

- [8] *L. Dubicki*, Austral. J. Chem. 25, 1141 (1972).
[9] *J. Wang & J. Baumann*, Inorg. Chem. 4, 1613 (1965).
[10] *Th. Kaden & A. Zuberbühler*, Talanta 18, 61 (1971).
[11] *Th. Kaden & A. Zuberbühler*, Helv. 54, 1361 (1971).
[12] *R. Tsuchida & S. Yamada*, Nature 176, 1171 (1955); *I. Ross*, Trans. Faraday Soc. 55, 1057 (1959); *L. Forster & C. Ballhausen*, Acta chem. scand. 16, 1385 (1962).
[13] *C. Jörgensen*, 'Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes', chap. 11, p. 207, Pergamon Press, Oxford 1964.
[14] *E. Kokot & R. Martin*, Inorg. Chem. 3, 1306 (1964).
[15] *A. Hansen & C. Ballhausen*, Trans. Faraday Soc. 61, 631 (1965).
[16] *L. Dubicki & R. Martin*, Inorg. Chem. 5, 2203 (1966).

50. Radiolyse des hydrocarbures

20e communication¹⁾

n-Alcanes en phase liquide de l'heptane au dodécane

par **Serge Rappoport** et **Tino Gäumann**

Institut de chimie physique de l'EPF, Lausanne

(7 IX 72)

Summary. Effects of dose and temperature on the yields of the majority of the radiolysis products of the *n*-heptane, *n*-octane, *n*-nonane, *n*-decane and *n*-dodecane have been determined. The G-values of the products, excepting dimers are approximately the same for all the above *n*-alcanes. The temperature dependence, expressed as an apparent activation energy is shown to be equal for all *n*-alcanes.

1. Introduction. Les travaux entrepris dans les dix dernières années sur la radiolyse des hydrocarbures ont porté essentiellement sur le *n*-hexane et le cyclohexane. Ce dernier a été choisi car il contient seulement un type de liaison carbone-carbone et de liaison carbone-hydrogène, ce qui rend son étude analytique plus simple. L'hexane présente par contre l'avantage de pouvoir être irradié en phase liquide à des températures plus basses, où les réactions ayant une énergie d'activation non nulle sont négligeables. Les différentes liaisons carbone-carbone et carbone-hydrogène de l'hexane et des autres *n*-alcanes permettent aussi d'avoir un plus grand nombre de renseignements sur le comportement des hydrocarbures à la radiolyse. Les seules études présentant une analyse complète des produits de la radiolyse des *n*-alcanes portent sur le pentane [1] [2] et sur l'hexane [3] [4]. Les résultats différant notamment d'un auteur à l'autre, il est difficile de tirer des conclusions sur le comportement général des *n*-alcanes en radiolyse. Nous avons donc déterminé les rendements G_0 de la majorité des produits d'irradiation d'une série de *n*-alcanes (*n*-heptane, *n*-octane, *n*-nonane, *n*-décane et *n*-dodécane) dans un large domaine de température. L'influence de l'effet isotopique a été étudié dans le cas du *n*-dodécane. Nous nous sommes limités à classer les produits d'irradiation en différents groupes et à donner une valeur moyenne $G_0(\text{groupe})$ pour tous les *n*-alcanes irradiés. La variation de ces valeurs avec la température est exprimé en énergie d'activation apparente, calculée à partir de

¹⁾ 19. Communication: Helv. 54, 1373 (1971).

la relation $\ln G_0 = f(1/T)$. Ces énergies n'ont pas forcément de signification théorique mais elles permettent de déterminer la distribution des produits d'irradiation à d'importe quelle température. Dans un prochain mémoire, nous nous efforcerons de décrire les mécanismes de formation des produits d'irradiation et de montrer leur importance relative.

2. Partie expérimentale. - 2.1. *Substances.* Le *n*-heptane «Fluka Purum» (≥ 99 moles%) a été traité par l'oléum afin d'éliminer les traces d'heptènes. Le produit séché et distillé a été ensuite purifié par chromatographie en phase gazeuse sur une colonne de Tris-(cyano-2-éthoxy)-1, 2, 3-propane (longueur 9 m). Le contrôle de l'heptane effectué par chromatographie du méthane au tétradécane montre que les seules impuretés présentes avant irradiation sont des heptènes (principalement *cis*-heptène-3: $< 10^{-3}$ mole%) et des isohéptanes (principalement diméthyl-1, 2-cyclopentane et méthyl-3-pentane: $< 10^{-4}$ mole%). Le *n*-octane (99,81 moles%, impuretés: cycloalcanes + isoalcanes), le *n*-nonane (99,68 moles%, impuretés: cycloalcanes + isoalcanes), le *n*-décane (99,69 moles%, impuretés: cycloalcanes) et le *n*-dodécane (99,7 moles%, impuretés: *n*-alcanes et isoalcanes), de pureté «Phillips Research Grade» ont été employés sans purification supplémentaire. Leur concentration en alcènes ne dépassait pas 10^{-5} moles%.

