

## PHOTOLYSE DU METHYL-3-BUTENE-1 EN-DESSOUS ET AU-DESSUS DU POTENTIEL D'IONISATION

## PHOTOLYSIS OF 3-METHYL-1-BUTENE UNDER AND ABOVE THE IONISATION ENERGY

GUY J. COLLIN et CLAUDE BERTRAND

*Département des Sciences Pures, Université du Québec à Chicoutimi, Chicoutimi, Qué.,  
G7H 2B1 (Canada)*

(Received June 26, 1973; in revised form January 14, 1974)

### Summary

The vacuum ultraviolet photolysis (8.4 and 10.0 eV) of 3-methyl-1-butene leads mainly to the fragmentation of the excited molecules. Molecular product quantum yields are: 1,3-butadiene (0.55), propyne (0.15), ethylene (0.10), acetylene (0.09), isoprene (0.05), 1,2-butadiene (0.04), and cyclobutene (0.04). Radical yields are:  $\text{CH}_3$  (1.35), H (0.62),  $\text{C}_5\text{H}_9$  (0.13),  $i\text{-C}_3\text{H}_7$  (0.04), and  $\text{C}_2\text{H}_5$  (0.03). At 8.4 eV there is no isomerization. Similar trends are observed at 10.0 eV but there is formation of 2-methyl-2-butene and of 2-methyl-1-butene probably through an ionic mechanism involving the parent ion. Ionic quantum yield measured at this wavelength is  $\eta_{10.0} = 0.165$ .

### Résumé

La photolyse dans l'ultraviolet à vide (8.4 et 10.0 eV) du méthyl-3-butène-1 conduit essentiellement à la fragmentation de la molécule excitée. Les rendements quantiques des produits moléculaires issus de cette fragmentation sont: butadiène-1,3 (0,55), propyne (0,15), éthylène (0,10), acétylène (0,09), isoprène (0,05), butadiène-1,2 (0,04) et cyclobutène (0,04). Les produits radicalaires sont:  $\text{CH}_3$  (1,35), H (0,62),  $\text{C}_5\text{H}_9$  (0,13),  $i\text{-C}_3\text{H}_7$  (0,04) et  $\text{C}_2\text{H}_5$  (0,03). A 10,0 eV, les produits formés sont similaires à ceux obtenus à 8,4 eV. Contrairement à l'absence d'isomérisation à 8,4 eV, à 10,0 eV il y a formation de méthyl-2-butène-2 et de méthyl-2-butène-1 probablement dans un mécanisme ionique mettant en jeu l'ion parent. Le rendement quantique ionique a été mesuré à 10,0 eV:  $\eta_{10,0} = 0,165$ .

---

## Introduction

Nous avons récemment étudié la photolyse dans l'ultraviolet à vide du méthyl-2-butène-1 [1a] et du méthyl-2-butène-2 [1b]. Afin de compléter ces études, et également de montrer qu'il n'y a pas isomérisation de la molécule photochimiquement excitée, nous avons étendu l'étude à celle de la photochimie du méthyl-3-butène-1 (M3B1).

En outre, à 10,0 eV, nous avons montré que l'ion parent méthyl-2-butène-1 conduit à la formation du méthyl-2-butène-2. Il est alors intéressant de connaître le comportement de l'ion parent méthyl-3-butène-1 dans les mêmes conditions. Enfin, on profitera de cette étude pour obtenir certains renseignements concernant les réactions radicalaires.

## Procédure expérimentale

Toutes les techniques expérimentales ont déjà été décrites [1a, 2]. Il en est ainsi des analyses chromatographiques et des lampes d'irradiation [3]. La lampe de résonance au krypton est équipée d'une fenêtre en  $\text{CaF}_2$ . Elle n'émet donc que la raie de résonance à 10,03 eV, soit à 123,6 nm [3]. Le M3B1 est un produit API (impureté:  $0,06 \pm 0,05$  mol %) et est utilisé après avoir été dégazé sous haut vide. L'analyse du produit de départ montre que celui-ci ne contient aucun produit régulièrement mesuré. Compte tenu de la sensibilité de l'appareillage analytique, chaque impureté est au maximum de l'ordre de 0,0005 % du total. Ces quantités sont de l'ordre de grandeur de l'incertitude de chacune des mesures.

