

295. Radiolyse des hydrocarbures

21^e communication¹⁾

Mécanismes radicalaires et non-radicalaires dans les *n*-alcane en phase liquide

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

Institut de chimie-physique de l'EPF, Lausanne

(24 VII 1973)

Summary. Contributions of radical and non-radical processes have been determined in the formation of radiolysis products of *n*-heptane, *n*-octane, *n*-nonane and *n*-decane in a large range of temperature. Calculations are based on the combination and the dismutation of radicals, both reactions having nearly the same importance. Hydrogen abstraction reactions become important above -25° . Intermediate molecular weight products and dimers are formed by statistical combination of the various radicals resulting from C–C and C–H scission. At low temperature, low molecular weight products are formed by both radical and non-radical processes, the second one being more important (3/4 for alkanes and 2/3 for olefins). The yield of radicals increases with the chain length of the irradiated *n*-alkane and amounts to 4.5 for *n*-heptane and 6.8 for *n*-decane at -25° . This increase is due only to radicals from C–H scission, while the yield of radicals from C–C scission remains constant. Scission of $\text{CH}_2\text{--CH}_2$ bonds is favored for bonds inside the molecule, but this affect diminishes with chain length and $\text{CH}_2\text{--CH}_2$ rupture is equally probable at all positions for *n*-alkanes heavier than decane. Methyl C–H scission is 2.7 times less probable than methylene C–H scission. The radiolysis of mixtures of protonated and deuterated *n*-alkanes is shown to be able to give information concerning basic processes in radiation chemistry.

1. Mécanismes radicalaires. – Les nombreuses études faites sur la radiolyse des hydrocarbures en phase liquide ont mis en évidence, par des méthodes physiques [1–2] et chimiques [3], l'importance des radicaux. La formation de certains produits peut être entièrement attribuée à des mécanismes radicalaires et l'étude de leur distribution permet de calculer le rendement en radicaux et la probabilité de fragmentation des différentes liaisons C–C et C–H. Les calculs de probabilité de fragmentation utilisés dans le cas du pentane [4] et de l'hexane [5–6] ont été faits sans tenir compte de la dismutation. On considère aujourd'hui que cette dernière réaction est une cause importante de disparition des radicaux alkyles [7–15], surtout aux basses températures, où l'on peut envisager la combinaison et la dismutation des radicaux comme étant les seules réactions radicalaires. La probabilité de fragmentation a été calculée, en tenant compte, cette fois, de la dismutation pour la série des *n*-alcane, de l'heptane au décane. L'influence de la température sur la fragmentation et sur le rendement radiolytique en radicaux a été plus particulièrement étudiée dans le cas de l'heptane; son bas point de fusion permet la radiolyse en phase liquide dans un large domaine de température où l'arrachement d'un atome d'hydrogène dû aux radicaux est négligeable. Bien que tous les produits de la radiolyse des *n*-alcane [21] puissent être formellement obtenus par réactions entre radicaux, il est nécessaire de considérer aussi d'autres mécanismes, comme le montrent la radiolyse de *n*-alcane

¹⁾ 20^e Communication, *Helv. 56*, 531 (1973).

en présence de capteurs de radicaux [5] et la trop faible contribution de réaction radicalaires à la formation de certains produits d'irradiation (voir calculs au chapitre 2). La distribution des produits intermédiaires et des dimères montre cependant qu'on peut envisager leur formation comme étant due uniquement à la combinaison statistique des radicaux, produits par scission des liaisons C–C et C–H.

La radiolyse d'un *n*-alcane en présence d'un capteur de radicaux entraîne la suppression presque totale des produits intermédiaires et des dimères (tableau 1). Une

Tableau 1. Diminution des produits intermédiaires et des dimères en présence d'un capteur de radicaux libres

Alcane	Capteur	Temp. (°C)	Diminution %		Ref.
			PI ^{a)}	D ^{b)}	
<i>n</i> -C ₃ H ₈	O ₂ (1 mol %)	– 130	100	100	[18]
		– 78	100	100	
		35	100	100	
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	O ₂ (0,8 mol %)	25	70		[24]
	I ₂ (0,01 mol %)	25	75	86	[26]
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	I ₂ (0,1 mol %)	– 78	100	72	[5]
		25	100	89	
		150	100	97	
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₄	I ₂ (1,2 mol %)	19	80	70	[25]
<i>n</i> -C ₁₇ H ₃₆	I ₂ (1,2 mol %)	24		80	[32]

a) PI = Produits intermédiaires.

b) D = Dimères.

faible partie de ces dimères ne semble cependant pas être affectée par l'addition d'un capteur: elle peut être due soit à un mécanisme non radicalaire soit à l'existence de régions où l'énergie est déposée de manière très localisée (en anglais «spur»), produisant des ions et des molécules excitées en grande concentration. Certains radicaux formés dans ces «spurs» pourraient réagir entre eux avant d'avoir pu diffuser librement et d'être captés; ils donneraient ainsi lieu à la fraction des dimères formés en présence de capteurs de radicaux.

L'emploi de mélange d'hexane léger et deutérié permet de montrer que les produits intermédiaires et les dimères sont bien formés par combinaison statistique des radicaux résultant de la scission des liaisons C–C et C–H [16b].

La combinaison et la dismutation sont les deux réactions de disparition des radicaux et il nous faut estimer leur rapport. On a longtemps supposé que la dismutation des radicaux alkyles en phase liquide n'était pas importante [4] et dans la plupart des cas elle a été négligée, en partie d'ailleurs parce qu'on n'aurait pas su quelle valeur donner au rapport dismutation/combinaison k_d/k_c , k_d étant la constante de vitesse de la dismutation et k_c celle de la combinaison. La radiolyse de l'hexane à –78° en présence d'iode [5] montre pourtant que les hexènes diminuent de 37%, indiquant une formation partielle importante d'hexènes par réaction radicalaire. De plus le N₂O ajouté à l'hexane entraîne une augmentation des radicaux hexyles et des hexènes [15].

Des récentes publications [7–15] permettent de se faire une idée de l'importance du rapport k_d/k_c et de sa variation avec la température et avec le changement de phase (voir tableau V dans [17]). La plupart des déterminations ont été faites en phase gazeuse et avec les différentes valeurs k_d/k_c obtenues pour les radicaux en phase liquide on peut tirer, pour le rapport k_d/k_c en phase liquide, les conclusions suivantes:

a) le rapport dismutation/combinaison $(k_d/k_c)_{s,s}$ pour la réaction entre radicaux secondaires est plus élevé que le rapport $(k_d/k_c)_{p,p}$ pour la réaction entre radicaux primaires, d'un facteur 4,5 pour les radicaux propyles et d'un facteur 3 pour les radicaux hexyles.