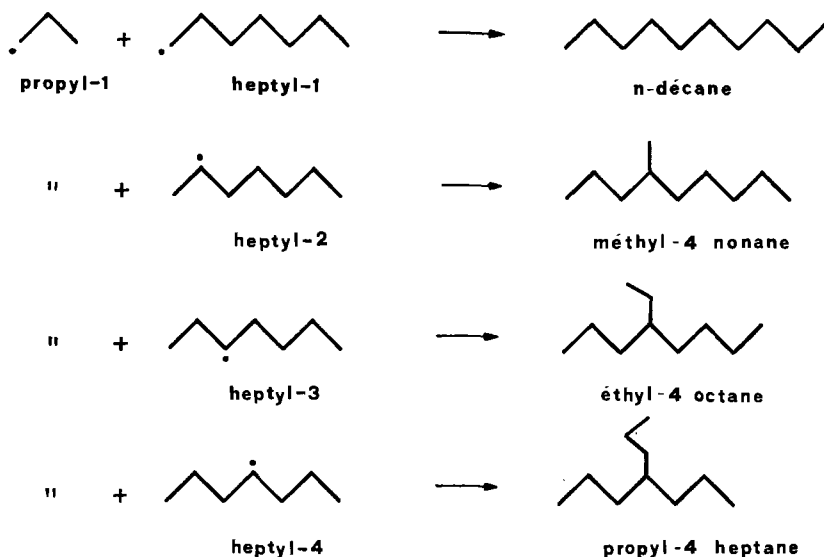
2.2. *Synthèses.* On a utilisé la méthode mise au point par Mercea dans la préparation d'eau lourde [5] pour deutérier le dodécane. Un échange catalytique (Ni sur terre d'infusoires, 140°) en contre-courant permet d'obtenir rapidement des hydrocarbures deutériés d'une pureté isotopique élevée [6]. La pureté isotopique des produits a été contrôlée par spectrométrie de masse: degré de deutération = 98,2% (impuretés isotopiques: 28,6% $C_{12}D_{25}H$, 7% $C_{12}D_{24}H_2$, 1,1% $C_{12}D_{23}H_3$).

2.3. *Irradiation.* Des volumes de 0,5 ml de *n*-alcane dégazé et séché sur tamis moléculaire «Linde 4A» ont été transférés par sublimation puis scellés sous vide après un dernier dégazage ($p < 10^{-3}$ Torr) dans des ampoules en verre Pyrex. La fraction de l'alcane en phase gazeuse au-dessus du liquide ne dépassait jamais 1%. Les échantillons ont été irradiés dans un porte-ampoule dont la température était maintenue constante à $\pm 1^\circ$ par circulation d'un liquide réfrigérant entre -75 et 20° et au-dessus de 20° par de l'eau. L'irradiation a été effectuée par rayonnement dans une source au Cobalt 60 (Gammacell 220), dont l'intensité de dose a varié de 0,5 à 0,3 Mrad/h. L'intensité a été déterminée par dosimètre Fricke ($G(Fe^{3+}) = 15,45$; $(Fe^{3+}) = 2174$ l/mole \cdot cm à 305 nm et à 23,7°). Chaque série d'alcane comprenait huit ampoules irradiées, à des doses différentes entre 1 et 10 Mrads. La dépendance de la dose a été étudiée, jusqu'à 40 Mrads pour l'heptane.

2.4. *Analyse des produits.* 2.4.1. *Classification des produits.* Les études faites sur la radiolyse de l'hexane liquide [3] [5] ont permis de déterminer la plupart des produits formés en cours d'irradiation. Leur nombre croissant rapidement avec la longueur de la chaîne de l'alcane irradié, nous avons utilisé une classification qui groupe les produits suivant le nombre d'atomes de carbone dans la molécule. Cette classification permet de réunir des produits qui semblent s'être formés par les mêmes mécanismes radiolytiques et qui sont analysés dans un même chromatogramme. Ce dernier avantage évite les déviations qu'on observe dans les rendements radiolytiques lorsque l'analyse des produits d'un même groupe est effectuée sur deux appareils différents. Si l'alcane irradié est $n-C_nH_{2n+2}$, les sept groupes comprennent: (a) l'hydrogène; (b) les produits de bas poids moléculaire (PBPM) comprenant les *n*-alcanes ayant de 1 à $n-1$ atomes de carbones; (c) l'alcane irradié C_nH_{2n+2} (dans notre cas $n = 7, 8, 9, 10$ et 12); (d) les alcènes C_nH_{2n} correspondant à l'alcane irradié; (e) les produits de poids moléculaire intermédiaire (PI) comprenant des alcanes isomères ayant de $n+1$ à $2n-1$ atomes de carbone; (f) les dimères (D) $C_{2n}H_{4n+2}$; (g) les polymères ayant un nombre d'atomes de carbone supérieur à 2n.

Tous les produits excepté l'alcane irradié (c) et les polymères (g) ont été analysés. Les polymères semblent être produits en très petites quantités à dose et à température faibles par des réactions secondaires [7]. Bien que leur quantité augmente rapidement avec la température [1], leur détermination pose des problèmes que nous n'avons pas essayé de résoudre. On peut expliquer formellement la formation des produits intermédiaires par la combinaison de différents radicaux C_nH_{2n+1} , formés en position 1, 2, 3, ... Q, par la scission d'une liaison C-H dans l'alcane C_{2n+2} irradié, avec des radicaux $C_mH_{2m+1}^-$, (mcn), résultant de la scission d'une liaison C-C.

On peut par exemple exprimer schématiquement les réactions des différents radicaux heptyles avec le radical propyle obtenus dans la radiolyse du *n*-heptane ($n = 7$) par



pour chaque produit intermédiaire on obtient Q isomères ayant le même nombre d'atomes de carbone. Les dimères sont formés par combinaison de deux radicaux C_nH_{2n+1} , chacun d'eux pouvant avoir son électron non apparié dans Q positions différentes. Certains des $Q(Q+1)/2$ dimères ont deux atomes de carbone asymétriques et donnent par chromatographie un doublet plus ou moins résolu, dû aux formes diastéréomères *méso* et *dl*. Pour n pair le nombre de ces doublets est $n(n-2)/8$ et pour n impair $(n-1)(n-3)/8$. Ce mode de formation permet d'introduire à côté de la nomenclature conventionnelle, la nomenclature condensée suivante plus appropriée: le produit d'addition d'un radical C_aH_{2a+1} en position α avec un radical C_bH_{2b+1} en position β sera appelé le $(\alpha-\beta)C_{a+b}$ (avec $\beta \geq \alpha$); ainsi le $C_3H_{11}-1$ additionné au $C_7H_{13}-3$ aura pour nom le $(1-3)C_{12}$.