Les mesures des courants d'ionisation libérés à 10,0 eV ont été faites dans une double cellule identique à celle décrite par Ausloos et coll. [4]. Les rendements quantiques ont été obtenus par comparaison avec ceux de la photolyse de l'isobutylène dans les mêmes conditions [5, 6].

## Résultats

A 8,4 eV (147,0 nm), les rendements absolus des produits sont linéaires avec le temps d'irradiation pourvu que l'intensité photonique demeure constante. Les rendements quantiques des produits sont donc constants et indépendants du pourcentage de conversion. Cela est vrai tant et aussi longtemps que les rapports butadiène-1,3/M3B1, butadiène-1,2/M3B1 et cyclobutène/M3B1 sont inférieurs respectivement à 0,2, 0,02 et 0,02 %. Ces rapports correspondent à un pourcentage de conversion de l'ordre de 0,3 %\*. Au-delà de ce pourcentage de conversion (temps d'irradiation de l'ordre de 120 min) les rendements quantiques tendent à diminuer. Les résultats rapportés correspondent à des pourcentages inférieurs à 0,3 % sauf cas indiqués.

En fonction de la pression, et en présence d'oxygène, les rendements

---

\*Pourcentage de conversion =  $\sum_i C_i - \text{monomère} / \text{monomère}$  où  $2 < i < 5$ .

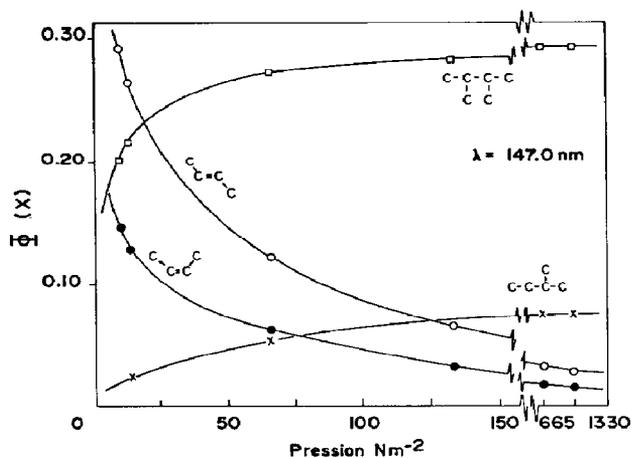


Fig. 1. Photolyse du méthyl-3-butène-1 pur à 8,4 eV. Rendements quantiques en fonction de la pression.

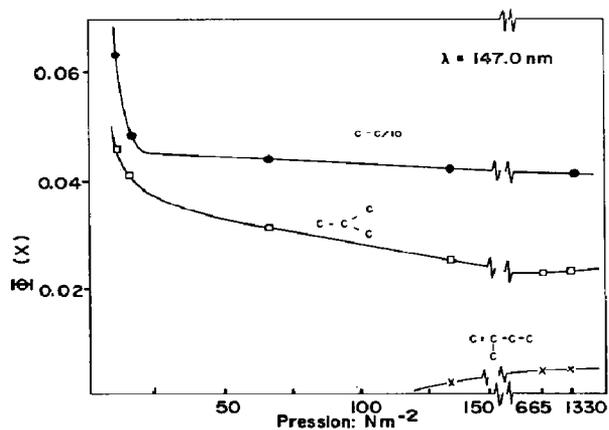


Fig. 2. Photolyse du méthyl-3-butène-1 pur à 8,4 eV. Rendements quantiques en fonction de la pression.

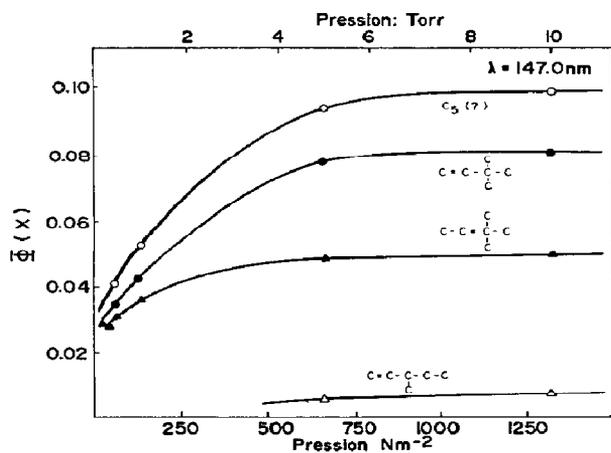


Fig. 3. Photolyse du méthyl-3-butène-1 pur à 8,4 eV. Rendements quantiques en fonction de la pression.

quantiques des produits sont constants sauf ceux des *cis*- et *trans*-butènes-2. Les rendements quantiques des autres produits sont rapportés sur les Figures 1, 2 et 3.