b) le rapport $(k_d/k_c)_{p,s}$ pour la réaction entre un radical primaire et un radical secondaire est égal à la moyenne des rapports $(k_d/k_c)_{s,s}$ et $(k_d/k_c)_{p,p}$ [9]. Par l'étude de la photolyse des composés azoïques, *Dixon et al.* [8] ont trouvé que k_d/k_c pour les radicaux éthyles augmentait d'un facteur 1,36 lorsqu'on passait de la phase gazeuse à la phase liquide. Le même facteur a été obtenu pour les radicaux propyles dans la radiolyse du propane [18], mais cet effet, s'il a lieu pour les radicaux hexyles secondaires, sera faible puisque la valeur de k_d/k_c à 25° est de 1 en phase liquide [11] et de 0,97 en phase gazeuse [14]. De même aucune variation appréciable n'a été remarquée dans le cas des radicaux isopentyles [19]. *Fessenden & Schuler* [1] ont déterminé par résonance paramagnétique électronique (RPE.) la constante de vitesse de disparition des radicaux éthyles en phase liquide et ils trouvent pour sa variation avec la température une énergie d'activation de 0,8 kcal/mol entre 100 et 150 K. Une énergie d'activation de 0,7 kcal/mol a été déterminée pour le coefficient d'autodiffusion des radicaux éthyles dans le même domaine de température [20], ce qui laisse supposer que la vitesse de disparition des radicaux éthyles est contrôlée par la diffusion. *Menger & Gäumann* obtiennent une distribution des radicaux hexyles primaires et secondaires de 1 à 3 et une valeur de k_d/k_c de 0,8 pour les hexanes légers et deutériés irradiés à -70° [15]. Avec une différence d'énergie d'activation de -0,3 kcal/mol [17] on obtient un rapport dismutation/combinaison de 0,26 à 25°, pour les radicaux primaires et de 0,8 pour les radicaux secondaires. Ces deux valeurs concordent avec celles trouvées par *Kuntz & Mainz* [11], compte tenu des incertitudes généralement admises sur les rapports k_d/k_c . Sachant dans quelles proportions les radicaux réagissent par combinaison et par dismutation, on peut déterminer le rendement radiolytique G total des radicaux, à partir de celui des produits intermédiaires et des dimères. Les calculs, exposés par la suite dans le cas de l'heptane, permettent d'obtenir la probabilité de fragmentation des *n*-octane, *n*-nonane, et *n*-décane. Tous ces calculs sont basés sur les valeurs corrigées des résultats présentés dans un mémoire précédent [21].

1.1. n-Heptane. – La scission des liaisons C–C entraîne la formation de radicaux R en position 1, de un à six atomes de carbone (R_1 – R_6) et celle des liaisons C–H la formation des radicaux heptyles R_7 en position 1, 2, 3 et 4 ($R_{7,1}$, $R_{7,2}$, $R_{7,3}$, $R_{7,4}$). Ces différents radicaux donnent par combinaison statistique les produits intermédiaires et les dimères avec un rendement radiolytique G tel que

$$G(X) = \frac{dX}{dt} 1,04 \cdot 10^{-3} I d_0 \quad (1)$$

d'où

$$G(C_{14}H_{30}) = k' \sum_{i=1}^4 R_{7,i}'^2 + 2k' \sum_{i=1}^4 \sum_{j=2}^4 R_{7,i}' R_{7,j}' \quad \text{avec } j > i \quad (2)$$

$$G(C_{12}H_{26}) = 2k' \sum_1 R_{7,i}' R_5' + k' R_6'^2 \quad (3)$$

$$G(C_{11}H_{24}) = 2k' \sum R_{7,i}' R_4' + 2k' R_6' R_5' \quad (4)$$

$$G(C_{10}H_{22}) = 2k' \sum_1 R_{7,i}' R_3' + 2k' R_6' R_4' + k' R_5'^2 \quad (5)$$

$$G(C_9H_{20}) = 2k' \sum_1 R_{7,i}' R_2' + 2k' R_6' R_3' + 2k' R_5' R_4' \quad (6)$$

avec R' : mol/l

I: intensité en Mrad/s

 $k' = k/1,04 \cdot 10^{-3} I d_0$ d_0 : densité en g/cm³ k : l/mol s

1.1.1. *Produits intermédiaires.* Les produits intermédiaires C₈H₁₈ et C₁₃H₂₈ ont été négligés car la rupture des liaisons C-C terminales étant quatre fois moins fréquente que celle des liaisons C-C internes [5], les radicaux méthyles et hexyles responsables de la formation des C₈H₁₈ et des C₁₃H₂₈, ne sont formés qu'en très faible concentration.

Les valeurs normalisées $G(C_{12}H_{26})/G(C_{14}H_{30})$, $G(C_{11}H_{24})/G(C_{14}H_{30})$, $G(C_{10}H_{22})/G(C_{14}H_{30})$, $G(C_9H_{20})/G(C_{14}H_{30})$ permettent de calculer les concentrations relatives des radicaux R', ayant de 2 à 5 atomes de carbone, par rapport à R₇' (voir tableau 5) et de déterminer la distribution corrigée des radicaux heptyles, comme le montre l'exemple suivant pour les isomères du décane;

$$G(1.1 C_{10}H_{22}) = 2k'R_{7,1}' R_5' + k'R_5'^2$$

$$G(1.2 C_{10}H_{22}) = 2k'R_{7,2}' R_5'$$

$$G(1.3 C_{10}H_{22}) = 2k'R_{7,3}' R_5'$$

$$G(1.4 C_{10}H_{22}) = 2k'R_{7,4}' R_5'$$

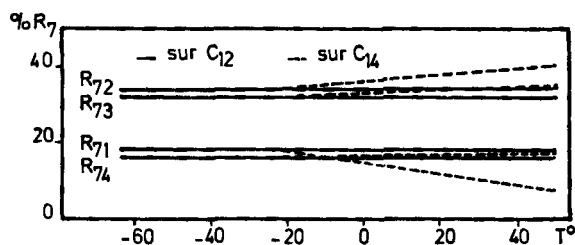
$$\begin{aligned} G(\sum 1.i C_{10}H_{22}) &= 2k'R_5' R_{7,i}' + k'R_5'^2 \\ &= k'R_7'(2R_5'/R_7' + (R_5'/R_7')^2) \end{aligned}$$

$$\text{Contribution de } kR_5'^2 = G(C_{10}H_{22}) (R_5'/R_7')^2 / (2R_5'/R_7' + (R_5'/R_7')^2)$$

Une fois soustraites les contributions dues à la combinaison des radicaux R' entre eux, on peut calculer le rendement corrigé des produits intermédiaires formés par les réactions R₇' + R' (voir tableau 2) et la distribution des radicaux heptyles. Cette distribution déterminée de -74 à +50° ne dépend pas de manière significative du produit intermédiaire choisi. La figure 1 montre que les concentrations relatives des

Tableau 2. Rendement $G(C_7H_{15})$ et $G(R)$ des radicaux ayant réagi suivant la réaction $C_7H_{15} + R \rightarrow$ prod. dans la radiolyse du n-heptane [27]

Temp. (°C)	C_9H_{20}	$C_{10}H_{22}$	$C_{11}H_{24}$	G		Comb. %	$G(R);$ $G(C_7H_{15})$
				$C_{12}H_{26}$	$C_9H_{20} \div C_{12}H_{26}$		
-74	0,170	0,148	0,137	0,132	0,587	62,4	0,941
-70	0,168	0,148	0,138	0,131	0,585	62,7	0,933
-60	0,166	0,146	0,136	0,129	0,577	63,6	0,907
-50	0,164	0,144	0,135	0,128	0,571	64,3	0,888
-25	0,160	0,138	0,128	0,122	0,548	65,7	0,833
0	0,126	0,107	0,096	0,093	0,422	67,0	0,631
25	0,097	0,083	0,076	0,072	0,328	68,1	0,482
50	0,080	0,067	0,062	0,058	0,267	68,9	0,386