Le nombre de produits analysés dans la radiolyse des *n*-alcane, de l'heptane au décane, augmente rapidement de 45 pour le premier à 90 pour le second. Le rendement de chacun de ces produits étant très faible, seule la chromatographie en phase gazeuse, utilisant un détecteur à ionisation de flamme, permet leur séparation et leur mesure quantitative.

L'hydrogène a été mesuré par détermination de la pression dans un volume connu à $\pm 2\%$, au moyen d'un MKS *Baratron* Pressure Meter.

2.5. Analyse par chromatographie en phase gazeuse. Tous les produits du méthane aux dimères ont été séparés et analysés quantitativement par chromatographie en phase gazeuse. Les caractéristiques des colonnes et des programmes de température utilisés sont donnés dans le tableau 1. Afin de connaître l'ordre d'éluion des produits formés, nous avons analysé par chromatographie isotherme une série d'hydrocarbures ayant de 2 à 24 atomes de carbone, formés par irradiation des *n*-alcane, du pentane au dodécane. Les indices de rétention à 100° de tous les produits intermédiaires et les dimères et la variation de cet indice avec la température ont fait l'objet d'un autre mémoire [8]. Les seuls alcane non séparés sont pour l'heptane irradié le méthyl-6-tridécane ($= (1-2)C_{14}$) et le *dl*-diméthyl-6,7-dodécane ($= (2,2)dlC_{14}$), pour le nonane irradié le tridécane ($n-C_{13}$) et le propyl-6-undécane ($= (1,4)C_{14}$) et pour le décane irradié le tétradécane ($n-C_{14}$) et le propyl-6-dodécane ($= (1,4)C_{15}$). Les indices de rétention des monoalcènes ont été déterminés sur diméthylsulfolane à 12° et sur *Ucon* HB 2000 à 18 et 30° . Les valeurs données dans le tableau 2 sont les moyennes, arrondies à 0,5 unités, de cinq déterminations. Les hauteurs des pics ont été comparées avec celles obtenues par les mélanges de différents alcane et alcènes en solution dans le même alcane que l'alcane irradié. Des courbes, de calibration (en $\mu\text{mole/g alcane}\cdot\text{mm}$) ont permis de déterminer pour chaque substance la réponse du détecteur en mm. Lorsque les pics étaient très larges (alcènes sur colonnes polaires à basses températures) ou lorsque la séparation entre deux pics était insuffisante (dimères diastéréomères *méso* et *dl*) leur surface totale a été mesurée par planimétrie.

Tableau 1. Conditions utilisées pour les différentes analyses chromatographiques

Substance irradiée	Produits analysés	Colonne longueur	phase stationnaire	Programme de température
C ₇ , C ₈ , C ₉ , C ₁₀ , C ₁₂ C ₇	PBPM = C ₁ -C ₈ C ₇ H ₁₄ } C _n H _{2n} C ₁₀ H ₂₀ }	9 m	20% DMS	12°
C ₇ , C ₈ , C ₉ C ₁₀	C _n H _{2n} C ₁₀ H ₂₀ }	50 m	Ucon HB 2000	14,5° 25° T _i /P _i - T _f ; A ^a)
C ₇ C ₈ C ₉ C ₁₀	PI et D: C ₉ -C ₁₄ PI et D: C ₁₀ -C ₁₆ PI et D: C ₁₁ -C ₁₈ PI et D: C ₁₂ -C ₂₀ }	50 m	Apiezon L	60/5-130; 0,42 60/5-150; 0,42 80/6-170; 0,42 90/6-195; 0,42
C ₁₂	PBPM: C ₅ -C ₁₁	100 m	MBMA ^b)	55/20-160/30; 0,83

a) T_i: température initiale en °; P_i: période initiale en minutes; T_f: température finale;
A: accroissement linéaire de la température en °/min.

b) L'analyse des produits d'irradiation du C₁₂ a été effectuée sur une colonne capillaire de 90 m avec comme phase stationnaire un mélange de *m*-bis(*m*-phénoxy-phénoxy)-benzène et d'Apiezon L dans un rapport 4:1.

Tableau 2. Indices de rétention (I_R) sur DMS et sur Ucon HB 2000 des *n*-alcènes de C₃H₆ à C₁₀H₂₀

Produit	I _R			Produit	I _R		
	DMS 12°	Ucon 18°	HB 2000 30°		DMS 12°	Ucon HB 18°	2000 30°
Méthane	100	100	100	<i>cis</i> -3	753,5	729,5	730
Ethane	200	200	200	<i>trans</i> -2	762,5	738,5	738,5
Propane	300	300	300	<i>cis</i> -2	772,5	747	748
Propylène	355			Octane	800	800	800
Butane	400	400	400	<i>Octène</i> -1	844	821	821
Butène-1	449			<i>trans</i> -4	835,5	818	818
<i>trans</i> -2	477			<i>trans</i> -3	844,5	825	825
Pentane	500	500	500	<i>trans</i> -2	861	838	838
Pentène-1	544			<i>cis</i> -2	870	840,5	846
<i>trans</i> -2	569			Nonane	900	900	900
<i>cis</i> -2	574			Nonène-1		921,5	922
Hexane	600	600	600	<i>trans</i> -4		917,5	918
Hexène-1	645			<i>cis</i> -4			921
<i>trans</i> -3		632,5	631	<i>trans</i> -3		923,5	924
<i>trans</i> -2		637,5		<i>cis</i> -3		928,5	
<i>cis</i> -2		648,5		<i>trans</i> -2		937	937
Heptane	700	700	700	<i>cis</i> -2		943,5	
Heptène-1	744,5	721,5	722	Decène-1			1021,5
<i>trans</i> -3	743	724,5	724,5	<i>trans</i> -5			1016,5

3. Radiolyses et résultats. Les *n*-alcane ont été irradiés en phase liquide dans un domaine de température variant entre quelques degrés au-dessus de leur point de fusion et 50°. Le rendement radiolytique de chaque produit diminuant avec le nombre d'atomes de carbone de l'alcane irradié, on a utilisé des doses allant jusqu'à 10 Mrads pour l'heptane et jusqu'à 15 Mrads pour le décane. L'heptane a fait l'objet de l'étude la plus complète avec 11 déterminations indépendantes à différentes températures.