A 10,0 eV (123,6 nm), les produits analysés sont similaires à ceux obtenus à 8,4 eV. Leurs rendements et leurs variations sont aussi similaires. Il faut cependant noter la formation des méthyl-2-butène-2 et méthyl-2-butène-1 même en présence d'oxygène. Les rendements de ces deux produits sont fortement affectés par la présence d'ammoniac, de toluène, de soufre hexafluoré, ou par la variation de pression (Figs. 4 et 5). La mesure du rendement quantique d'ionisation à 10,0 eV est  $\eta = 0,165 \pm 0,005$ .

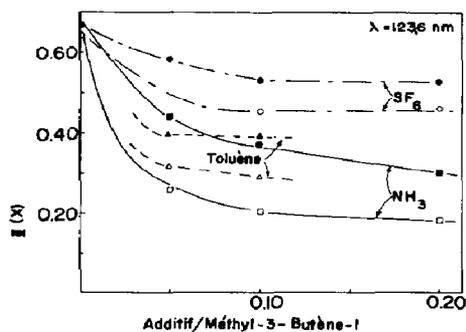


Fig. 4. Photolyse du méthyl-3-butène-1 : oxygène (1,0 : 0,05 Torr) en présence de divers additifs à 10,0 eV. Points noirs: méthyl-2-butène-2; points blancs: méthyl-2-butène-1  $\times 10$ .

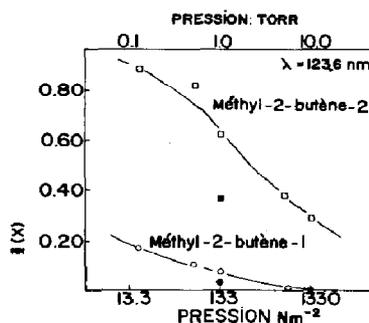


Fig. 5. Photolyse du méthyl-3-butène-1 : oxygène (100 : 5) à 10,0 eV. Rendements quantiques des produits en fonction de la pression. Points noirs: 13,300  $\text{Nm}^{-2}$  d'hélium ajouté.

Les autres résultats seront rapportés et/ou précisés dans les tableaux qui accompagnent le texte.

## Discussion

### Réactions radicalaires

En l'absence d'intercepteur radicalaire, les radicaux libres libérés par la fragmentation de la molécule excitée réagissent entre eux ou avec la molécule méthyl-3-butène-1 (Tableau 1). Il en est ainsi des atomes d'hydrogène:



Le rapport des constantes de vitesse de ces trois réactions n'est pas connu. Néanmoins, étant donné ce qui est connu de l'interaction  $\text{H} + \text{butène-1}$  [7], il est probable que la réaction d'abstraction compte pour moins de 4 % de l'interaction totale pourvu que les atomes d'hydrogène puissent être considérés comme thermiques. Il en est de même de la réaction de for-

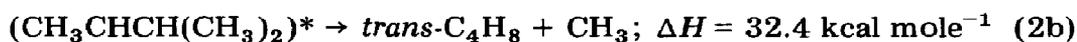
TABLEAU 1

Photolyse du méthyl-3-butène-1 pur<sup>a</sup>

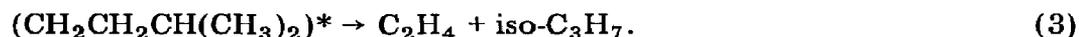
Energie incidente (eV)	Rendements quantiques	
	8,4	10,0
Méthane	0,16	0,13
Ethane	0,41	0,21
Propane	0,02 <sub>4</sub>	0,03 <sub>3</sub>
Isobutane	0,02 <sub>6</sub>	0,01 <sub>9</sub>
Isopentane	0,06 <sub>3</sub>	0,06 <sub>4</sub>
Méthyl-2-butène-1	0,00 <sub>6</sub>	0,01 <sub>2</sub>
Méthyl-2-butène-2	0,05 <sub>2</sub>	0,12 <sub>4</sub>
C <sub>5</sub> (?)	0,10	0,04
Diméthyl-3,3-butène-1	0,08	0,03 <sub>4</sub>
Méthyl-3-pentène-1	0,00 <sub>7</sub>	0,00 <sub>3</sub>
Diméthyl-2,3-butane	0,29	0,21 <sub>4</sub>
Méthyl-2-pentène-2	n.m. <sup>b</sup>	0,02 <sub>4</sub>

