

NOTES

ETUDE DE LA DEUTERATION DU DECANE

P. BOUCHET^{*}, R. LAZARO^{*}

et J. ROUVIERE^{**}

^{*}Laboratoire de synthèse et d'étude physicochimiques d'hétérocycles azotés.

^{**}Laboratoire des Interactions Moléculaires.

Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
Place E. Bataillon, 34060 Montpellier cédex.

SUMMARY :

In view of small angle neutronic diffusion studies of polyphasic systems we need n-decane totally and/or partially deuterated. Deuteration by isotopic exchange over Pd/c catalyst has been already studied (1-3). We have optimized the patented process (3) so that the yield of exchange has been brought up from 9% to 30%. The deuteration amount has been measured by three different ways: Mass and NMR spectrometry and densimetry. For the statistically partially deuterated samples, Mass spectroscopy is a very interesting tool.

Key words : Deuteration, n-decane, yield deuteration determination.

L'étude de la deutération des alcanes supérieurs a fait l'objet de plusieurs publications de la part de J.G. ATKINSON et coll. (1-2-3). Ces auteurs décrivent une méthode permettant d'obtenir avec des rendements de l'ordre de 45 % du n-décane-d₂₂ par rapport au décane initial et de 9,3 % par rapport au deutérium utilisé.

Le décane d₂₂ obtenu a un taux de deutération de 99,7 %. Pour avoir un meilleur contraste en diffusion centrale de neutrons,

