I. Débit d'azote en ml/min.

Temps de séjour (sec.).	2	2,5	6	10	
Vitesse d'in- ject.(ul/min.)	20	20	3,33	3,33	
TEMPÉRATURES (°C)	240.	—	8,81	4,96	2,84
	400	7,92	5,36	3,56	2,00
	500	6,18	3,96	2,97	1,66
	550	5,50	3,42	2,54	1,39
	600	4,82	2,89	2,35	1,27
	650	4,29	2,50	—	—

TABLEAU I.1.

% de migration $C_6H_5OT \rightarrow C_6H_4TOH$ par méthode de phénolate
en fonction de la température et du temps de contact .

Température °C	% de tritium sur le cycle			
	2sec.	2,5 sec.	6 sec.	10 sec.
20	0,127	0,127	0,127	0,127
240	—	0,52	0,56	0,71
400	1,06	1,08	2,99	4,04
500	2,85	4,02	6,81	10,5
550	4,90	5,76	10,4	—
600	6,52	6,93	—	—



Le phénol est ensuite dilué dans le dioxane et compté par scintillation liquide. Les pourcentages d'activité de migration du tritium obtenus par le phénolate sont rassemblés dans le tableau I.1. D'après ce tableau, nous avons tracé les courbes d'échange de la figure I.

D'autre part, les mêmes mesures effectuées par la méthode de lyophilisation permettent de vérifier les bilans d'activité.

Il est à noter que la valeur de migration à 20°C (0,127%) sera soustraite de tous les autres pourcentages. Cette activité sur le cycle provenant vraisemblablement soit de la synthèse du phénol marqué, soit d'un échange entre le tritium et l'hydrogène du cycle.

5) Calcul des constantes cinétiques

On considère que l'échange isotopique $\text{C}_6\text{H}_5\text{OT} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_4\text{TOH}$ est d'ordre un puisque seul le phénol intervient dans la réaction d'échange. Le processus pouvant a priori être mono ou bimoléculaire, dès lors k nous est donné par :

$$\ln(C_t/C_0) = kt$$

où C_t et C_0 sont respectivement les concentrations en phénol marqué sur l'hydroxyle au temps t et à l'instant initial.

En première approximation, nous avons

$$C_t/C_0 = \frac{100 - (x - 0,127)}{100}$$

où x est le pourcentage d'activité sur le cycle.

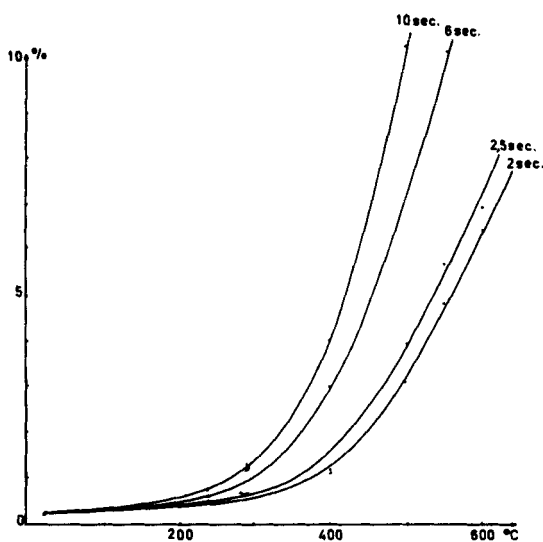


Fig. 1.1. Pourcentages d'échange $C_6H_5OT \rightarrow C_6H_4TOH$.

A partir des logarithmes des rapports C_t/C_0 obtenus à l'aide de la figure 1.1., nous avons recherché les constantes cinétiques par méthode graphique.

Les coefficients angulaires de ces droites fournissent les constantes cinétiques rassemblées dans le tableau 1.2.

TABLEAU I.2.

Valeurs des constantes cinétiques de l'échange $C_6H_5OT \longrightarrow C_6H_4TOH$

$k_{320} = 1,6250 \cdot 10^{-3}$	sec^{-1}
$k_{400} = 4,3750 \cdot 10^{-3}$	sec^{-1}
$k_{450} = 6,5475 \cdot 10^{-3}$	sec^{-1}
$k_{500} = 9,4750 \cdot 10^{-3}$	sec^{-1}
$k_{550} = 2,4625 \cdot 10^{-2}$	sec^{-1}

TABLEAU I.4.