<sup>a</sup>Pression du monomère: 1330 Nm<sup>-2</sup> (10 Torr). <sup>b</sup>En présence de 5 % d'oxygène tous les rendements sont nuls sauf ceux du méthane (voir Tableau 3) et ceux, à 10,0 eV, du méthyl-2-butène-1 et du méthyl-2-butène-2 (voir Fig. 5).

mation du radical primaire [8]. Le radical secondaire est chimiquement activé. Il se décompose (D) en *cis*- et en *trans*-butène-2 à moins d'être stabilisé (S) par collision à haute pression [9].

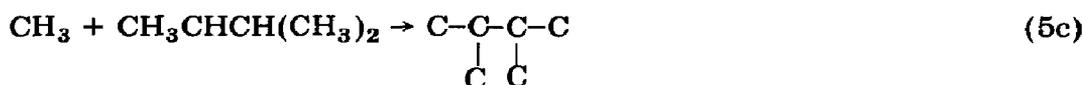
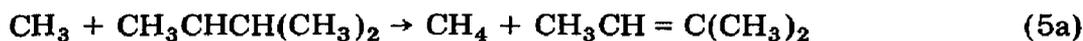


Il est intéressant de noter que le rapport *trans*-butène-2/*cis*-butène-2 est égal à 2,0 en accord avec celui rapporté par Rabinovitch et coll. [9]:  $1.98 \pm 0.01$  quelle que soit la pression entre 0,1 et 10 Torr (13,3 et 1330 N m<sup>-2</sup>) (Fig. 1). De plus le rapport *S/D* mesuré par Rabinovitch et coll. est égal à l'unité pour des pressions de l'ordre de 200 m Torr (26 N m<sup>-2</sup>). Compte tenu des résultats et toutes choses étant égales par ailleurs, cela permet d'estimer le rendement des réactions (2a) + (2b):  $\Phi(2a + 2b) = 0.30 \pm 0.02$  à 200 mTorr et donc d'estimer le rendement quantique de la réaction (1a):  $\Phi(1a) = 0.60$ . Quant au radical primaire formé dans la réaction (1b), il se décompose lui aussi à basse pression en éthylène:



Comme aucune variation du rendement en éthylène n'a pu être clairement mise en évidence, le rapport  $k_{1b}/k_{1a}$  est inférieur à 0,1. Une autre façon de déterminer les rendements des différents radicaux pentyles est de faire la somme de tous les produits issus de ces radicaux à haute pression, c'est-à-dire lorsque leur fragmentation est impossible. Puisqu'à cette pression les radicaux

les plus importants sont les radicaux méthyles et méthyl-2-butényl-3 (plus de 90 % du total) le système réactionnel à retenir est le suivant:



Les rapports des constantes de vitesse des réactions de dismutation et de combinaison sont connus [10]. Néanmoins, étant donné les divers rendements obtenus il semble que les rapports  $\Delta_1(\text{CH}_3., \text{3MB2})^*$  et  $\Delta_2(\text{CH}_3., \text{3MB2.})^*$  aient été sous-estimés par un facteur 2[10]:  $\Delta_{\text{tot}}(\text{CH}_3., \text{3 MB2.})^*$  est de l'ordre de 0,4. Globalement, il est ainsi possible d'obtenir le rendement en radicaux  $\text{CH}_3\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$  formés dans la réaction (1a):  $\Phi(1a) = 0,63 \pm 0,05$  à 8,4 eV. Puisqu'on n'a pas observé de formation du méthyl-2-pentane (combinaison des radicaux méthyles et des radicaux primaires  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), on en déduit, compte tenu de l'incertitude expérimentale, que le rapport  $k_{1b}/k_{1a}$  est inférieur ou au plus égal à 0.06.