3.1. Radiolyse du *n*-heptane. 3.1.1. Influence de la dose. La fig. 1 montre les rendements de quelques produits d'irradiation de l'heptane à -60° , pour des doses allant de 1 à 40 Mrads. La dose est pratiquement sans influence sur la valeur *G* des *n*-alcane de CH_4 à C_6H_{14} , les produits intermédiaires de C_8H_{18} à $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$ et les dimères monosubstitués en $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$. On remarque cependant

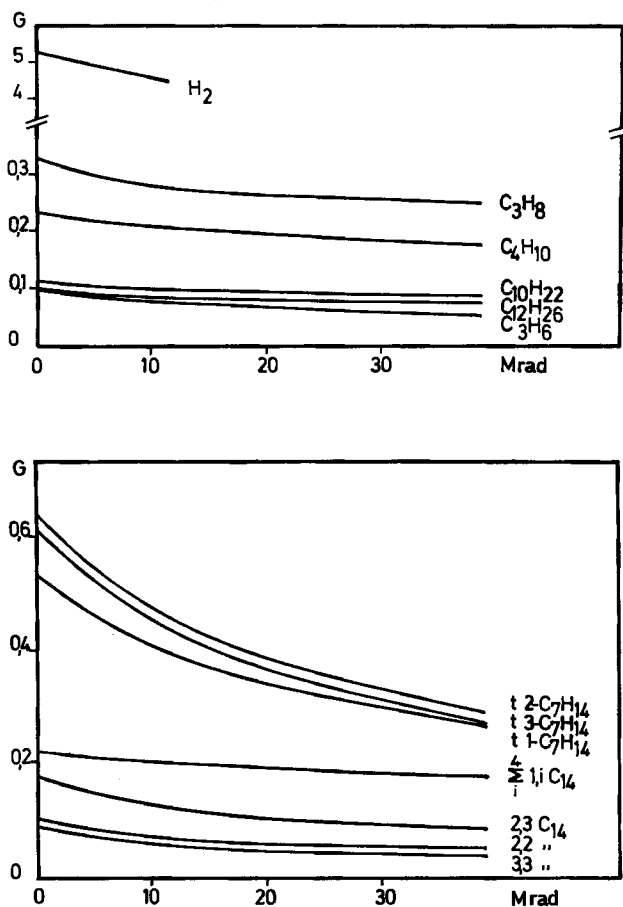


Fig. 1. Variation du rendement des produits d'irradiation à -60° du *n*-heptane en phase liquide en fonction de la dose

une faible dépendance de la dose lorsque l'irradiation a lieu à des températures supérieures à 0° . On observe un effet de dose pour les alcènes de C_2H_4 à C_6H_{12} et pour les dimères disubstitués à partir de 15 Mrads. Afin d'éviter les réactions secondaires qui entraînent la variation des rendements avec la dose, le *n*-heptane a été irradié à des doses inférieures à 10 Mrads. Dans le cas de l'hydrogène, l'influence de la dose est déjà sensible entre 1 et 10 Mrads et $G_0(\text{H}_2)$ a été déterminée par extrapolation.

3.1.2. *Influence de la température.* Les rendements à dose nulle G_0 , exprimés en nombre de molécules formées ou détruites par 100 eV d'énergie absorbée (G (en molécule/100 eV) = 0,965 G' (en mole/g. Mrad)), sont obtenus avec une bonne approximation par la moyenne des rendements calculés à huit doses différentes de 1 à 10 Mrads. Aux températures supérieures (50°) l'approximation devient moins bonne pour certains produits et le G_0 a été calculé par régression linéaire. Le tableau 3 donne le rendement des 40 principaux produits d'irradiation de l'heptane à -60, 25 et 50°. Les G_0 à -60° et à 50° sont les moyennes de deux déterminations indépendantes. Les

Tableau 3. Rendements G_0 des produits d'irradiation du n-heptane en phase liquide à -60, 25 et 50°

Produits	G_0			Produits	G_0		
	-60°	25°	50°		-60°	25°	50°
Hydrogène	3,85	5,25	5,31	<i>n</i> -C ₁₀	0,027	0,015	0,012
Méthane	0,02	0,03	0,04	(1-2)C ₁₀	0,045	0,029	0,019
Ethane/Ethylène	0,29	0,43	0,52	(1-3)C ₁₀	0,038	0,026	0,015
Propane	0,31	0,46	0,46	(1-4)C ₁₀	0,020	0,013	0,008
Propène	0,11	0,12	0,13	<i>n</i> -C ₁₁	0,023	0,011	0,010
Butane	0,22	0,32	0,36	(1-2)C ₁₁	0,044	0,028	0,018
Butène-1	0,07	0,08	0,08	(1-3)C ₁₁	0,038	0,026	0,016
Butène-2	0,01	0,01	0,01	(1-4)C ₁₁	0,019	0,012	0,008
Pentane	0,25	0,32	0,33	<i>n</i> -C ₁₂	0,021	0,011	0,008
Pentène-1	0,07	0,07	0,07	(1-2)C ₁₂	0,040	0,025	0,016
Pentène-2	0,02	0,02	0,01	(1-3)C ₁₂	0,038	0,022	0,014
Hexane	0,06	0,05	0,05	(1-4)C ₁₂	0,018	0,009	0,007
Hexène-1	0,02	0,02	0,02	<i>n</i> -C ₁₄	0,027	0,016	0,012
Heptène-1	0,55	0,49	0,45	(1-2)C ₁₄	0,096	0,067	0,050
<i>trans</i> -Heptène-3	0,63	0,57	0,54	(1-3)C ₁₄	0,089	0,060	0,040
<i>cis</i> -Heptène-3	0,16	0,13	0,14	(1-4)C ₁₄	0,044	0,029	0,023
<i>trans</i> -Heptène-2	0,69	0,69	0,66	(2-2)C ₁₄	0,109	0,148	0,153
<i>cis</i> -Heptène-2	0,24	0,24	0,25	(2-3)C ₁₄	0,194	0,267	0,270
<i>n</i> -C ₉	0,058	0,021	0,015	(2-4)C ₁₄	0,096	0,131	0,136
(1-2)C ₉	0,051	0,036	0,024	(3-3)C ₁₄	0,086	0,122	0,119
(1-3)C ₉	0,039	0,027	0,027	(3-4)C ₁₄	0,088	0,118	0,118
(1-4)C ₉	0,021	0,013	0,0084	(4-4)C ₁₄	0,019	0,025	0,026