Pourcentage calculé de la migration $C_6H_5OT \longrightarrow C_6H_4TOH$

T° (°C)	t (sec)	
	2	2,5
665	8,06%	10,07%
720	11,20%	13,79%
780	15,08%	18,32%
810	17,48%	21,18%
840	19,87%	23,88%
900	25,16%	30,04%

6) Calcul de l'énergie d'activation de l'échange

En appliquant la relation d'Arrhénius

$$k = A \exp(- E/RT)$$

où k est la constante cinétique pour une température T donnée, exprimée en °K, le graphique du logarithme de k en fonction de $1/T$ nous donne une droite dont le coefficient angulaire correspond à $\frac{E}{2,3R}$ (fig.I.2.)

la valeur de l'énergie d'activation ainsi déterminée est de :
11,6 Kcal/mole

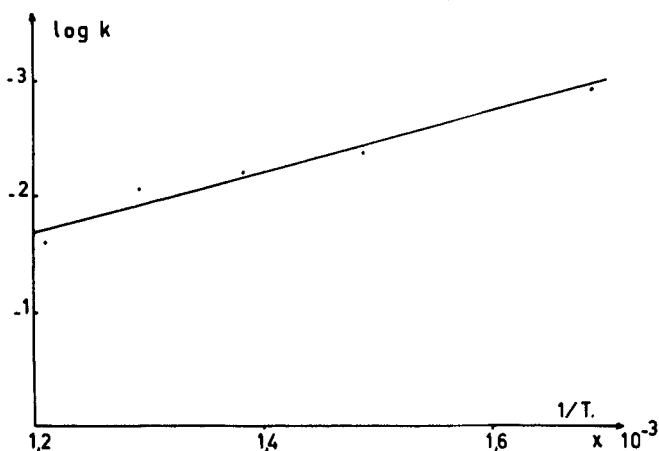


Fig.1.2. Energie d'activation (coefficient angulaire =-E/R)

7) Extrapolation des résultats expérimentaux par calcul

Partant des résultats expérimentaux précédents, nous avons recherché en extrapolant par calcul les constantes cinétiques à 665, 720, 780, 840 et 900°C qui sont les températures de craquage du phénol, ainsi que les pourcentages de marquage du noyau du phénol au départ de C_6H_5OT pour ces mêmes températures et les temps de contact de deux et 2,5 secondes.

Les résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau I.4.

C. Etude du phénol marqué en position spécifique sur le cycle

1) Résultats expérimentaux

Nous nous attendions à trouver des valeurs de pourcentage d'échange très faibles d'après la première partie de nos expériences; les liaisons C - T étant beaucoup plus stables que la liaison O - T.

Toutefois, en suivant un processus opérationnel similaire à celui de la première partie, nous avons obtenu des pourcentages de migration à priori inexplicables par leur importance.

Le temps ∞ est évidemment le temps de séjour du phénol à 20°C. Le temps de mise en contact avec le méthanol est de ± 3 heures pour 20 et pour 600°C. On peut déduire de ces résultats, que tout se passe comme si au fur et à mesure que l'échange de l'hydrogène de la fonction hydroxyle du phénol a lieu, celui-ci est remplacé par le tritium venant du cycle. On remarquera en effet qu'à température ambiante, la perte d'activité de la molécule après échange est considérable.

2) Perte d'activité en fonction du temps de lyophilisation

Nous avons supposé que les solvants contenant des hydrogènes labiles tel le méthanol, favorisent l'échange. Pour mettre en évidence cet effet, nous avons établi à température ambiante des courbes de pourcentage de diminution de l'activité des phénols en fonction du temps de lyophilisation (fig.I.3)

Il en résulte la séquence de labilité $o = p > m$; ce qui était prévisible, la position méta étant désactivée par rapport aux deux autres.

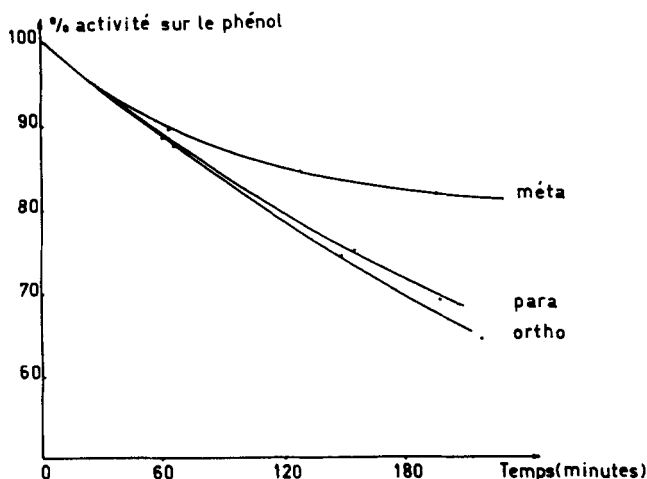


Fig. 1.3. Labilité de C_6H_4TOH en présence de CH_3OH .

3) Labilité du tritium fixé sur le cycle en fonction de la température

En utilisant les courbes 1.3 comme correction, nous pouvons déterminer l'influence de la température sur la stabilité des phénols tritiés. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1.6. D'après ces résultats, il apparaît que les molécules O-T et p-T sont stables à des températures de $600^\circ C$ et pour des temps de contact de 2,5 secondes, à condition toutefois de travailler en l'absence d'un solvant hydroxylique; dans le cas contraire l'établissement d'un facteur de correction deviendrait extrêmement laborieux (influence du rapport phénol/solvant, du temps de séjour etc...)

TABLEAU I.5.