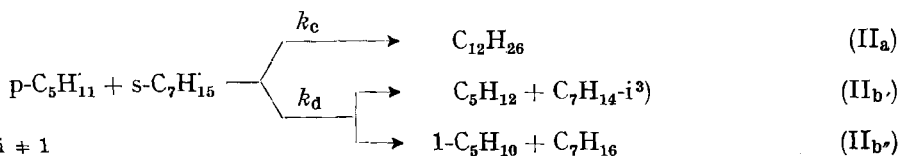
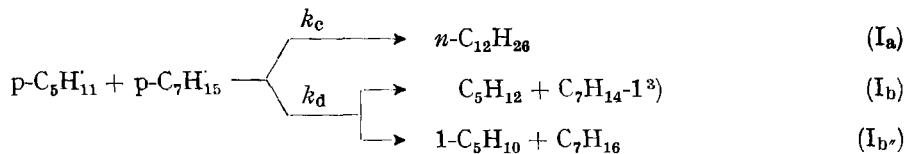

 Fig. 1. Concentrations relatives $R_{i,j}/R_i$ des radicaux heptyles en fonction de la température, calculée à partir d'un produit de poids moléculaire intermédiaire (C_{12}) et des dimères (C_{14}) dans la radiolyse du n-heptane

radicaux heptyles, calculées avec les isomères du dodécane, restent constantes dans le domaine de température étudié et qu'elles ont les valeurs suivantes:

$$R_{7,1} = 0,18 R_7 \quad R_{7,3} = 0,32 R_7$$

$$R_{7,2} = 0,34 R_7 \quad R_{7,3} = 0,16 R_7$$

Les radicaux qui donnent par combinaison le dodécane peuvent se dismuter suivant les réactions:



avec $i \neq 1$

³⁾ C_7H_{14-1} signifie heptène-1 et C_7H_{14-i} ($1 \neq i$) signifie que la double liaison n'est pas terminale.

Dans le cas de la dismutation, il faut distinguer entre les réactions suivant qu'elles ont lieu entre radicaux primaires (p,p), entre radicaux secondaires (s,s) ou entre un radical primaire et un radical secondaire (p,s). Le tableau 3 montre les différences

Tableau 3. *Importance relative des réactions de combinaison et de dismutation pour les radicaux alkyles linéaires en phase liquide (variation avec la température $E_a - E_c = -0,3$ kcal/mol).*

Temp. (°C)	Réactions radicalaires					
	P-P		p-s		s-s	
	k_a/k_c	% comb.	k_a/k_c	% comb.	k_a/k_c	% comb.
-74	0,34	74,9	0,68	59,7	1,02	49,6
-70	0,33	75,0	0,67	60	1,00	50,0
-60	0,32	75,8	0,64	60,9	0,97	50,9
-50	0,31	76,4	0,62	61,7	0,94	51,7
-25	0,29	77,6	0,58	63,3	0,87	53,4
0	0,27	78,6	0,55	64,5	0,83	54,8
25	0,26	79,4	0,52	65,6	0,79	55,9
50	0,25	80,0	0,50	66,5	0,76	56,9

entre ces trois réactions à différentes températures. Les produits intermédiaires sont dus aux deux réactions de combinaison p,p et p,s entre un radical R' et un radical heptyle qui peut être primaire ou secondaire (réactions I_a et II_a).

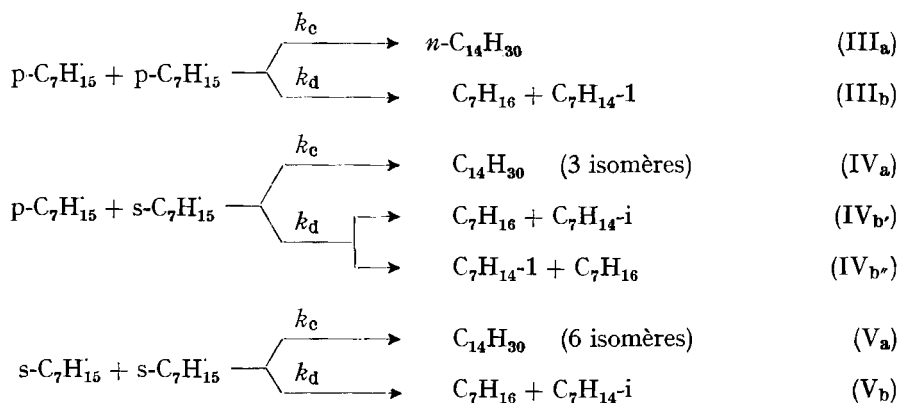
Les dodécane isomères sont uniquement formés par la réaction $C_7H_{15} + R'_5 \rightarrow$, la contribution de $k'R_0^2$ (équation 3) due à la combinaison de deux radicaux hexyles étant très faible.

Dans le cas du dodécane, des 18% des radicaux heptyles primaires qui réagissent avec le radical pentyle suivant les réactions I, 75% vont se combiner pour donner le *n*-dodécane et 25% vont disparaître par dismutation. De même, des 82% des radicaux heptyles secondaires qui réagissent avec le radical pentyle suivant les réactions II, 60% vont se combiner pour donner des isomères du dodécane et 40% vont disparaître par dismutation. 63% des radicaux heptyles (13,5% suivant I_a et 49,2% suivant II_a) vont, par combinaison avec les radicaux R', former les produits intermédiaires, les autres (37%) donnant par dismutation des alcanes et des alcènes ayant un nombre de carbone inférieur ou égal à 7.

A -70° , les rendements $G(C_7H_{15})$ et $G(R')$ des radicaux ayant réagi suivant la réaction $C_7H_{15} + R$. correspond à $G_{\text{corrigé}}(\text{Prod. interm.})/0,63$. Le tableau 2 résume les données nécessaires au calcul de ces rendements et indique leur valeur à différentes températures.

1.1.2. *Dimères*. Aux réactions de combinaison (II_a, IV_a et V_a) formant les dimères il faut ajouter trois réactions de dismutation (III_b, IV_b et V_b), ayant des constantes de vitesse différentes.

A -70° , la distribution des radicaux heptyles (fig. 1), calculée à partir des dimères est identique à celle déterminée à partir des produits intermédiaires (18% primaires, 82% secondaires). Les radicaux heptyles, dont respectivement 3%, 30% et 67% réagissent suivant les réactions III, IV, V disparaissent dans 54% des cas par combinaison. Le rendement $G(C_7H_{15})$ des radicaux heptyles ayant réagi suivant $C_7H_{15} +$

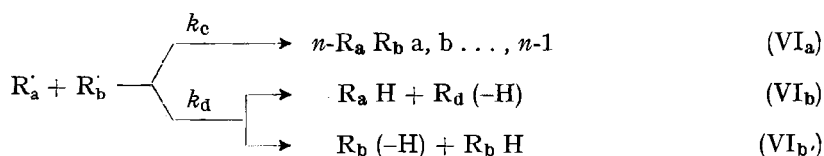


C_7H_{15} vaut donc $2 \cdot G(\text{dimères})/0,54$. La distribution des radicaux heptyles responsables de la formation des dimères varie avec la température (voir fig. 1). A des températures supérieures à -25° , les réactions d'arrachement d'atomes d'hydrogène par des radicaux primaires R' sur les molécules d'heptane deviennent non négligeables; la concentration des radicaux heptyles secondaires augmente et entraîne une diminution des radicaux heptyles primaires. Le tableau 4 donne la distribution des heptyles et les valeurs G de ces radicaux ayant réagi suivant les réactions III, IV et V à différentes températures.