octanes apparaissent sur le chromatogramme dans la traînée du pic de l'heptane et les valeurs obtenues peu reproductibles, n'ont pas été indiquées. Les tridécanes, peu abondants, sont élués en même temps que les dimères disubstitués et leurs rendements n'ont pas pu être déterminés. La concentration relative de ces alcanes avec $n+1$ et $2n-1$ atomes de carbone est faible [1] [4]; elle peut cependant être aisément calculée [9]. Des alcanes qui peuvent être formés par combinaison de radicaux isopropyle et isobutyle avec des radicaux pentyles, ont été observés dans la radiolyse du pentane [2], mais de tels produits n'ont pas été trouvés dans le cas de l'heptane. On remarque la présence d'alcènes en concentration non négligeable parmi les dimères à températures et doses élevées. Leur dépendance avec la dose est caractéristique des produits formés par réactions secondaires et leur rendement G_0 est nul. Certains auteurs indiquent cependant que ces alcènes formés parmi les produits intermédiaires et les dimères ne dépendent pas de la dose [1] [2]. L'heptane a été irradié, à -74, -68, -60, -50, -25, -10, 0, 25 et 50°; l'effet de la température sur les rendements est montré dans la figure 2 pour différents groupes de produits.

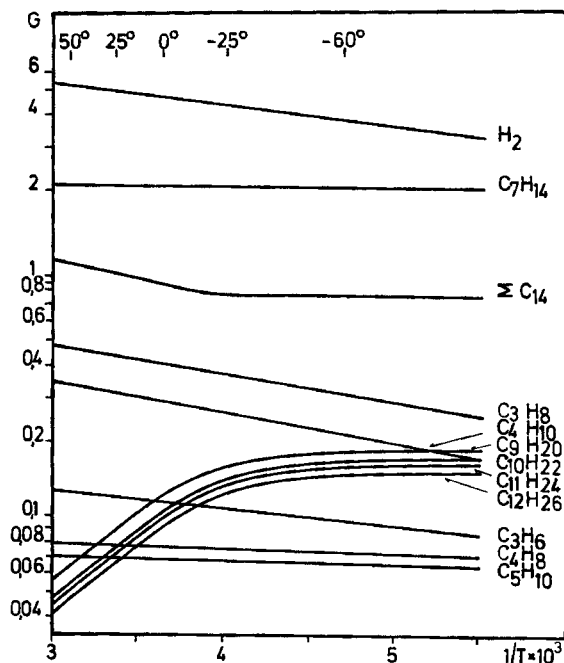


Fig. 2. Variation du rendement des produits d'irradiation du *n*-heptane en phase liquide en fonction de la température

Les rendements de l'hydrogène, des *n*-alcane de CH_4 à C_6H_{14} et des dimères augmentent avec la température alors que ceux des alcènes restent constants et que ceux des produits intermédiaires diminuent. La représentation de $\ln G_0$ en fonction de $1/T$ permet de calculer des énergies d'activation apparentes pour les produits dont la variation est donnée par une droite. On obtient pour l'hydrogène une énergie d'activation de 0,41 kcal/mole et un rendement de 5,25 à 25°, comparable aux $G = 5,7$ et $G = 4,9$ déterminés respectivement par Topchiev [10] et par Saraeva [11].

Les heptènes ont un rendement total de 2,05 indépendant de la température; ce sont par importance décroissante les *trans*-heptène-2, *trans*-heptène-3, *cis*-heptène-2 et *cis*-heptène-3. Un rendement ($G = 2,25$) et un ordre semblable ont été obtenus par Saraeva [12]. Le rapport *trans/cis* est égal à 3 pour l'heptène-2 et à 4 pour l'heptène-3. Le rendement des produits intermédiaires et celui des dimères reste constant à basse température jusqu'à -25° , puis le premier diminue avec la température suivant une droite correspondant à une énergie d'activation de $-1,6$ kcal/mole, alors que le second montre une variation correspondant à une énergie d'activation de 0,68 kcal/mole. Le méthane a été analysé en même temps que les autres hydrocarbures de bas poids moléculaire en injectant dans le chromatographe, avec une seringue, le liquide irradié, sans précautions spéciales. Sa grande volatilité permet d'expliquer les rendements très faibles obtenus ($G = 0,03$ au lieu de 0,12 dans le cas de l'hexane [4]).

3.2. Radiolyse du *n*-octane. Toutes les valeurs G_0 du tableau 4, à l'exception de celles de l'hydrogène qui ont été obtenues par extrapolation à dose nulle, sont les moyennes des rendements calculés à huit doses différentes de 1 à 10 Mrads. Celles indiquées pour les produits intermédiaires et les dimères sont les moyennes de trois déterminations indépendantes.

