

## EFFET DU RAYONNEMENT $\gamma$ DU COBALT 60 SUR LE DIMÉTHYL-MERCURE ET LE DIÉTHYL-MERCURE PURS ET EN SOLUTION DANS LE BENZÈNE

CHARLES HEITZ

*Département de Chimie Nucléaire, Centre de Recherches Nucléaires, Strasbourg-Cronenbourg (France)*  
(Reçu le 28 octobre 1966)

### INTRODUCTION

Dans le cadre de l'étude du comportement des organométalliques sous l'effet des rayonnements  $\gamma$  et corpusculaires et des effets chimiques associés aux transformations nucléaires dans ces composés, nous avons examiné la radiolyse du diméthylmercure ( $\text{Me}_2\text{Hg}$ ) et du diéthylmercure ( $\text{Et}_2\text{Hg}$ ) purs et en solution dans le benzène.

Dans des mémoires précédents nous avons décrit les résultats de l'irradiation par le rayonnement  $\gamma$  de  $^{60}\text{Co}$  du diphenyl-mercure<sup>1</sup> et du triphenyl-bismuth<sup>2</sup> en solution dans le benzène et le chloroforme. En particulier, dans le cas des solutions benzéniques de  $\text{Ph}_2\text{Hg}$ , la radiolyse entraîne la libération du métal et la formation de radicaux libres.

### PARTIE EXPÉRIMENTALE

#### A. Préparation des produits

$\text{Me}_2\text{Hg}$  et  $\text{Et}_2\text{Hg}$  ont été préparés par la réaction du chlorure mercurique sur l'iodure de méthyl-magnésium et le bromure d'éthyl-magnésium et purifiés par distillation [ $E_b(\text{Me}_2\text{Hg}) = 92^\circ$  (760 mm),  $E_b(\text{Et}_2\text{Hg}) = 57^\circ$  (16 mm)]. Des composés marqués par le radiomercure ont été préparés de la même manière à partir de  $\text{HgCl}_2 + ^{203}\text{HgCl}_2$  ( $T = 47$  jours) et purifiés par distillation.

#### B. Irradiations

Les irradiations ont été effectuées à l'aide d'une source de  $^{60}\text{Co}$  dont l'intensité a décré de  $23 \times 10^{18} \text{ eV h}^{-1} \text{ cm}^{-3}$  à  $20 \times 10^{18} \text{ eV h}^{-1} \text{ cm}^{-3}$  au cours de ce travail. Les doses d'irradiation ont atteint  $6 \times 10^{21} \text{ eV cm}^{-3}$ . Les échantillons dégazés ( $2 \text{ cm}^3$  de solution ou 230 mg de  $\text{Me}_2\text{Hg}$ ) sont irradiés dans des ampoules scellées sous vide. Dans le cas de  $\text{Et}_2\text{Hg}$  pur, le scellement des ampoules entraîne une décomposition partielle du produit; aussi l'échantillon (600 mg) est-il introduit dans un barboteur et le dégazage assuré par passage d'un courant d'azote durant une heure.

#### C. Techniques analytiques

1. *Mesures radioactives.* Au cours de l'irradiation des composés marqués à l'état pur ou en solution il apparaît du mercure métallique qui est séparé par centri-

fugation puis dissous par l'acide nitrique. La mesure des activités des solutions organique et minérale permet la détermination de la décomposition du composé organomercurique.

Les mesures de radioactivité sont effectuées à l'aide d'une sonde à scintillation munie d'un cristal puits NaI (TI) 2" × 2".

2. *Chromatographie en phase gazeuse.* La décomposition de Me<sub>2</sub>Hg et Et<sub>2</sub>Hg ainsi que la formation d'hydrocarbures ont été suivies par chromatographie en phase gazeuse dans les conditions indiquées dans le Tableau 1. Le chromatographe est muni d'un détecteur à ionisation de flamme.