Tableau 4. Rendement $G(\text{C}_7\text{H}_{15})$ des radicaux ayant réagi suivant la réaction $\text{C}_7\text{H}_{15} + \text{C}_7\text{H}_{15} \rightarrow \text{prod.}$ dans la radiolyse du *n*-heptane [21]

Temp. ($^\circ\text{C}$)	% Primaire	% Secondaire	$G(\text{Dimères})$	% Comb.	$G(\text{C}_7\text{H}_{15})$
-74	18	82	0,715	53,4	2,68
-70	18	82	0,716	53,8	2,66
-60	18	82	0,720	54,7	2,63
-50	18	82	0,725	55,4	2,62
-25	18	82	0,735	57,1	2,57
0	14	86	0,820	57,6	2,85
25	11	89	0,920	58,1	3,17
50	7,5	92,5	0,995	58,4	3,41

1.1.3. Alcanes formés par combinaison des radicaux R' . Les radicaux R' peuvent réagir entre eux suivant VI_a , VI_b ou VI_b' :



L'importance de ces réactions diminue lorsque la température augmente, la réaction d'arrachement d'atomes d'hydrogène remplaçant un radical primaire R' par un radical heptyle secondaire. La contribution relative de la réaction VI_a (combinaison

de deux radicaux pentyles) dans la formation du *n*-décane passe de 33% à -74° à 10% à $+50^\circ$.

Le rendement correspondant à la réaction VI_a bien que faible, a été calculé comme suit:

$$\begin{aligned} G &= k' (R'_1 + R'_2 + R'_3 + R'_4 + R'_5)^2 \\ &= k' \sum_{a=1}^5 R'_a \cdot \sum_1 (R'_a/R'_7) \\ &= 1/2 G_{\text{corrigé}}(\text{PI}) \sum_{a=1}^5 (R'_a/R'_6) \end{aligned}$$

Le tableau 5 donne les valeurs de R'_a/R'_7 en fonction de la température, et connaissant l'importance de la dismutation (réaction VI_b) on peut calculer le rendement G des radicaux primaires R' ayant réagi suivant les réactions VI.

Tableau 5. Rendement $G(R)$ des radicaux ayant réagi suivant la réaction $R' + R' \rightarrow \text{prod.}$ dans la radiolyse du *n*-heptane

Temp. (°C)	R'_2/R'_7	R'_3/R'_7	R'_4/R'_7	R'_5/R'_7	R'/R'_7	$G(R'_a/R'_b)$	% Comb.	$G(R')$
-74	0,097	0,094	0,092	0,090	0,373	0,123	74,9	0,328
-70	0,097	0,093	0,091	0,089	0,370	0,121	75,0	0,323
-60	0,095	0,091	0,089	0,087	0,362	0,161	75,8	0,308
-50	0,094	0,089	0,087	0,085	0,355	0,114	76,4	0,298
-25	0,086	0,080	0,077	0,075	0,318	0,098	77,6	0,251
0	0,068	0,056	0,054	0,052	0,230	0,054	78,6	0,136
25	0,048	0,040	0,038	0,036	0,162	0,030	79,4	0,075
50	0,034	0,028	0,026	0,025	0,113	0,016	80,0	0,041

1.1.4. Rendement total des radicaux et probabilité de fragmentation. Le rendement total des radicaux, qui est égal à la somme des rendements $G(R')$ et $G(C_7H_{15})$, est donné en fonction de la température dans le tableau 6. On obtient à température ambiante un G de 4,2 comparable à la valeur de 4,4 trouvée par la méthode des capteurs de radicaux [22]. La distribution des radicaux à -60° (tableau 7) permet de

Tableau 6. Rendement des radicaux en fonction de la température dans la radiolyse du *n*-heptane [21]

Temp. (°C)	$G(R')$	$G(C_7H_{15})$	G_{total} (radicaux)
-74	1,269	3,62	4,89
-70	1,256	3,59	4,85
-60	1,215	3,54	4,76
-50	1,186	3,51	4,70
-25	1,084	3,40	4,48
0	0,767	3,48	4,25
25	0,557	3,65	4,21
50	0,427	3,80	4,23

Tableau 7. *Distribution des radicaux à -60° dans la radiolyse du n-heptane*

Radical	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R _{7,1}	R _{7,2}	R _{7,3}	R _{7,4}
G	0,273	0,259	0,252	0,246	0,614	1,16	1,09	0,546

calculer les probabilités de fragmentation primaires suivantes:

	totale	par liaison
C ₁ -H	5,6%	2,6%
C ₂ -H	29,6%	7,4%
C ₂ -C ₃	6,6%	3,31%
C ₃ -H	27,8%	6,95%
C ₃ -C ₄	6,5%	3,25%
C ₄ -H	13,9%	6,95%

Ces résultats seront interprétés au chapitre 1.5 avec ceux obtenus pour les autres n-alcanes étudiés.

1.2. n-Octane. - Les calculs exposés aux chapitres précédents ont été appliqués à l'octane irradié à -50° et les principaux résultats sont résumés dans le tableau 8.

Tableau 8. *Rendement des radicaux et probabilité de fragmentation dans la radiolyse du n-octane à -50° [21]*

Distribution des radicaux octyles	Produits intermédiaires	Distribution des radicaux
R _{8,1} ' = 0,15 R ₈	G(C ₁₀ H ₂₂) = 0,117	G(R ₈ ' ₁) = 0,231
R _{8,2} ' = 0,28 R ₈	G(C ₁₁ H ₂₄) = 0,113	G(R ₈ ' ₂) = 0,204
R _{8,3} ' = 0,26 R ₈	G(C ₁₂ H ₂₆) = 0,153	G(R ₈ ' ₃) = 0,274
R _{8,4} ' = 0,31 R ₈	G(C ₁₃ H ₂₈) = 0,114	G(R ₈ ' ₄) = 0,204
	G(C ₁₄ H ₃₀) = 0,093	G(R ₈ ' ₅) = 0,167
	G(C ₁₀ H ₂₂ + C ₁₄ H ₃₀) = 0,590	G(R ₈ ' ₆) = 0,599
	% combinaison = 63,9	G(R _{8,2} ' ₂) = 1,12
	G(C ₈ H ₁₇ ' ₁) = 0,922	G(R _{8,3} ' ₃) = 1,04
	G(R ₈ ' ₇)	G(R _{7,4} ' ₄) = 1,28
Alcanes formés par combinaison des radicaux R		
R ₂ '/R ₈ ' = 0,069		
R ₃ '/R ₈ ' = 0,061		
R ₄ '/R ₈ ' = 0,082		
R ₅ '/R ₈ ' = 0,061		
R ₆ '/R ₈ ' = 0,050		
(R ₂ '/R ₈ ' + R ₆ '/R ₈ ') = 0,323		
G(R _a R _b) = 0,103		
% combinaison = 76,5%		
G(R ₈ ' ₇) = 0,268		
	Dimères	Probabilité de fragmentation
	G(C ₁₆ H ₃₄) = 0,859	liaison
	% combinaison = 54,8%	totale
	G(C ₈ H ₁₇ ' ₁) = 3,14	par liaison
	Rendement des radicaux	
	G(R ₈ ' ₇) = 1,19	C(1)-H
	G(C ₈ H ₁₇ ' ₁) = 4,06	C(2)-H
	G _{total} (radicaux) = 5,25	C(2)-C(3)
		C(3)-H
		C(3)-C(4)
		C(4)-H
		C(4)-C(4)

1.3. n-Nonane. - L'influence de la température sur le rendement des radicaux produits dans la radiolyse du nonane a été étudiée entre -50 et 50°. Comme pour l'heptane, ce rendement se calcule à partir de celui des produits intermédiaires, des dimères et des alcanes formés par combinaison des radicaux R₈'.