3.3 Radiolyse du *n*-nonane. Les valeurs G_0 des produits d'irradiation du *n*-nonane, données dans le tableau 5 et la fig. 3 sont les moyennes des rendements déterminés à huit doses différentes de 2–12 Mrads. $G_0(\text{H}_2)$ a été obtenu par extrapolation à dose nulle.

3.4. Radiolyse du *n*-décane. Le *n*-décane a été irradié en phase liquide à la température la plus basse possible (-25°) et à 50° . Les valeurs G_0 , indiquées dans le tableau 6 ont été obtenues en

Tableau 4. Rendements G_0 des produits d'irradiation du n-octane en phase liquide à -50° , 0 et 50°

Produits	G_0		
	-50°	0°	50°
Hydrogène	4,25	4,65	5,45
Méthane	0,02	0,02	0,02
Ethane et Ethylène	0,27	0,30	0,39
Propane	0,35	0,40	0,47
Propène	0,08	0,07	0,08
Butane	0,37	0,38	0,41
Butène-1	0,06	0,04	0,02
Butène-2	0,01	0,01	0,01
Pentane	0,27	0,31	0,35
Pentène-1	0,06	0,04	0,02
Pentène-2	0,01	–	–
Hexane	0,25	0,29	0,34
Hexène	0,04	0,04	0,04
Heptane	0,05	0,03	0,06

Produits	G_0 -50°	Produits	G_0 -50°
Octène-1	0,41	<i>n</i> -C ₁₂	0,022
<i>trans</i> -Octène-4	0,28	<i>iso</i> -C ₁₂	0,121
<i>trans</i> -Octène-3	0,50	<i>n</i> -C ₁₃	0,016
<i>cis</i> -Octène-3	0,17	<i>iso</i> -C ₁₃	0,090
<i>trans</i> -Octène-2	0,54	<i>n</i> -C ₁₄	0,013
<i>cis</i> -Octène-2	0,21	<i>iso</i> -C ₁₄	0,073
<i>n</i> -C ₁₀	0,029	<i>n</i> -C ₁₆	0,022
<i>iso</i> -C ₁₀	0,091	<i>iso</i> -C ₁₆ ^{a)}	0,222
<i>n</i> -C ₁₁	0,025	<i>iso</i> -C ₁₆ ^{b)}	0,615
<i>iso</i> -C ₁₁	0,085		

a) alcanes isomères ayant un substituant.

b) alcanes isomères ayant deux substituants.

NB. La distribution des différents isomères des produits intermédiaires et des dimères peut être aisément déterminée, v. [9].

Tableau 5. Rendements G_0 des produits d'irradiation du n-nonane en phase liquide à $-50, 0$ et 50° a)

Produits	G_0			Produits	G_0		
	-50°	0°	50°		-50°	0°	50°
Hydrogène	4.30	5.00	5.68	<i>cis</i> -Nonène-3	0,06	0,06	0,07
Méthane	0,02	0,02	0,02	<i>trans</i> -Nonène-2	0,45	0,47	0,54
Ethane et				<i>cis</i> -Nonène-2	0,16	0,20	0,26
Ethylène	0,18	0,24	0,30	<i>n</i> -C ₁₁	0,028	0,013	0,012
Propane	0,21	0,29	0,35	<i>iso</i> -C ₁₁	0,078	0,62	0,042
Propène	0,06	0,07	0,07	<i>n</i> -C ₁₂	0,031	0,15	0,013
Butane	0,21	0,26	0,27	<i>iso</i> -C ₁₂	0,086	0,65	0,037
Butène-1	0,05	0,06	0,05	<i>n</i> -C ₁₃	–	–	–
Butène-2	0,005	0,005	0,005	<i>iso</i> -C ₁₃	0,150	0,090	0,043
Pentane	0,25	0,31	0,32	<i>n</i> -C ₁₄	0,022	0,010	0,008
Pentène-1	0,06	0,07	0,06	<i>iso</i> -C ₁₄	0,146	0,089	0,043
Pentène-2	–	–	–	<i>n</i> -C ₁₅	0,013	0,008	0,006
Hexane	0,19	0,24	0,29	<i>iso</i> -C ₁₅	0,086	0,059	0,036
Hexène-1	0,05	0,05	0,06	<i>n</i> -C ₁₆	0,012	0,007	0,008
Heptane	0,15	0,20	0,21	<i>iso</i> -C ₁₆	0,075	0,054	0,036
Heptène-1	0,04	0,04	0,05	<i>n</i> -C ₁₈	0,019	0,011	0,010
Nonène-1	0,39	0,41	0,41	<i>iso</i> -C ₁₈ ^{b)}	0,239	0,153	1,135
<i>trans</i> -Nonène-4	0,41	0,45	0,48	<i>iso</i> -C ₁₈ ^{c)}	0,744	0,944	1,127
<i>trans</i> -Nonène-3	0,56	0,57	0,66				

a) La distribution des différents isomères des produits intermédiaires et des dimères peut être aisément déterminée, v. [9].

b) un substituant.

c) deux substituants.