TABLEAU 1

ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES DES ÉCHANTILLONS IRRADIÉS

Composés analysés	Longueur de colonne	Support	Phase stationnaire	Température	Gaz vecteur
Me <sub>2</sub> Hg	2 m	sterchamol	20% FX 1150	45°	He
Et <sub>2</sub> Hg, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1 m	sterchamol	polyglycol 4000	70°	N <sub>2</sub>
CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	5 ou 2 m	silocel	20% squalane ou gel de silice	70°, 80°, 130°	N <sub>2</sub> (75%) + H <sub>2</sub> (25%)

3. *Détermination des rendements radicalaires.* Les rendements en radicaux libres ont été déterminés par la mesure de la vitesse de disparition du DPPH (diphényl-picryl-hydrazole) dans les solutions irradiées. Les concentrations initiales des solutions en DPPH étaient  $7 \times 10^{-4}$  M. Les mesures spectrophotométriques ont été effectuées à 7000 Å.

## RÉSULTATS

## A. Irradiation des composés purs

L'effet du rayonnement se traduit par une décomposition des deux composés organomercuriques (Fig. 1) accompagnée de la libération de mercure et de la formation de méthane, d'éthane ainsi que de butane dans le cas de Et<sub>2</sub>Hg (Fig. 2). Les rendements radiochimiques initiaux\* calculés d'après les résultats représentés sur les deux figures sont les suivants:

$$\begin{aligned} \text{pour Me}_2\text{Hg: } G_i(-\text{Me}_2\text{Hg}) &= 21 \pm 1 \\ G_i(\text{CH}_4) &= 14 \pm 3 \\ G_i(\text{C}_2\text{H}_6) &= 7 \pm 2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{pour Et}_2\text{Hg: } G_i(-\text{Et}_2\text{Hg}) &= 42 \pm 1 \\ G_i(\text{C}_2\text{H}_6) &= 52 \pm 5 \end{aligned}$$

\* Les rendements sont exprimés en unités *G*, nombre de molécules formées ou détruites par 100 eV d'énergie absorbée.

$$G_i(\text{n-C}_4\text{H}_{10}) = 10.5 \pm 1$$

$$G_i(\text{iso-C}_4\text{H}_{10}) = 2.1 \pm 0.2$$

$$G_i(\text{X}) \sim 2 \text{ (rendement rapporté au butane)}$$

Dans  $\text{Me}_2\text{Hg}$  irradié, il se forme avec un faible rendement un composé blanc ne

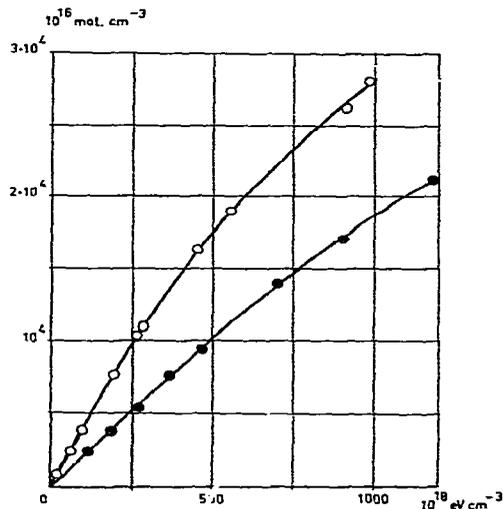


Fig. 1. Radiolyse de  $\text{Me}_2\text{Hg}$  (●) et  $\text{Et}_2\text{Hg}$  (○) irradiés à l'état pur. En ordonnée: nombre de molécules décomposées par  $\text{cm}^3$ .

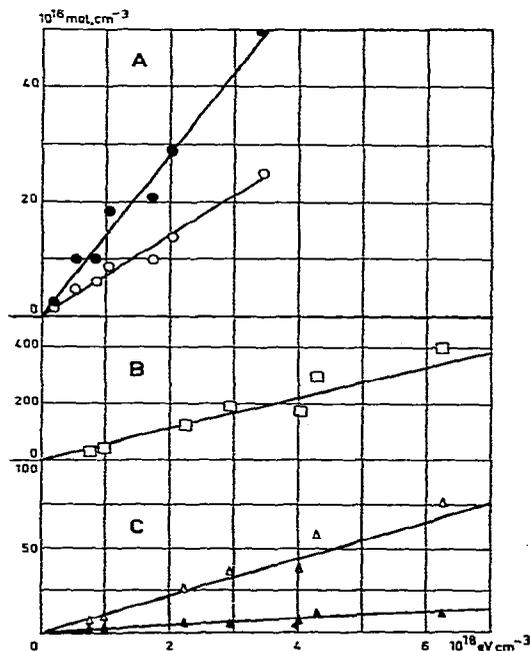


Fig. 2. (A) Formation de méthane (●) et d'éthane (○) au cours de l'irradiation du diméthyl-mercure pur. (B) Formation d'éthane (□) au cours de l'irradiation du diéthyl-mercure pur. (C) Formation de n-butane (△) et d'isobutane (▲) au cours de l'irradiation du diéthyl-mercure pur.