1.3.1. *Produits intermédiaires.* La concentration relative des nonyles a été déterminée en prenant les isomères du pentadécane, les hexadécane étant partiellement

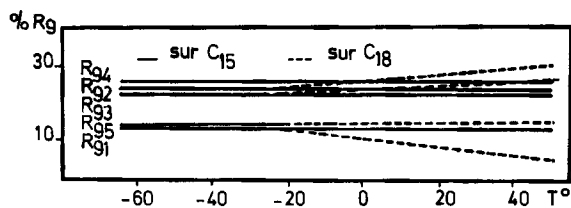


Fig. 2. Concentration relative $R'_{9,i}/R_9$ en fonction de la température, calculée à partir d'un produit intermédiaire (C_{15}) et des dimères (C_{18}) dans la radiolyse du n-nonane

marqués par les dimères disubstitués. Elle reste indépendante de la température, comme le montre la figure 2 avec les valeurs suivantes:

$$\begin{aligned} R'_{9,1} &= 0,135 R_9 & R'_{9,4} &= 0,260 R_9 \\ R'_{9,2} &= 0,240 R_9 & R'_{9,5} &= 0,140 R_9 \\ R'_{9,3} &= 0,225 R_9 \end{aligned}$$

Les radicaux nonyles primaires (13,5%) et secondaires (86,5%) réagissent partiellement par combinaison pour former les produits intermédiaires avec un rendement donné dans le tableau 9. On peut alors aisément calculer la quantité des radicaux R' et C_9H_{19} ayant disparu suivant la réaction $C_9H_{19} + R' \rightarrow \text{prod.}$

Tableau 9. Rendements $G(R')$ et $G(C_9H_{19})$ des radicaux ayant réagi suivant la réaction $C_9H_{19} + R' \rightarrow \text{prod.}$ dans la radiolyse du n-nonane [21]

Temp. (°C)	- 50	- 25	0	50
$G(C_{11}H_{24})$	0,117	0,105	0,083	0,052
$G(C_{12}H_{26})$	0,103	0,094	0,072	0,047
$G(C_{13}H_{28})$	0,161	0,145	0,112	0,073
$G(C_{14}H_{30})$	0,153	0,139	0,105	0,070
$G(C_{15}H_{32})$	0,104	0,094	0,072	0,046
$G(C_{16}H_{34})$	0,091	0,081	0,064	0,042
$G(C_{11}H_{24} \div C_{16}H_{34})$	0,729	0,658	0,508	0,330
% combinaison	63,6	65,1	66,4	68,3
$G(R'); G(C_9H_{19})$	1,146	1,010	0,765	0,484

1.3.2. *Dimères.* L'arrachement d'atomes d'hydrogène, important à des températures supérieures à -25° , provoque la diminution de la concentration relative des radicaux nonyles primaires et l'augmentation de celle des radicaux secondaires de 86,5% à 94,5% (voir tableau 10 et fig. 2). Le rendement des radicaux nonyles ayant réagi suivant la réaction $C_9H_{19} + C_9H_{19} \rightarrow \text{prod.}$ est donné dans la 6^e colonne du tableau 10.

Tableau 10. Rendement $G(C_9H_{19})$ des radicaux ayant réagi suivant la réaction $C_9H_{19} + C_9H_{19} \rightarrow prod.$ dans la radiolyse du n-nonane [21]

Temp. (°C)	p- C_9H_{19}	s- C_9H_{19}	G (Dimères)	% combinaison	$G(C_9H_{19})$
-50	13,5	86,5	0,952	54,5	3,49
-25	13	87	0,970	55,9	3,47
0	9,5	90,5	1,06	56,7	3,74
50	5,5	94,5	1,27	58,1	4,37

 1.3.3. Alcanes formés par combinaison des radicaux R' . La relation

$$G(R_a R_b) = (1/2) G_{\text{corrigé}}(PI) \sum_{i=1}^8 (R'_i/R'_9)$$

permet de déterminer le rendement des radicaux R . disparus lors de la réaction $R'_a + R'_b \rightarrow$ (tableau 11).

 Tableau 11. Rendement $G(R)$ des radicaux ayant réagi suivant la réaction $R' + R' \rightarrow prod.$ dans la radiolyse du n-nonane

Temp. (°C)	-50	-25	0	50
R'_2/R'_9	0,050	0,045	0,033	0,016
R'_3/R'_9	0,056	0,050	0,036	0,017
R'_4/R'_9	0,080	0,066	0,046	0,022
R'_5/R'_9	0,080	0,066	0,046	0,022
R'_6/R'_9	0,050	0,045	0,033	0,018
R'_7/R'_9	0,044	0,040	0,029	0,017
$(R'_2/R'_9 + R'_7/R'_9)$	0,360	0,312	0,223	0,122
$G(R_a R_b)$	0,142	0,111	0,061	0,023
% combinaison	76,4	77,6	78,6	80,0
$G(R')$	0,319	0,287	0,154	0,059

1.3.4. Rendement total des radicaux et probabilité de fragmentation. Le tableau 12 donne le rendement total des radicaux en fonction de la température. La distribution plus détaillée déterminée à -50° (tableau 12) correspond à la probabilité de fragmentation suivante

C(1)—H	11,8%	soit par liaison	2,0%
C(2)—H	20,8%		5,2%
C(2)—C(3)	3,4%		1,7%
C(3)—H	19,7%		4,9%
C(3)—C(4)	3,8%		1,9%
C(4)—H	22,8%		5,7%
C(4)—C(5)	5,7%		2,8%
C(5)—H	12,2%		6,1%

1.5. Comparaison entre les différents n-alcane. – Le rendement total des radicaux croît nettement avec le nombre des atomes de carbone de l'alcane irradié (fig. 3).

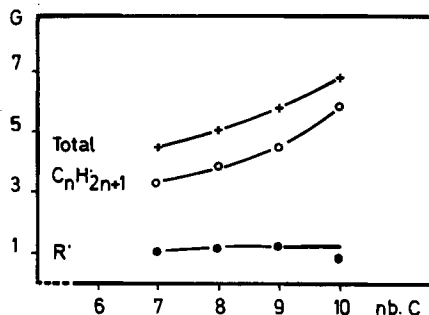


Fig. 3. Rendement radiolytique des radicaux dans la radiolyse des n-alcane à basse température

$G(R')$ restant constant, cette augmentation est principalement due aux radicaux C_nH_{2n+1} obtenus par scission des liaisons C–H dans la molécule. Cette diminution de l'importance relative de la scission des liaisons C–C par rapport à celle des liaisons C–H a été mise en évidence par RPE. [1]. Le rendement total des radicaux montre une faible diminution avec la température correspondant à une énergie d'activation de $-0,15$ kcal/mol. Si on admettait que la formation des radicaux est indépendante de la température on devrait obtenir un rendement constant ou augmentant légèrement. La diminution peut être expliquée soit par des réactions de disparition des radicaux dont on n'a pas tenu compte²⁾ soit par une variation du rapport dismutation/combinaison avec la température trop élevée. La différence d'énergie d'activation de $-0,3$ kcal/mol admise entre la dismutation et la combinaison n'a été déterminée expérimentalement que pour les radicaux éthyloxy [8]. Les calculs effectués en supposant k_d/k_c indépendant de la température aboutissent à un rendement total des radicaux constant.

Les valeurs de G_{total} (radicaux), obtenues par la méthode des capteurs pour le pentane [3] [22], l'hexane [34] [22–23], l'heptane [22], le décane et le tridécane [23] concordent bien avec les nôtres.