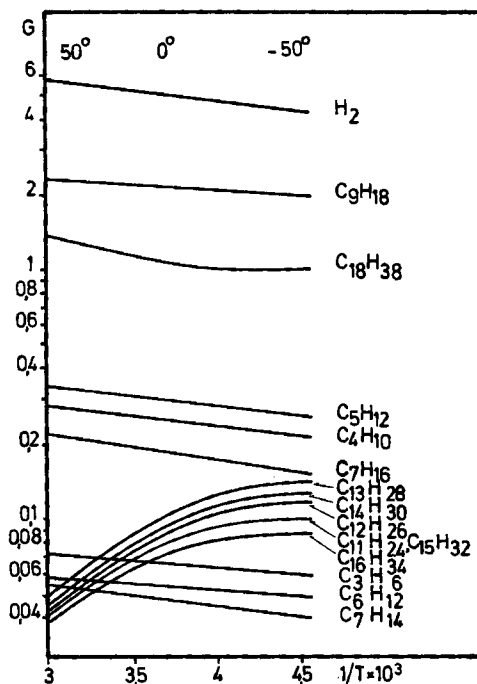


Fig. 3. Rendement des produits du n-nonane en fonction de la température d'irradiation

Tableau 6. Rendements G_0 des produits d'irradiation du n-décane en phase liquide à -25 et 50° a)

Produits	G_0		Produits	G_0	
	-25°	50°		-25°	50°
Hydrogène	4,52	4,90	<i>trans</i> -Décène-3	0,58	
Méthane	0,02	0,02	<i>cis</i> -Décène-3	0,07	
Ethane et Ethylène	0,22	0,25	<i>trans</i> -Décène-2	0,38	
Propane	0,28	0,29	<i>cis</i> -Décène-2	0,13	
Propène	0,06	0,06	<i>n</i> -C ₁₂	0,0086	0,0127
Butane	0,22	0,26	<i>iso</i> -C ₁₂	0,0300	0,0457
Butène-1	0,05	0,05	<i>n</i> -C ₁₃	0,0084	0,0084
Butène-2	0,003	0,004	<i>iso</i> -C ₁₃	0,0279	0,0337
Pentane	0,30	0,38	<i>n</i> -C ₁₄	0,0065	0,0059
Pentène-1	0,05	0,05	<i>iso</i> -C ₁₄	0,0309	0,0329
Pentène-2	0,006	0,008	<i>n</i> -C ₁₅	0,0077	0,0067
Hexane	0,24	0,31	<i>iso</i> -C ₁₅	0,0364	0,0356
Hexène-1	0,04	0,04	<i>n</i> -C ₁₆	0,0059	0,0056
Heptane	0,18	0,19	<i>iso</i> -C ₁₆	0,0328	0,0343
Heptène-1	0,03	0,03	<i>n</i> -C ₁₇	0,0050	0,0057
Octane	0,16	0,17	<i>iso</i> -C ₁₇	0,0299	0,0354
Nonane	0,07	0,07	<i>n</i> -C ₁₈	0,0046	0,0046
Décène-1	0,39		<i>iso</i> -C ₁₈	0,0281	0,0283
<i>trans</i> -décène-5 } <i>trans</i> -décène-4 } <i>cis</i> -décène-5 } <i>cis</i> -décène-4 }	0,50		<i>n</i> -C ₂₀	0,0087	0,0070
			<i>iso</i> -C ₂₀ b)	0,127	1,154
	0,05		<i>iso</i> -C ₂₀ c)	1,52	1,64

a) La distribution des différents isomères des produits intermédiaires et des dimères peut être aisément déterminée, v. [9].

b) alcanes isomères ayant un substituant.

c) alcanes isomères ayant deux substituants.

faisant la moyenne des rendements calculés à neuf doses différentes de 4 à 15 Mrads sauf pour l'hydrogène, les alcènes de C₃H₆ à C₁₀H₂₀ et les dimères disubstitués dont les G_0 ont été déterminés par régression linéaire.

3.5. *Radiolyse du n-dodécane.* La radiolyse de C₁₂H₂₆, C₁₂D₂₆ et celle du mélange C₁₂H₂₆-C₁₂D₂₆ 1:1 ont été effectuées à 0 et 70° à huit doses différentes de 1 à 9 Mrads. Les rendements obtenus sont donnés dans le tableau 7. Les valeurs de G_0 indiquées pour C₁₂H₂₆ à 70° sont les moyennes de deux déterminations indépendantes.

4. Discussion. - Les *n*-alcanes présentent approximativement les mêmes types de liaison C-C et C-H. On peut donc s'attendre pour tous les alcanes irradiés à une grande similitude dans les valeurs G_0 obtenues ainsi que dans la variation de ces valeurs avec la température. C'est ce que montre le tableau 8 dont les chiffres basés essentiellement sur les résultats de ce présent travail, ont été calculés ailleurs [13]. Le rendement radiolytique de l'hydrogène, des produits de bas poids moléculaire (PBPM), des alcènes C_nH_{2n} correspondant à l'alcane irradié et des produits intermédiaires est indépendant du nombre de carbones de l'alcane irradié.

Seuls les alcènes C_nH_{2n} ont un G_0 ne dépendant pas de la température. Tous les autres produits varient d'une manière continue avec la température à l'exception

Tableau 7. Rendement G_0 des produits d'irradiation du n-dodécane, du n-dodécane deutérié et du mélange n-dodécane/n-dodécane deutériés 1:1, en phase liquide à 0 et 70°

Produits	G_0							
	0°			70°				
	$C_{12}H_{26}$	$C_{12}H_{26}/C_{12}D_{26}$ 1:1	$C_{12}D_{26}$	$C_{12}H_{26}$	$C_{12}H_{26}/C_{12}D_{26}$ 1:1	$C_{12}D_{26}$		
Hydrogène	4,90	3,74	3,04	5,09			3,34	
Méthane	0,01		0,01	0,01			0,01	
Ethane et								
Ethylène	0,09		0,09	0,08			0,14	
Propane	0,13		0,15	0,11			0,24	
Propène	0,023		0,016	0,020			0,023	
Butane	0,13		0,15	0,11			0,23	
Butène-1	0,018	a)	b)	0,014	0,018	a)	b)	0,016
Pentane	0,19	0,08	0,10	0,23	0,20	0,17	0,18	0,29
Pentène-1	0,27			0,022	0,031			0,024
Hexane	0,21	0,09	0,13	0,28	0,20	0,08	0,12	0,30
Hexène-1	0,021			0,025	0,022			0,021
Heptane	0,20	0,08	0,11	0,25	0,18	0,08	0,13	0,28
Heptène-1	0,025	0,02		0,026	0,027	0,02		0,034
Octane	0,15	0,07	0,07	0,17	0,16	0,08	0,09	0,19
Octène-1	0,038	0,02	0,01	0,026	0,027	0,01	0,01	0,026
Nonane	0,11	0,05	0,05	0,10	0,14	0,06	0,07	0,15
Nonène-1	0,03	0,02	0,01	0,025	0,027	0,02	0,01	0,026
Décane	0,11	0,04	0,04	0,10	0,12	0,05	0,05	0,10
Décène-1	0,035	0,02	0,02	0,022	0,031	0,02	0,01	0,025
Undécane				0,03				