Quant à la formation du radical  $\text{C}_5\text{H}_9$  à travers la réaction (1c) elle est plus difficile à estimer. Les produits de l'interaction du radical méthyle avec le radical  $\text{C}_5\text{H}_9$  interfèrent avec ceux de l'interaction des radicaux méthylènes singulets avec le monomère. Cette dernière interaction est quantitativement négligeable, étant donné l'absence de formation de l'isopropylcyclopropane même à haute pression. Même en présence d'oxygène elle devrait être efficace, contrairement aux résultats obtenus. Elle n'est pas non plus conforme aux résultats observés par Rabinovitch et coll. [11]. Enfin, dans des travaux similaires, le rendement quantique des radicaux méthylènes a été estimé de l'ordre de 0,02 à 8,4 eV [1, 2b]. D'autre part, si les produits de l'interaction radical méthyle/radical  $\text{C}_5\text{H}_9$  sont faciles à mesurer, cela n'exclut pas la possibilité de réaction entre ce dernier et le monomère. Enfin les radicaux  $\text{C}_5\text{H}_9$  peuvent aussi être formés par d'autres chemins réactionnels: soit par fragmentation directe de la molécule photochimiquement excitée (voir plus loin), soit par réaction d'abstraction sur le monomère de tout autre radical:



Les résultats présentés à la Figure 5 ne permettent guère de justifier une possibilité plutôt qu'une autre. Il est donc très spéculatif d'estimer le rapport  $k_{1c}/k_{1a}$  sur la base des résultats présentés ici. On admettra seulement que ce

\*Voir la notation dans la référence 10.

TABLEAU 2

Photolyse du méthyl-3-butène-1

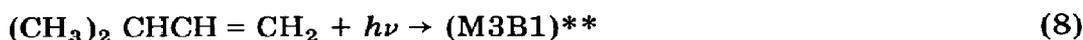
R	Rendements radicalaires <sup>a</sup>	
	8,4 eV	10,0 eV
CH <sub>3</sub>	1,35 ± 0,05	0,82
H	0,62 ± 0,04	0,52
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	0,04 ± 0,02	0,03
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,03 ± 0,02	0,05
C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>	0,13 ± 0,03	0,10
Total:	2,17 ± 0,16	1,52

<sup>a</sup>à 10.0 Torr (1330 N m<sup>-2</sup>). <sup>b</sup>Tous les radicaux C<sub>5</sub>H<sub>9</sub> ne proviennent pas nécessairement de la fragmentation de la molécule excitée (voir texte).

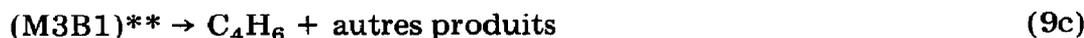
rapport est semblable à celui obtenu avec le butène-1 [7], ce qui d'ailleurs ne contredit pas les présents résultats. En ce qui concerne les autres radicaux, ils sont peu nombreux et leur rendement est peu élevé, tout au moins en ce qui a trait aux radicaux mesurés par leurs réactions avec les radicaux méthyles. En admettant que les radicaux réagissent entre eux de façon statistique, on peut ainsi obtenir le rendement de chacun d'eux (Tableau 2).

#### Fragmentation de la molécule excitée à 8,4 eV

Le potentiel d'ionisation du méthyl-3-butène-1 est de 9,52 eV [12]. A 8,4 eV, il n'y a pas suffisamment d'énergie pour ioniser la molécule et les seuls processus à retenir sont ceux faisant intervenir la molécule neutre photochimiquement excitée.