Aus températures supérieures à -25° l'arrachement d'atomes d'hydrogène des molécules d'alcane irradié par les radicaux R' entraîne une diminution de $G(R')$ et une augmentation correspondante de $G(C_nH_{2n+1})$. Cette diminution est déjà sensible à -25° et explique que les résultats obtenus à cette température pour le n-décane ne semblent pas confirmer entièrement le comportement général proposé.

Le rendement plus élevé des radicaux R' ayant un nombre d'atomes de carbone moitié de celui de l'alcane irradié indique que la scission C–C est favorisée pour les liaisons au centre de la molécule. Cet effet diminue cependant avec l'allongement de la chaîne et à partir du décane on peut admettre que la probabilité de scission est identique pour toutes les liaisons C–C non terminales. Un rendement équivalent est obtenu pour les radicaux R'_a et R'_{n-a} provenant de la scission d'une même liaison C–C,

²⁾ Koch et al. ont trouvé que le rendement des octènes, nonènes et décènes, dans la radiolyse du pentane à 25° , restait constant à 0,20 entre 1 et 2 Mrad [24].

exception faite pour le radical éthyle dont le rendement supérieur à celui du radical R'_{n-2} n'a pas trouvé d'explication valable. Cet effet est encore plus net pour le radical méthyle [4–5].

La probabilité de fragmentation des liaisons C–C passe de 13% pour l'heptane à 7% pour le décane et cette diminution est confirmée par les 19% trouvés pour le pentane [4] et les 17% trouvés pour l'hexane [5]. La scission de la liaison C–H primaire dans l'heptane est 2,7 fois moins probable que celle de la liaison C–H secondaire. Des probabilités relatives comparables ont été trouvées pour l'octane (= 2,8), le nonane (= 2,6), le décane (= 2,3), ainsi que pour le pentane (= 2,5), l'hexane (= 2,6) et l'hexadécane (= 2,5) [5] [24–25]. Cette probabilité n'est pas égale pour toutes les liaisons C–H secondaires. Elle augmente lorsqu'on se déplace vers le centre de la molécule. La grande probabilité de rupture de la liaison C(2)–H pourrait être due à un effet inductif du groupe méthyle.

2. Réactions non-radicalaires. – Nous avons montré au chapitre précédent que la formation des produits intermédiaires et des dimères était due à la combinaison de différents radicaux dont nous avons calculé les rendements radiolytiques. Nous pouvons déterminer maintenant la contribution de ces radicaux aux réactions donnant les produits de bas poids moléculaire (alcane et alcène ayant jusqu'à $n-1$ atomes de carbones) et les alcènes C_nH_{2n} correspondant à l'alcane irradié. La partie radicalaire de ces rendements est due aux réactions $I_{b'}$, $I_{b''}$, $II_{b'}$, $VI_{b'}$, $VI_{b''}$ et en partie par la réaction VI_a . Les alcènes C_nH_{2n} sont dûs aux réactions $I_{b'}$, $II_{b'}$, $IV_{b'}$ et V_b .

Les calculs de rendement ont été faits avec les hypothèses suivantes:

- Lorsque deux radicaux de même nature (primaire ou secondaire) mais de longueur différente réagissent par dismutation, la probabilité d'abstraction est équivalente pour les deux radicaux et ne dépend pas de leur longueur: $k_{d(Ib')} = k_{d(Ib'')} = k_{d(I)}/2$.
- Lorsqu'un radical secondaire réagit par dismutation avec un radical primaire, la probabilité d'abstraction est trois fois plus élevée pour le premier que pour le second: $k_{d(IIb')} = 3k_{d(IIb'')} = 3/4 k_{d(II)}$ [17].
- Un radical secondaire donne par dismutation uniquement des alcènes dont la double liaison est dans des positions différentes de la position 1. Cette hypothèse est d'autant plus valable que le nombre d'atomes de carbone secondaires est grand.
- L'importance des alcanes ayant de 2 à $n-1$ atomes de carbone dans les produits formés par la réaction VI_a a été estimée en prenant une concentration relative équivalente pour tous les radicaux R' (voir chapitre 1). (Elle est de 41% pour l'heptane, de 42% pour l'octane, de 43% pour le nonane et de 44% pour le décane).

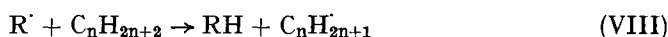
Le tableau 14 indique les différents rendements radicalaires G_r ainsi que les rendements non radicalaires des produits G_{nr} déterminés par différence. A basses températures la formation radicalaire des alcanes est d'environ $1/4$ et celles des alcènes d'environ $1/3$. On obtient des rendements non radicalaires différents pour les alcanes ($G_{nr} = 0,9$) et pour les alcènes ($G_{nr} = 0,2$) et on ne peut les expliquer entièrement par les réactions souvent proposées du type



Tableau 14. *Rendements radicalaires et non radicalaires des produits de bas poids moléculaire (alcanes et alcènes ayant de 2 à n-1 atomes de carbone) et des alcènes C_nH_{2n}*

Alcane irradié		Alcane		Alcène		C _n H _{2n-1}		C _n H _{2n-i}	
		G _r	G _{nr}	G _r	G _{nr}	G _r	G _{nr}	G _r	G _{nr}
C ₇ H ₁₆	-60°	0,311	0,739	0,112	0,228	0,058	0,492	0,797	0,923
	25°	0,129	1,36	0,048	0,332	0,036	0,453	0,750	0,88
	50°	0,097	1,53	0,036	0,364	0,021	0,429	0,779	0,81
C ₈ H ₁₈	-50°	0,299	1,05	0,105	0,195	0,054	0,336	0,908	0,792
C ₉ H ₂₀	-50°	0,395	0,795	0,135	0,175	0,054	0,336	1,063	0,577
	0°	0,224	1,32	0,077	0,273	0,037	0,373	0,972	0,778
	50°	0,27	1,61	0,045	0,365	0,023	0,389	1,017	0,990
C ₁₀ H ₂₂	-25°	0,222	1,40	0,078	0,242	0,031	0,359	1,408	0,302

Alcane et alcène sont en effet produits en quantité égale dans ces réactions. Une contribution non radicalaire analogue a été obtenue pour les alcanes à basses températures par la méthode des capteurs [26] [5]. Cette contribution est indépendante de la température alors que nos résultats montrent dans le cas de l'heptane et dans celui du nonane une nette augmentation de G_{nr}(C_nH_{2n+2}) entre -50 et 50°. G_{nr}(C_nH_{2n+2}) est en fait constant et son augmentation est due à la réaction d'arrachement d'atomes d'hydrogène.



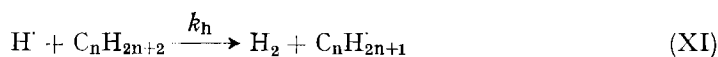
dont nous n'avons pas tenu compte dans les calculs de rendements radicalaires. La diminution de G(R') correspond effectivement à l'augmentation de G_{nr}(C_nH_{2n+2}). La réaction VIII permet aussi d'expliquer la diminution de G_r(C_nH_{2n-1}); les radicaux C_nH'_{2n+1} primaires, responsables de la formation des C_nH_{2n-1}, disparaissent au profit des radicaux s-C_nH'_{2n+1} qui ne donnent par dismutation qu'une très faible quantité de C_nH_{2n-1}. La formation à basses températures des C_nH_{2n-1} par voies radicalaires est de toute manière faible (< 15%) et leur rendement total ne change pas avec la température.