a) Produit d'irradiation non deutérié.

b) Produit d'irradiation complètement deutérié.

Tableau 8. Rendement radiolytique et variation avec la température des produits d'irradiation des n-alcane

	PBPM				
	H_2	$C_2H_6-C_{n-1}$ $H_{2(n-1)+2}$	$C_2H_4-C_{n-1}$ $H_{2(n-1)}$	C_nH_{2n}	PI
G_0	5,2	1,1	0,38	2,2	0,56
(T)	(25°)	(-50°)	(-50°)		(-25°)
E_A	0,35	0,50	0,20	0	0 pour $T < -25^\circ$ -1,5 pour $T < -25^\circ$
kcal/mole					

NB. Pour les n-alcane aux températures indiquées, les valeurs données sont obtenues par extrapolation.

des produits intermédiaires et des dimères qui ont un G_0 constant au dessous de -25° , puis qui varient de manière opposée au dessus de cette température. Les dimères sont les seuls produits dont le G_0 croît avec le nombre de carbones de l'alcane irradié, (tableau 9).

Tableau 9. Rendement radiolytique et variation avec la température des dimères

Alcane irradié	G(Dimères) T < -25°	Energie d'activation apparente (T < -25°)	Référence
C ₅ H ₁₂	0,70	0,68 kcal/mole	[1]
C ₆ H ₁₄	0,70	0,59 kcal/mole	[4]
C ₇ H ₁₆	0,75	0,68 kcal/mole	ce travail
C ₈ H ₁₈	0,85		ce travail
C ₉ H ₂₀	0,95	0,68 kcal/mole	ce travail
C ₁₀ H ₂₂	1,40 ^{a)}		ce travail
C ₁₆ H ₃₄	1,40 ^{b)}	0,59 kcal/mole	[14]
C ₁₇ H ₃₆	1,30 ^{b)}		[15]

a) Cette valeur a été corrigée (voir chap. 4).

b) G(Dimères) dans le cas du C₁₆H₃₄ et du C₁₇H₃₆ a été calculé par extrapolation.

Nous avons mis en évidence le comportement analogue des *n*-alcane (du pentane à l'hexadécane [13]) par rapport aux différences d'irradiation. Certains résultats expérimentaux s'écartent cependant des valeurs attendues; ce sont par exemple le G(C₂H₆-C₇H₁₆) obtenu dans la radiolyse de l'octane à -50° et les G(produits intermédiaires) et G(dimères) obtenus dans la radiolyse du décane à -25°. En tenant compte des G déterminés à d'autres températures et de la variation avec la température, on peut calculer des valeurs plus précises:

$G(\text{C}_2\text{H}_6\text{-C}_7\text{H}_{16})_{-50^\circ} = 1,35$ pour l'octane et $G(\text{PI})_{-25^\circ} = 0,47$ et $G(\text{D})_{-25^\circ} = 1,40$ pour le décane.

L'utilisation simultanée des tableaux 8 et 9 de et la fig. 4 permet de déterminer la distribution des produits d'irradiation à n'importe quelle température. Il nous semblait nécessaire d'acquérir une idée d'ensemble sur le comportement des *n*-alcane en radiolyse avant d'étudier plus profondément les différents mécanismes de formation des produits et de proposer un modèle plus satisfaisant [9].

Nous remercions sincèrement le *Fonds National Suisse de la recherche scientifique* pour l'aide apportée à ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. O. Koch, J. P. Houtman & W. A. Cramer, J. Amer. chem. Soc. 90, 3326 (1968).
- [2] W. P. Bishop & R. F. Firestone, J. phys. Chemistry 74, 2274 (1970).
- [3] T. J. Hardwick, J. phys. Chemistry 64, 1623 (1960).
- [4] H. Widmer & T. Gäumann, Helv. 46, 2766 (1963).
- [5] V. Mercea, Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Klasse Chemie, 7, 61 (1964); 7, 69 (1964).
- [6] Chr. Bosshard, O. Pivinger & T. Gäumann, à paraître.
- [7] H. Widmer & T. Gäumann, Helv. 46, 944 (1963).
- [8] S. Rappoport & T. Gäumann, Helv. 56, (1973), à paraître.
- [9] S. Rappoport & T. Gäumann, Helv. 56, (1973), à paraître.
- [10] A. V. Topchiev, «Radiolysis of Hydrocarbons», Elsevier Amsterdam (1964).
- [11] M. B. Muratbekov & V. V. Saraeva, Chem. Abstr. 72, 479 (1970), no. 61 309.
- [12] M. B. Muratbekov & V. V. Saraeva, Chem. Abstr. 72, 479 (1970), no. 61 310.
- [13] T. Gäumann, S. Rappoport & A. Ruf, J. phys. Chemistry, 76, 3851 (1972).
- [14] W. E. Falconer & R. Salovey, J. chem. Physics 44, 3151 (1966).
- [15] W. E. Falconer & R. Salovey, J. phys. Chemistry 70, 3203 (1966).