Pourcentage d'activité retrouvé dans les phénols marqués sur le cycle et dans le méthanol.

	o - T	o - T	p - T	p - T	m - T
T° (°C)	20	600	20	600	20
t (sec)	infini	2,5	infini	2,5	infini
phénols	63,5%	76%	66,4%	57,8%	77,4%
CH ₃ OH	23,5%	27,2%	24,6%	34,0%	13,0%
bilan d'erreur	-13%	+3,2%	-9,0%	-8,2%	-9,6%

TABLEAU I.6

Activités sur le cycle du phénol en tenant compte des corrections dues à MeOH

	phénol o - T	phénol p - T
durée lyo	3 h 30	3 h 30
phénol act. en%	76	57,4
CH ₃ OH act. en%	27,2	34,0
correction théorique (%)	35	34
activités corrigées (%)	107,8	100

4) Ethérisation du phénol

Pour bloquer la position OH, nous avons éthérifié le phénol p-T par l'hexaméthylidisilazane.

La mesure de l'activité du méthanol après distillation a donné 36,7 μ ci par gramme de phénol, soit 0,99% de l'activité de départ du phénol (3718 μ ci/gr)

Cette perte peut d'ailleurs provenir d'un échange dû à une réaction d'éthérisation non complète.

Puisque selon la figure 1.3, nous aurions dû trouver une perte d'activité de 6 à 7% (30 minutes de lyophilisation), il est évident que la fonction OH sert d'intermédiaire au cours de la migration du tritium du cycle vers le méthanol.

D. Discussion des résultats

1. Considérations sur la précision de l'étude de C_6H_5OT

L'importance des agents à hydrogène labile comme facteur d'échange, nous amène à reconsidérer la précision des travaux concernant la labilité de C_6H_5OT , car ils jouent un rôle extracteur de l'activité du cycle.

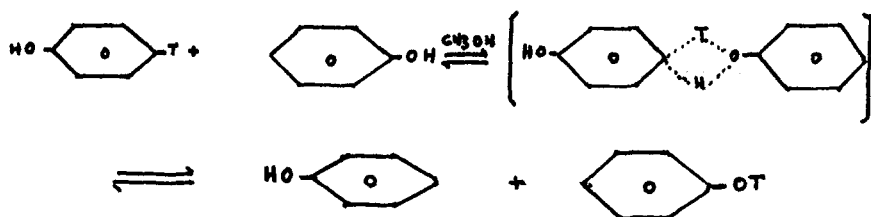
Dans les cas les plus défavorables (phénols o-T et p-T) l'équilibre d'échange correspond à une perte d'activité de l'ordre de 70 à 80% (par extrapolation des figures 1.3).

Cela revient à dire qu'après un temps infini de lyophilisation et pour un rapport molaire méthanol/phénol fixé à 200/1, il reste 20% d'activité sur le cycle.

Puisqu'au cours de l'échange $C_6H_5OT \longrightarrow C_6H_4TOH$, les activités mesurées sur le cycle par la méthode du phénolate ne dépassaient pas 10%, il est raisonnable d'estimer que seule une partie négligeable de l'activité ayant migré vers le cycle peut être retransférée vers la fonction hydroxyle.

2) Processus d'action des agents à hydrogène labile

Le rôle catalytique du méthanol et de l'eau ressort clairement de ce qui précède et peut être représenté par le schéma suivant :



Ensuite l'échange avec le méthanol suit la réaction

E. Conclusions

Nous avons montré dans la première partie de ce travail que le pourcentage de migration du tritium fixé sur la fonction hydroxyle demeure faible à température élevée ($\approx 25\%$ à 850°C pour des temps de contact de 2,5 secondes).

A partir des résultats expérimentaux obtenus sur l'échange $\text{C}_6\text{H}_5\text{OT} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_4\text{TOH}$, nous avons calculé les constantes cinétiques pour diverses températures ainsi que l'énergie d'activation évaluée à 11,6 kcal/mole.

Nous pouvons donc conclure que le marquage spécifique sur la fonction hydroxyle est relativement stable à température élevée.

Au cours de l'étude des phénols marqués spécifiquement en ortho, méta et para, nous avons mis en évidence le fait que le méthanol qui a un hydrogène labile fixé sur un hétéroatome exerce un rôle catalytique lors de la migration du tritium fixé sur le moyau aromatique vers l'alcool.

Cet échange catalysé par le méthanol se ferait en passant par

la fonction hydroxyle du phénol.

Par ailleurs, il a été mis en évidence qu'au cours de cette réaction d'échange, nous avons la séquence de réactivité des positions tritiées suivantes : para = ortho > méta ce qui correspond aux prévisions, vu l'activation due à l'atome d'oxygène.

Nous remercions vivement le département des radioisotopes du C.E.N. à Mol qui a permis la réalisation des différentes molécules marquées.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) Brodsky, Mikloukline, Grauerov, Kouktenko, Doklady Akademii Nauk SSSR, 1947, 57, 463
- 2) Gold, Lambert, Satchell; J.Chem. Soc. 1960, 2461-2466
- 3) I.F. Tupitsyn, V.I. Komarov; Reakt.Sposobnost Org. Soedin; 1969 6 (3) 616 - 26
- 4) B.Bettens, J.M. Gonze; Journal of labelled compounds - January March 1971 Vol.VII, n°1 p.1 -10