Nous ne pouvons pas, par contre, encore expliquer la nette différence entre la forte contribution, d'environ 40%, trouvée pour G_r(C_nH_{2n-1}) par la méthode des capteurs [5] [24] [26] et la faible contribution d'environ 10% que nous obtenons pour tous les alcanes irradiés.

Les alcènes C_nH_{2n-i} sont produits pour plus de la moitié par voie radicalaire. G_r(C_nH_{2n-i}) dépend peu de la température car la réaction II contribue dans une faible mesure à leur formation et son remplacement par la réaction V au-dessus de -25° n'entraîne pas de variation nette. Les alcènes C_nH_{2n-i} étant principalement formés par la réaction V, l'augmentation des radicaux C_nH'_{2n+1} avec le nombre d'atomes de carbone de l'alcane irradié entraîne une croissance correspondante de leur rendement.

3. Effets isotopiques. – Une quantité importante d'atomes d'hydrogène est formée en même temps que les radicaux C_nH'_{2n+1} par scission des liaisons C–H. Ces

atomes jouent un rôle primordial dans les mécanismes radiolytiques et plus spécialement dans la formation de l'hydrogène qui est le produit principal. On admet que l'hydrogène est formé suivant deux processus, l'un unimoléculaire et l'autre bimoléculaire. Les réactions proposées les plus simples sont, pour le mécanisme unimoléculaire, la IX et pour le mécanisme bimoléculaire, les X et XI:



La radiolyse d'hexane léger en présence de capteurs d'H thermiques [27–28] ou d'hexane monodeutéié [16a] montre que les atomes d'hydrogène sont produits avec une distribution initiale d'énergie cinétique. Certains peuvent être «chauds» c'est-à-dire posséder une énergie cinétique additionnelle. D'après quelques travaux [22] [29–30] la fraction d'atomes d'hydrogène thermique est faible et ne dépasse pas 40% dans la radiolyse de différents *n*-alcane à température ambiante.

La présence d'atomes «chauds» rend impossible la détermination de la fraction bimoléculaire par la méthode des capteurs. Seule l'étude de mélanges d'alcane léger et totalement deutérié permet d'obtenir la contribution des deux processus de formation de l'hydrogène [16a] [17] [31].

Nous avons montré que pour un $G(H_2)$ total de 3,92 obtenu dans la radiolyse de l'heptane à -70° , les contributions relatives des processus unimoléculaire et bi-moléculaire sont respectivement $G \simeq 1,8$ et $G \simeq 2,1$ [31]. Certains atomes d'hydrogène réagissant suivant le mécanisme bimoléculaire sont thermiques ($G = 0,75$) et présentent un effet isotopique k_H/k_D supérieur à 1 pour la réaction d'abstraction XI; l'autre fraction ($G = 2,0$) ne présente aucun effet isotopique dans l'abstraction mais il paraît improbable qu'il faille en déduire la présence d'atomes d'hydrogène «chauds» ayant un excès d'énergie cinétique.

L'étude de la distribution isotopique de l'hydrogène formé dans des mélanges d'alcane léger et deutérié ayant permis d'obtenir un grand nombre d'informations sur les mécanismes radiolytiques, nous avons pensé qu'il serait intéressant d'étudier cette distribution pour les produits de bas poids moléculaire qui sont formés par des réactions qu'on ne connaît que très mal (voir chapitre 2). Le dodécane offre l'avantage d'avoir un grand nombre de ces produits (du méthane au undécane) et de pouvoir être irradié en phase liquide à des températures où l'arrachement d'atomes d'hydrogène et les réactions secondaires ne sont pas prépondérantes.

Seule la séparation des hydrocarbures légers de leurs correspondants totalement deutériés a été obtenue. On peut déduire des résultats [21] quelques constatations assez étonnantes. La formation de la plus grande partie des alcane montre un effet isotopique k_H/k_D inverse de celui noté pour les mécanismes unimoléculaire et bimoléculaire de formation de l'hydrogène.

Cet effet est encore plus fort que si l'on tient compte de la formation radicalaire (25%) qui a lieu principalement suivant la réaction IIb et qui montre un effet isotopique supérieur à 1, les radicaux $C_nD_{2n+1}^\cdot$ étant nettement moins abondant que les radicaux $C_nH_{2n+1}^\cdot$. L'effet atteint un maximum pour les alcane ayant un nombre

d'atomes de carbone proche de 6, mais il est nul ou opposé pour les alcanes «extrêmes», l'éthane, le nonane et le décane. Les alcanes semblent donc être formés suivant un processus radicalaire ayant un effet isotopique supérieur à 1 et au moins un processus non radicalaire ayant un effet inférieur à 1. Ce premier processus étant plus important dans la formation des alcènes (35%), l'effet isotopique global est moins net que pour les alcanes. Ces constatations identiques peuvent être déduites de résultats du mélange $C_{12}H_{26}/C_{12}D_{26}$ 1:1. La trop faible résolution de la colonne de chromatographie ne nous a pas permis d'obtenir des informations plus détaillées.

Quelques résultats partiels peuvent déjà être donnés dans le cas d'un mélange C_7H_{16}/C_7D_{16} 1:1 irradié à -60° [33]. La distribution de *n*-hexanes, plus ou moins deutériés (voir fig. 4), montre un effet isotopique global en faveur de C_6D_{14} . Les

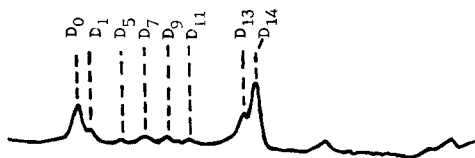


Fig. 4. Chromatogramme en phase gazeuse des *n*-hexanes dans la radiolyse de C_7H_{16}/C_7D_{16} 1:1 à -60°

$C_6H_{13}D$ et C_6HD_{13} sont formés par voie radicalaire suivant les réactions II_b et I_b (une moitié du C_6HD_{13} provient de la deutération incomplète de l'heptane). Les hexanes en D_5 , D_7 , D_9 et D_{11} , qui apparaissent en faible concentration, sont formés par les réactions moins importantes VI_a , VI_b , et VI_b (20% de la formation radicalaire de l'hexane). Les rendements de $n-C_{14}H_{30}$ et $n-C_{14}D_{30}$ sont dans un rapport de 4,3:1 qui correspond à un effet isotopique de 2,1 en faveur de $C_{14}H_{30}$. Cet effet, similaire à celui trouvé pour la formation bimoléculaire de l'hydrogène, fournit une preuve supplémentaire pour la réaction XI. Les réactions de formation de produits intermédiaires et des dimères, qui ont été proposées au chapitre 1, expliquent la présence et aussi la concentration relative des différents *n*-octanes, *n*-nonanes et *n*-décanes (voir fig. 5), produits dans la radiolyse du mélange C_7H_{16}/C_7D_{16} 1:1. L'effet