contenant pas de mercure et insoluble dans les solvants organiques (éther, benzène . . .); il s'agit vraisemblablement d'un hydrocarbure à longue chaîne. La formation de ce polymère entraîne un déficit important en radicaux  $\text{CH}_3$  dans le bilan de la transformation radiolytique; en effet  $G_i(-\text{Me}_2\text{Hg}) - [\frac{1}{2}G_i(\text{CH}_4) + G_i(\text{C}_2\text{H}_6)] = 7$ . Dans l'hypothèse d'un composé de formule générale  $(\text{CH}_2)_n$  et compte tenu de l'insolubilité du produit,  $n$  serait supérieur à 20 ce qui donnerait

$$\frac{n}{2} G_i[(\text{CH}_2)_n] = 7 \quad \text{et} \quad G_i[(\text{CH}_2)_n] < 0.7$$

Dans  $\text{Et}_2\text{Hg}$ , un composé gazeux "X" plus lourd que le butane n'a pas pu être identifié. Le bilan des produits formés conduit à un rendement  $G_i(-\text{Et}_2\text{Hg}) = 40.6$  en bon accord avec la détermination directe.

### B. Radiolyse des solutions de $\text{Me}_2\text{Hg}$ et de $\text{Et}_2\text{Hg}$ dans le benzène

1. *Décomposition des produits.* La libération de mercure est mesurée à l'aide de composés marqués par  $^{203}\text{Hg}$ . Les solutions irradiées sont également analysées par chromatographie en phase gazeuse; l'accord entre les résultats obtenus par les deux méthodes est satisfaisant, ce qui prouve qu'il ne se forme pas de composé organomercuriques a été suivie en fonction de la dose d'irradiation pour des solutions de  $G_i(-\text{R}_2\text{Hg})$ , R étant le radical méthyle ou éthyle. La décomposition des organomercuriques a été suivie en fonction de la dose d'irradiation pour des solutions de concentration initiale comprise entre  $10^{-3} \text{ M}$  et  $10^{-1} \text{ M}$ . Dans chaque cas on détermine le rendement initial  $G_i(-\text{R}_2\text{Hg})$  dont la variation en fonction de la concentration est représentée sur les figures 6 et 7.

2. *Formation de radicaux libres.* Les rendements en radicaux libres ont été

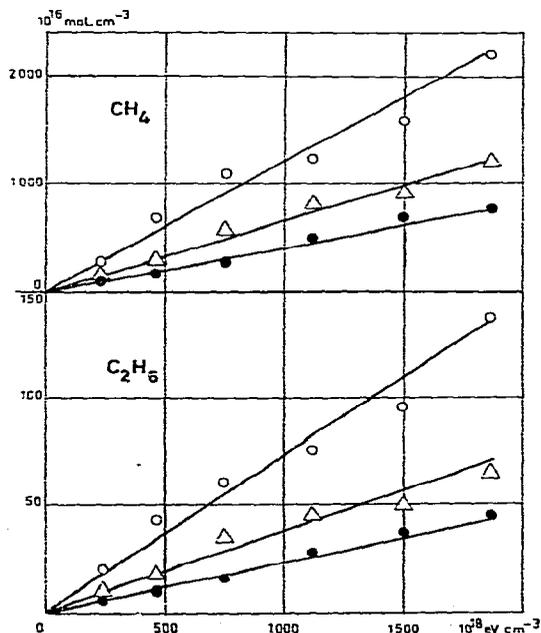


Fig. 3. Formation de méthane et d'éthane dans les solutions de  $\text{Me}_2\text{Hg}$  pour diverses concentrations initiales:  $10^{-1} \text{ M}$  (○),  $5 \times 10^{-2} \text{ M}$  (△),  $2.5 \times 10^{-2} \text{ M}$  (●).