Parmi les processus à retenir, il faut tout d'abord mentionner la fragmentation de la molécule excitée. En présence d'oxygène (5 %), le produit le plus important est le C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>: butadiène-1,3, butadiène-1,2 et cyclobutène (Tableau 3):



Puisque le rendement en méthane moléculaire (c'est-à-dire celui formé en présence d'oxygène) est de beaucoup inférieur aux rendements en butadiènes et en cyclobutène, on peut estimer le rapport  $k_{9a}/k_9$  inférieur à 0,05. Ainsi, à 8,4 eV la fragmentation de la molécule excitée donne préférentiellement un composé moléculaire stable et au moins deux fragments radicalaires. Cette remarque est en accord avec les résultats obtenus dans d'autres systèmes semblables [1, 2, 5]. Les réactions (9) sont importantes puisque la somme de leur rendement est de 0,62. La somme des rendements en propyne, éthylène,

TABLEAU 3

Photolyse du méthyl-3-butène-1 à 8.4 et à 10.0 eV<sup>a</sup>

$C_4H_6-1,3$ M3B1	Rendements quantiques	
	0,13	0,15
Energie incidente (eV):	8,4	10,0
Méthane	0,03	0,03
Acétylène	0,09	0,05
Ethylène	0,11	0,07
Propène	0,04	0,04
Butadiène-1,3 <sup>c</sup>	0,55	0,40
Butadiène-1,2	0,04	0,03
Cyclobutène	0,03	0,03
Isoprène	0,06	0,05
Propyne	0,15	0,16

<sup>a</sup>Pression du monomère: 1330 N m<sup>-2</sup> (10 Torr), 5 % d'oxygène ajouté dans chaque expérience; les rendements ne changent pas si le monomère est pur, sauf celui du méthane (voir Tableau 1); l'addition de 26 000 N m<sup>-2</sup> d'hélium n'influence pas les rendements quantiques des produits mentionnés dans ce tableau. <sup>b</sup>Rapport final. <sup>c</sup> $\Phi(\text{iso-C}_4\text{H}_8 + n\text{-C}_4\text{H}_8) < 0.01$ .

acétylène, isoprène et propène complète le rendement quantique de la fragmentation de la molécule excitée. Diverses réactions peuvent être retenues comme:



afin de tenir compte des rendements radicalaires déjà établis. Néanmoins les réactions thermodynamiquement possibles sont trop nombreuses pour construire un mécanisme raisonnable. Il faut également envisager la réaction de formation des radicaux C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>:



Etant donné l'énergie initiale disponible, cette réaction est peu probable. En effet, après le bris d'une liaison C-H il reste environ 100 kcal mole<sup>-1</sup> d'énergie à partager entre les deux fragments. Comme l'énergie requise pour briser une liaison C-H dans un radical est beaucoup plus faible que celle nécessaire pour une telle rupture dans un composé moléculaire, il est probable que le radical C<sub>5</sub>H<sub>9</sub> formé soit suffisamment excité pour se décomposer avant d'être stabilisé par collision. Bien que l'accroissement du rendement quantique du diméthyl-3,3-butène-1 avec la pression pourrait justement être expliqué par une telle stabilisation du radical C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>, cela serait la seule réaction de fragmentation de la molécule excitée à être sensible à un effet de pression dans le domaine étudié. Il faut enfin noter l'absence de formation de composés isomères. Puisque la fragmentation des méthyl-2-butène-2 et

méthyl-2-butène-1 donne essentiellement l'isoprène et les  $C_3H_4$  respectivement les molécules méthylbutènes excitées à 8,4 eV, ne s'isomérisent pas ou peu avant ou pendant la fragmentation [1].

#### *Irradiation à 10,0 eV*

Les résultats obtenus à 10,0 eV sont similaires à ceux rapportés à 8,4 eV (Tableau 3). Toutefois, on doit faire au moins deux remarques. Tout d'abord les rendements quantiques des produits mesurés sont en général inférieurs à ceux obtenus à 8,4 eV. Il en est de même des rendements radicalaires (Tableau 2). Ensuite, même en présence d'oxygène, il y a formation des méthyl-2-butène-2 et méthyl-2-butène-1. Les rendements de ces deux produits sont en outre fortement influencés par l'addition d'ammoniac de soufre hexafluoré, de toluène ainsi que par la variation de pression (Figs. 4 et 5). Etant donné l'effet important de l'ammoniac— qui est connu pour être un bon intercepteur d'ions positifs— il est naturel de penser à la formation de l'ion parent d'autant que l'énergie disponible par photon est suffisante pour l'ionisation. Le courant ionique libéré dans la cellule permet de calculer la valeur du rendement quantique ionique:  $\eta_{10,0} = 0,165$ . Par conséquent, une autre réaction de fragmentation à retenir est celle de l'autoionisation de la molécule excitée:



puisque l'ammoniac supprime la majorité de la formation des méthylbutènes, l'ion parent est donc responsable de leur formation.