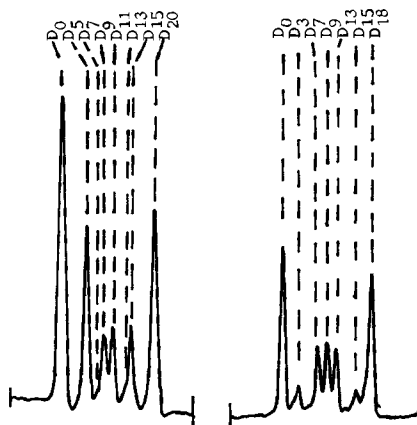
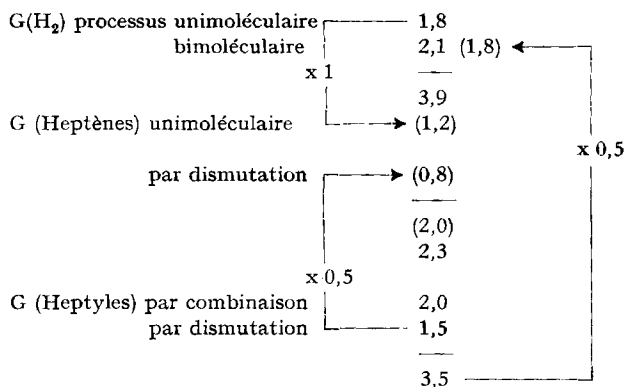


Fig. 5. Chromatogramme en phase gazeuse des *n*-octanes et *n*-nonanes dans la radiolyse de C_7H_{16}/C_7D_{16} 1:1 à -60°

isotopique en faveur des composés légers augmente lorsqu'on passe de l'octane au décane; il ne semble pas que l'on puisse expliquer ce phénomène uniquement par la contribution décroissante de produits de la réaction $R \cdot + R \cdot$ qui pourrait montrer un effet isotopique inverse. Cette contribution reste en effet faible (10% pour le nonane et 5% pour le décane).

4. Conclusion. – La meilleure manière de vérifier si les réactions proposées font partie d'un schéma cohérent, est de dresser un bilan général pour l'heptane irradié à -60° .



() rendements calculés.

Les différents rendements expérimentaux et théoriquement calculés concordent bien entre eux.

Il reste à faire un bilan plus complet en tenant compte de tous les produits formés de CH₄ à C₁₄H₃₀. Nous avons montré au chapitre 2 que les rendements différents des alcanes et des alcènes, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, ne pouvaient être expliqués simplement. Les renseignements que nous avons tirés des produits d'irradiation du mélange C₇H₁₆/C₇D₁₆ 1:1 montrent, qu'une fois connus les effets isotopiques, l'analyse de mélanges d'alcanes légers et deutériés permettra très certainement de proposer des mécanismes radiolytiques plus complets.

Nous remercions sincèrement le *Fonds National Suisse pour la Recherche Scientifique* pour l'aide apportée à ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. W. Fessenden & R. H. Schuler, *J. chem. Physics* **39**, 2147 (1963).
- [2] F. Thyron, J. P. Dodelet, C. Fauquenoit, P. Claes, *J. Chim. physique* **65**, 227 (1968).
- [3] R. A. Holroyd, 'Aspects of Hydrocarbons Radiolysis', Ed. T. Gäumann & J. Hoigné, Academic Press, London (1968).
- [4] C. D. Wagner, *J. phys. Chemistry* **64**, 231 (1960).
- [5] A. V. Topchiev, 'Radiolysis of Hydrocarbons', Elsevier Amsterdam (1964).
- [6] P. S. Dixon, A. P. Stefani & M. Szwarc, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 3344 (1963).
- [7] P. S. Dixon, A. P. Stefani & M. Szwarc, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 2551 (1963).
- [8] J. O. Terry & J. H. Futrell, *Canad. J. Chemistry* **45**, 2327 (1967).
- [9] L. I. Bone, L. W. Sieck & J. H. Futrell, *J. chem. Physics* **44**, 3667 (1966).
- [10] R. R. Kuntz & G. J. Mainz, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 2219 (1963).
- [11] R. Barker, *Trans. Farad. Soc.* **63**, 2640 (1967).

- [13] R. R. Kuntz & G. J. Mainz, résultats non publiés.
[14] R. R. Kuntz, J. phys. Chemistry 69, 4396 (1965).
[15] A. Menger & T. Gäumann, Helv. 52, 2477 (1969).
[16] S. [3]: a) p. 232; b) p. 235; c) p. 218; d) p. 241; e) p. 226.
[17] T. Gäumann, S. Rappoport & A. Ruf, J. phys. Chemistry, 76, 3851 (1972).
[18] R. D. Koob & L. Kevan, Trans. Farad. Soc. 64, 422 (1968).
[19] R. R. Kuntz, J. phys. Chemistry 69, 2291 (1965).
[20] J. V. Gaven, W. H. Stockmayer & J. S. Waugh, J. chem. Physics 37, 1188 (1962).
[21] S. Rappoport & T. Gäumann, Helv. 56, 531 (1973).
[22] R. A. Holroyd & G. W. Klein, J. Amer. chem. Soc. 84, 4000 (1962).
[23] D. Perner & R. H. Schuler, J. phys. Chemistry 70, 2224 (1966).
[24] R. O. Koch, J. P. Houtman & W. A. Cramer, J. Amer. chem. Soc. 90, 3326 (1968).
[25] W. E. Falconer & R. Salovey, J. chem. Physics 44, 3151 (1966).
[26] W. P. Bishop & R. F. Firestone, J. phys. Chemistry 74, 2274 (1970).
[27] G. Meissner & A. Henglein, Ber. Bunsenges. physic. Chem. 69, 264 (1965).
[28] L. A. Rajbenbach & U. Kaldor, J. chem. Physics 47, 242 (1967).
[29] Shoji Shida, Noboru Fujisaki & Yoshihiko Hatano, J. chem. Physics 49, 4571 (1968).
[30] A. Horowitz & L. A. Rajbenbach, J. chem. Physics 48, 4278 (1968).
[31] T. Gäumann & A. Ruf, Proc. of the Symp. on the Mechanisms of Hydrocarbon Reactions, Siofok, sous presse.
[32] W. E. Falconer & R. Salovey, J. physic. Chemistry 70, 3203 (1966).
[33] T. Gäumann, résultats non publiés.

296. Synthèse de sucres ramifiés et de sucres aminés ramifiés

Communication préliminaire¹⁾

par Jean-Marc Bourgeois

Institut de Chimie de l'Université, 51, Av. de Bellevaux, 2000 Neuchâtel

(8. XI. 73)

Summary. When treated with cyanide ion, 1,2:5,6-di-O-isopropylidene- α -D-ribo-hexofuranos-3-ulose yields one or the other of the two corresponding epimeric cyanhydrines, depending on the experimental conditions. One of these epimers, reacted with ammonium cyanide, yields the corresponding amino-nitrile, the other being unreactive. Several derivatives of these compounds are briefly described.

La présence de divers sucres aminés dans les antibiotiques et la mise en évidence d'un sucre ramifié aminé au point de ramification dans la vancomycine [1], nous ont incité à synthétiser quelques nouveaux produits de ce dernier type. Il existe peu d'exemples de ces synthèses dans la littérature. Les méthodes utilisées jusqu'à ce jour ont été la cyclisation de dialdéhydes avec le nitroéthane, le nitro-1-propane ou le nitracétate d'éthyle suivie de la réduction du groupement NO₂ [2-3], la synthèse des hydantoïnes selon Bucherer suivie d'hydrolyse des fonctions amides [4], enfin, l'action de la benzylamine sur un dérivé cyanovinylidénique en C(3) [5].

Dans la présente communication, nous décrivons une préparation de sucre aminé ramifié par la synthèse de Strecker. Cette méthode, appliquée directement à l'hydrate du di-O-isopropylidène-1,2:5,6- α -D-ribo-hexofurannosul-3-ose **1**, entraîne la destruc-

¹⁾ Une communication plus détaillée est destinée à paraître dans cette revue.