déterminés pour des solutions de  $\text{Me}_2\text{Hg}$  de concentration  $0.1$  à  $2.5 \times 10^{-3} M$  et des solutions de  $\text{Et}_2\text{Hg}$  de concentration  $5 \times 10^{-2} M$  à  $2.5 \times 10^{-3} M$ . Pour ce dernier composé la détermination est compliquée par l'instabilité du composé et par la pyrolyse d'une fraction de  $\text{Et}_2\text{Hg}$  au cours du scellement des ampoules, particulièrement pour les concentrations supérieures à  $10^{-2} M$ . Les rendements  $G(-\text{DPPH})$  sont représentés Fig. 6 et 7 en fonction des concentrations initiales en  $\text{Me}_2\text{Hg}$  et  $\text{Et}_2\text{Hg}$ .

3. *Formation de produits gazeux.* La radiolyse des solutions de  $\text{Me}_2\text{Hg}$  est accompagnée de la formation de méthane et d'éthane (Fig. 3) tandis que la décomposition des solutions de  $\text{Et}_2\text{Hg}$  entraîne celle d'éthane, d'éthylène et de butane normal (Fig. 4). On observe deux différences notables par rapport à la radiolyse de  $\text{Et}_2\text{Hg}$  pur : la formation d'éthylène et l'absence d'isobutane. Les rendements initiaux

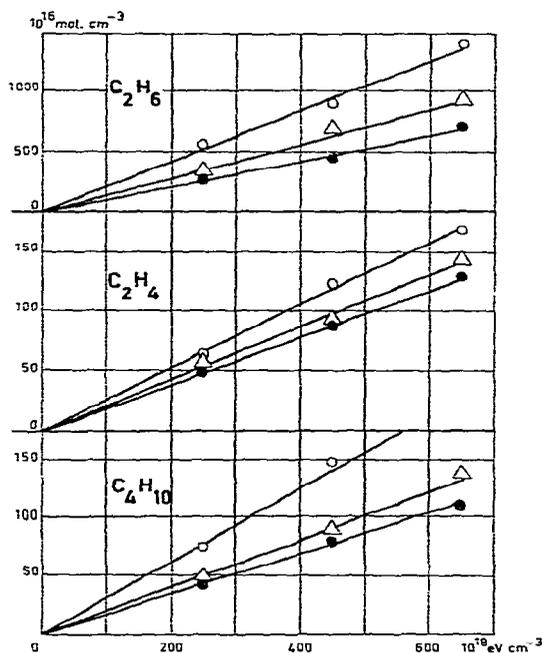


Fig. 4. Formation d'éthane, d'éthylène et de butane dans les solutions de  $\text{Et}_2\text{Hg}$  pour diverses concentrations initiales:  $10^{-1} M$  (O),  $5 \times 10^{-2} M$  ( $\Delta$ ),  $2.5 \times 10^{-2} M$  ( $\bullet$ ).

de formation des hydrocarbures gazeux sont représentés Fig. 6 et 7 en fonction de la concentration initiale des solutions de  $\text{Me}_2\text{Hg}$  et  $\text{Et}_2\text{Hg}$ .

4. *Formation de dérivés substitués du benzène.* Une fraction des radicaux  $\text{CH}_3\cdot$  et  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ , libérés par la radiolyse de  $\text{Me}_2\text{Hg}$  et  $\text{Et}_2\text{Hg}$ , conduit avec le solvant à la formation de toluène et d'éthylbenzène (Fig. 5). Les variations des rendements radiochimiques de ces deux composés avec la concentration sont également représentés sur les Fig. 6 et 7.

#### DISCUSSION

Dans les *composés purs* le rayonnement  $\gamma$  provoque en premier lieu la dis-