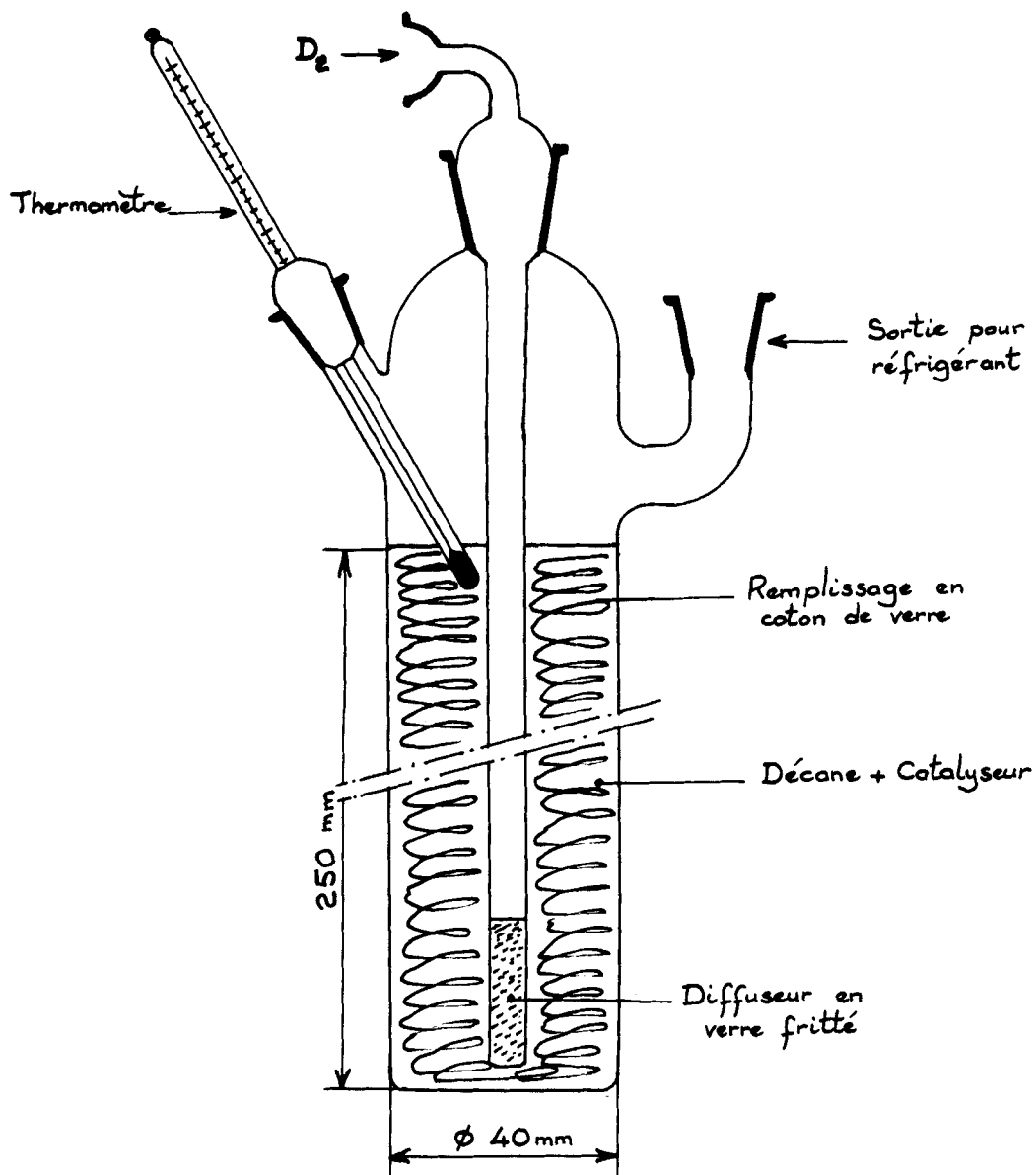


Schéma de l'appareillage.

nous avons besoin de n-décane partiellement deutéré, c'est-à-dire possédant les taux de deutération suivant 20-40-60-80. Dans ce but, nous avons étudié la cinétique et optimisé le rendement de la deutération du n-décane. Après des études préliminaires conduisant à des rendements moyens, nous avons conçu une cellule de deutération permettant d'obtenir le n-décane-d22 avec un rendement supérieur. Le principe de cette amélioration repose sur un contact plus efficace entre le décane, le deutérium et le catalyseur. A cette fin, nous avons dispersé celui-ci sur du coton de verre dans tout le volume utile du réacteur (voir le schéma de l'appareil en annexe).

L'évolution de la réaction est suivie par trois méthodes : la résonance magnétique nucléaire, la spectrométrie de masse et la densimétrie^{*}.

Les résultats obtenus à partir d'une réaction type : (Température 165°C ; débit de deutérium 15 ml/min ; masse de décane : 142 g ; masse de catalyseur : 20 g de palladium sur charbon à 5 %) sont reportés sur le tableau I.

TABLEAU I

TAUX DE DEUTERATION EN FONCTION DU TEMPS.

Taux de deutération	Temps écoulé 120h	215 h	344 h	532 h	760 h	865 h	995 h
R.M.N.	13 %	22	38	52	75	82	99,7
Spectro de masse	14 %	21	36	51	73	81,3	99,4
Densimétrie	13 %	21	35,5	50,5	74	80,5	99,5

^{*}Par densimétrie, le taux de deutération est déterminé à partir de la courbe d'étalonnage de mélanges en proportion donnée de décane (d25°C = 0,72618) et de décane-d22 (d25°C = 0,84196).

La deutération est directement proportionnelle au temps et la vitesse de deutération déduite des résultats du tableau I indique un taux de conversion du deutérium en décane-d22 de 29 %, nettement supérieur à celui obtenu par ATKINSON et ses collaborateurs.

Analyse des résultats par spectrométrie de masse.

En prenant une température de source très faible (30°), on peut analyser le pic moléculaire et les fragmentations avec une intensité suffisante. L'analyse type la plus intéressante est celle concernant le n-décane deutéré à 50 %. La répartition des pics autour du pic 153 (M+11) est gaussienne. La dispersion est reportée dans le tableau II.

TABLEAU II

Masse	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158
Intensité	5	12	22	58	89	100	94	78	53	31	8

On retrouve une répartition identique pour les massifs correspondant aux diverses fragmentations. La périodicité entre ces différents massifs revient à une perte initiale de M-32 (soit $M-C_2H_2D_3$) suivie de pertes successives de 15 correspondant à CHD. En conséquence, nous pouvons en déduire que la deutération est statistiquement d'un atome de deutérium par groupement méthylène. Par suite cet échantillon se révèle particulièrement intéressant pour les études en diffusion neutronique. Nous devons seulement admettre que les mélanges décane-normal - décane-d22 sont des solutions idéales.

1/ J.G. ATKINSON, M.O. LUKE et R. STUART, Can.J.Chem. 45, 1511 (1967).

2/ J.G. ATKINSON, M.O. LUKE et R. STUART, Chem.Comm., 474 (1967).

3/ J.G. ATKINSON et M.O. LUKE, Fr. 1560953 (1969).