L'effet du soufre hexafluoré s'explique par capture électronique suivie de la neutralisation en phase homogène des ions. Quant au toluène, étant donné son bas potentiel d'ionisation, il y a possibilité de transfert de charge vers ce composé (P.I. = 8,81 eV). L'effet de pression est explicable par effet de désexcitation.

Puisque le rapport  $\Phi$  (méthyl-2-butène-2)/ $\Phi$  (méthyl-2-butène-1) n'est pas constant avec la pression (Fig. 5), cela tend à montrer que les précurseurs de ces deux produits ne sont pas identiques. Dans un autre système, Ausloos et coll. ont montré que les ions butènes formés par impact photonique s'isomérisent les uns dans les autres et que cette isomérisation dépend du contenu énergétique des ions parents [13, 14]. En outre les oléfines tendent à former des grappes autour d'un ion central [15, 16]. Dès lors, l'élucidation du mécanisme ionique (tout au moins dans les premières étapes) conduisant à la formation des deux isomères est difficile. Il faut seulement relever qu'à la plus basse pression de ce travail ( $P = 13,3 \text{ N m}^{-2}$ ) le rendement quantique en méthylbutènes est de 1,04 alors que le rendement ionique est de 0,165. Enfin, il faut rappeler que dans la photolyse du méthyl-2-butène-1 à 10,0 eV, il y a formation de méthyl-2-butène-2; de la même façon, il y a formation de méthyl-2-butène-1 dans la photolyse du méthyl-2-butène-2 avec des caractéristiques similaires à celles relevées ici [1], c'est-à-dire dans un mécanisme ionique en chaîne.

## Remerciements

Nous tenons à exprimer notre gratitude et nos remerciements au Conseil National de la Recherche du Canada et à l'Université du Québec à Chicoutimi qui nous ont généreusement aidés dans ce travail.

## Bibliographie

- 1 a H. Gagnon, G. J. Collin et C. Bertrand, *J. Phys. Chem.*, 78 (1974) 98.
- b G. J. Collin et C. M. Gaucher, *Can. J. Chem.*, 52 (1974) 34.
- 2 a G. J. Collin, P. M. Perrin et C. M. Gaucher, *Can. J. Chem.*, 50 (1972) 2391;
- b G. J. Collin et P. M. Perrin, *Can. J. Chem.*, 50 (1972) 2823.
- 3 R. Gorden, Jr., R. E. Rebbert et P. Ausloos, *NBS Note Tech.* 496 (1969).
- 4 R. Gorden, Jr., R. E. Rebbert et P. Ausloos, *J. Chem. Phys.*, 44 (1966) 3733.
- 5 J. Herman, K. Herman et P. Ausloos, *J. Chem. Phys.*, 52 (1970) 28.
- 6 A. A. Siddiqi, C. T. Chen, G. G. Meisels et R. Gorden, Jr., *J. Chem. Phys.*, 57 (1972) 4506.
- 7 W. E. Falconer et W. A. Sunder, *Inter. J. Chem. Kinetics*, 4 (1972) 315.
- 8 W. E. Falconer et W. A. Sunder, *Inter. J. Chem. Kinetics*, 3 (1971) 395.
- 9 C. W. Larson, B. S. Rabinovitch et D. C. Tardy, *J. Chem. Phys.*, 47 (1967) 4570.
- 10 J. H. Georgakakos, B. S. Rabinovitch et C. W. Larson, *Inter. J. Chem. Kinetics*, 3 (1971) 535.
- 11 F. H. Dorer et B. S. Rabinovitch, *J. Phys. Chem.*, 69 (1965) 1952.
- 12 F. P. Lossing, *Can. J. Chem.*, 50 (1972) 3973.
- 13 S. G. Lias et P. Ausloos, *Nat. Bur. Stand., (U.S.), J. Res.*, 75A (1971) 591.
- 14 L. W. Sieck, S. G. Lias, L. Hellner et P. Ausloos, *Nat. Bur. Stand., (U.S.), J. Res.*, 76A (1972) 115.
- 15 L. W. Sieck et P. Ausloos, *J. Chem. Phys.*, 56 (1972) 1010.
- 16 L. Crémieux et J. Herman, communication privée.