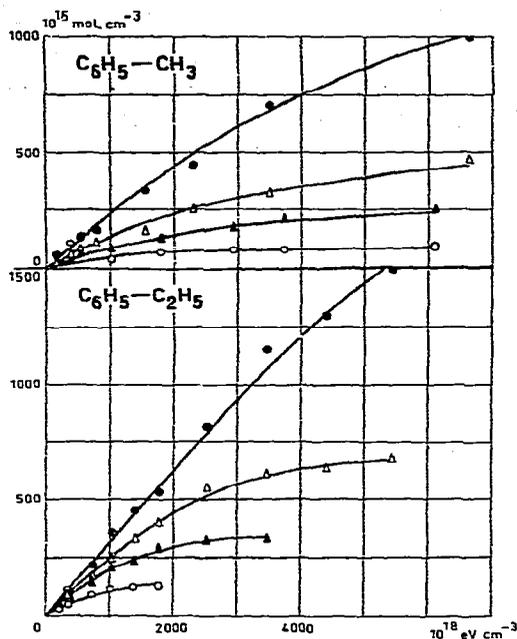


Fig. 5. Formation de toluène dans les solutions de  $\text{Me}_2\text{Hg}$  et d'éthylbenzène dans celles de  $\text{Et}_2\text{Hg}$  pour diverses concentrations initiales:  $10^{-1} M$  (●),  $5 \times 10^{-2} M$  (△),  $2.5 \times 10^{-2} M$  (▲),  $10^{-2} M$  (○).

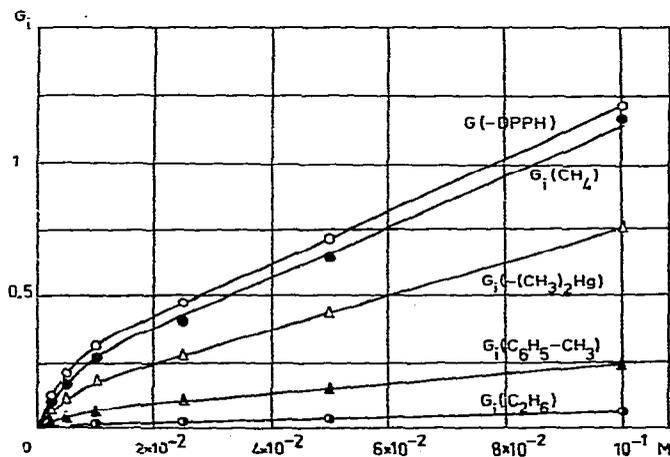
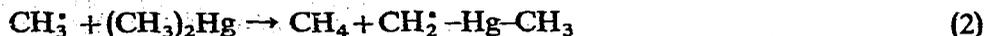


Fig. 6. Variation des rendements radiochimiques initiaux en fonction des concentrations initiales en  $\text{Me}_2\text{Hg}$ .

sociation des molécules



Les radicaux réagissent ensuite avec les molécules du milieu ou se recombinent. Pour le diméthyl-mercure les réactions sont les suivantes:



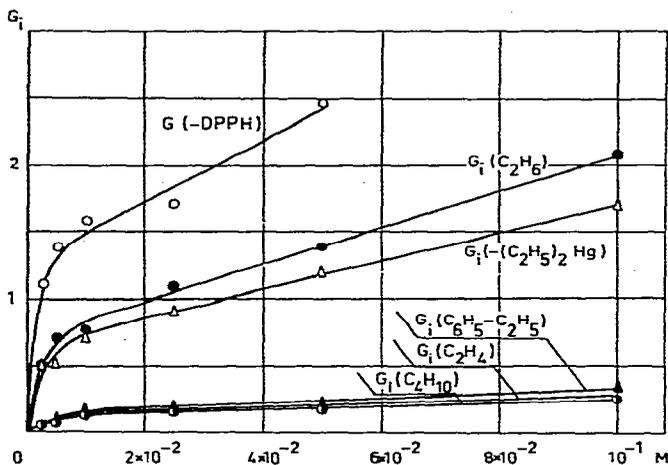
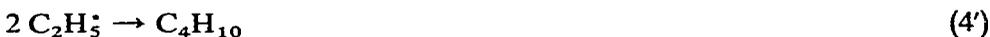
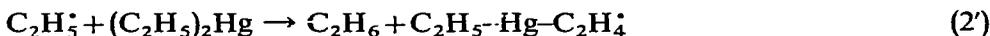


Fig. 7. Variation des rendements radiochimiques initiaux en fonction des concentrations initiales en  $\text{Et}_2\text{Hg}$ .



La réaction (4) retenue également par Rebbert et Ausloos<sup>3</sup> pour la photolyse de  $\text{Me}_2\text{Hg}$  en phase liquide, est favorisée en milieu condensé par des effets de cage; en effet le rapport  $G_i(\text{C}_2\text{H}_6)/G_i(-\text{Me}_2\text{Hg})$  est 0.33 pour le composé pur alors qu'il n'est que 0.09 pour la solution 0.1 M dans le benzène. Pour le diéthyl-mercure des réactions analogues conduisent à la formation d'éthane et de butane:



Pour la photolyse en phase gazeuse, Ivin *et al.*<sup>4</sup> préconisent également la réaction



L'absence d'éthylène parmi les produits de la radiolyse de  $\text{Et}_2\text{Hg}$  en phase condensée suggère une hydrogénation rapide ou la réaction avec un radical éthyle:



suivie de la stabilisation du radical butyle en butane. Les radicaux  $\text{CH}_2\text{-Hg-CH}_3$  et  $\text{C}_2\text{H}_4\text{-Hg-C}_2\text{H}_5$  formés au cours des réactions (2) et (2') se décomposent en biradicaux  $\text{CH}_2\dot{\text{C}}$  et  $\text{C}_2\text{H}_4\dot{\text{C}}$ ; le premier est à l'origine du polymère insoluble mis en évidence au cours de l'irradiation de  $\text{Me}_2\text{Hg}$ . Deux formes,  $\text{CH}_2\text{-}\dot{\text{C}}\text{H}_2$  et  $\text{CH}_3\text{-}\dot{\text{C}}\text{H}^{\bullet}$ , peuvent être attribuées à  $\text{C}_2\text{H}_4\dot{\text{C}}$  selon la localisation de la réaction d'abstraction d'hydrogène (2'). Ces radicaux subissent un réarrangement en éthylène mais celui-ci est plus rapide pour la configuration  $\text{CH}_2\text{-}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ , tandis que la réorganisation de  $\text{CH}_3\text{-}\dot{\text{C}}\text{H}^{\bullet}$  peut être compétitive avec des réactions plus rapides impliquant une molécule  $\text{Et}_2\text{Hg}$  ou un radical éthyle. Un radical isobutyle puis l'isobutane résultent alors de l'insertion du radical  $\text{CH}_3\text{-}\dot{\text{C}}\text{H}^{\bullet}$  entre deux atomes de carbone:



des solutions succédant à l'excitation du solvant dans son premier niveau sous l'effet de photons de longueur d'onde 2500 Å, on trace les droites de Stern-Volmer (Fig. 8) et on calcule les probabilités des réactions de transfert d'énergie<sup>6</sup>

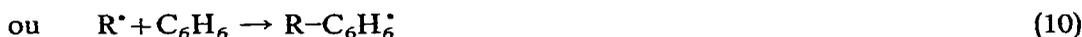


Celles-ci sont respectivement de 0.1 pour  $\text{Me}_2\text{Hg}$  et 0.6 pour  $\text{Et}_2\text{Hg}$  et dans le même rapport que les valeurs maximales de l'effet indirect  $G_0$ , calculées à partir de la relation

$$G_i = G_0(1 - e^{-\alpha c}) + \beta c$$

qui exprime la variation du rendement initial  $G_i(-\text{R}_2\text{Hg})$  en fonction de la concentration des solutés<sup>1</sup>. Pour  $\text{Me}_2\text{Hg}$ ,  $G_0 = 0.12$  et pour  $\text{Et}_2\text{Hg}$ ,  $G_0 = 0.66$ .

Les radicaux libérés suivant les réactions (1) et (1') réagissent sur le solvant ou sur le composé parent selon



suivi de



avec formation de méthane et de toluène lorsque  $\text{R}^*$  est le radical méthyle, d'éthane et d'éthylbenzène dans le cas du radical éthyle. Les dimères apparaissent au cours de réactions avec le soluté et des recombinaisons interradicaires :



Dans les solutions de  $\text{Me}_2\text{Hg}$  il se forme alors de l'éthane, dans celles de  $\text{Et}_2\text{Hg}$  du butane. Dans ce dernier cas la réaction (5') rend compte également de la formation d'éthylène. Les biradicaux formés par la décomposition de  $\text{C}_2\text{H}_4-\text{Hg}-\text{C}_2\text{H}_5$  subissent un réarrangement ou réagissent avec le solvant et de ce fait la formation d'isobutane, selon le processus décrit, est supprimée.

#### CONCLUSION

A l'exception de  $\text{Me}_2\text{Hg}$ , pour lequel le rendement radiochimique du polymère n'a pas pu être mesuré l'ensemble des bilans de la radiolyse est satisfait :

Composés purs :

$$G_i(-\text{Me}_2\text{Hg}) = \frac{1}{2}G_i(\text{CH}_4) + G_i(\text{C}_2\text{H}_6) + \frac{n}{2}G_i[(\text{CH}_2)_n]$$

$$G_i(-\text{Et}_2\text{Hg}) = \frac{1}{2}G_i(\text{C}_2\text{H}_6) + G_i(\text{n-C}_4\text{H}_{10}) + G_i(\text{iso-C}_4\text{H}_{10}) + G_i(\text{X})$$

Solutions de  $\text{Me}_2\text{Hg}$  et  $\text{Et}_2\text{Hg}$  dans le benzène :

$$G_i(-\text{Me}_2\text{Hg}) = \frac{1}{2}G_i(\text{CH}_4) + \frac{1}{2}G_i(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3) + G_i(\text{C}_2\text{H}_6)$$

$$G_i(-\text{Et}_2\text{Hg}) = \frac{1}{2}G_i(\text{C}_2\text{H}_6) + \frac{1}{2}G_i(\text{C}_2\text{H}_4) + \frac{1}{2}G_i(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_2\text{H}_5) + G_i(\text{C}_4\text{H}_{10})$$

Les résultats des Fig. 6 et 7 ainsi que ceux relatifs au diphényl-mercure<sup>1</sup> font ressortir les différences de radiosensibilité des trois composés en solution dans le benzène. Ces différences proviennent d'une part de la stabilité relative des trois produits et d'autre part des possibilités de transfert d'énergie entre le solvant et les solutés. Pour le diphényl-mercure, la probabilité  $p$  de la réaction de transfert d'énergie (8) est voisine de l'unité. Dans ce cas  $G_0 = 1$  et on constate que les rapports  $G_0/p$  ont sensiblement la même valeur pour les trois composés, soit 1.2 pour  $\text{Me}_2\text{Hg}$ , 1.1 pour  $\text{Et}_2\text{Hg}$  et 1 pour  $\text{Ph}_2\text{Hg}$ .

#### REMERCIEMENTS

Nous exprimons nos remerciements à Monsieur le Professeur J. P. ADLOFF pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail.

#### RÉSUMÉ

On décrit les effets du rayonnement  $\gamma$  du  $^{60}\text{Co}$  sur le diméthyl-mercure et le diéthyl-mercure purs et en solution dans le benzène. La dégradation radiolytique entraîne la libération de mercure et la formation de méthane et d'éthane; dans le cas du diéthyl-mercure il apparaît en plus du butane et dans les solutions benzéniques du toluène, de l'éthylbenzène ainsi que de l'éthylène. La formation de radicaux libres dans les solutions a été mesurée par le DPPH. Des mécanismes de réactions sont proposés.

#### SUMMARY

The effects of  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -radiation on dimethylmercury and diethylmercury pure and in benzene are described. The radiolysis produces metallic mercury, methane and ethane; besides diethylmercury leads to butane and the benzene solutions to toluene, ethylbenzene and ethylene. The radical yields have been measured with DPPH. Mechanism schemes are proposed.

#### RÉFÉRENCES

- 1 C. HEITZ ET J. P. ADLOFF, *Compt. Rend.*, 256 (1963) 216.
- 2 C. HEITZ ET J. P. ADLOFF, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 59.
- 3 R. E. REBBERT ET P. AUSLOOS, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3086.
- 4 K. J. IVIN, M. A. J. WUNEN ET E. R. STEACIE, *J. Phys. Chem.*, 56 (1952) 967.
- 5 A. M. GHOSE, *Nucl. Phys.*, 75 (1966) 539.
- 6 R. VOLTZ, J. KLEIN, C. TANIÉLIAN, H. LAMI, F. HEISEL, G. LAUSTRIAT ET A. COCHE, *Electron. Nucl., Compt. Rend. Colloq. Intern., Paris*, (1963) 71.

*J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) 401-410