

PHOTOLYSE DU DIMÉTHYL-1,1-CYCLOPROPANE DANS LA RÉGION DE L'UV SOUS VIDE

G. J. COLLIN, H. GAGNON-DESLAURIERS, M. SUQUET, K. BUKKA et J.-L. SIMARD

Département des Sciences Pures, Université du Québec à Chicoutimi, Chicoutimi, G7H2B1 (Canada)

(Reçu le 21 février 1978)

Résumé

La photolyse du diméthyl-1,1-cyclopropane (DMCP) est fortement influencée par la tension du cycle à trois atomes de carbone et se traduit par l'expulsion, soit d'un groupe méthylène (formation d'isobutène), soit d'une molécule d'éthylène: $\Phi(\text{iso-C}_4\text{H}_8) = 0,35$ et $\Phi(\text{éthylène}) = 0,31$ à 8,4 eV. Au-dessus du potentiel d'ionisation du DMCP, on observe la formation de composés isomères tels que le méthyl-2-butène-1 et le méthyl-2-butène-2, formation sensible à la présence d'ammoniac. On en a conclu que les ions parents formés à 11,6 - 11,8 eV sont probablement à l'origine de cette formation. Le rendement quantique ionique à 11,6 - 11,8 eV est de $0,35 \pm 0,03$ ($\eta = 0,28$ à 123,6 nm). Enfin, on a remarqué un effet important de la longueur d'onde sur la fragmentation du DMCP photoexcité entre environ 7,6 et 11,8 eV.

Summary

We have studied the fragmentation of the dimethyl-1,1-cyclopropane (DMCP) in the vacuum UV region. This fragmentation mainly leads to the expulsion of a CH_2 group (isobutene formation) or a C_2H_4 molecule probably from the C_3 ring of the photoexcited DMCP: $\Phi(\text{iso-C}_4\text{H}_8) = 0.35$ and $\Phi(\text{ethylene}) = 0.31$ at 8.4 eV. Above the ionization potential of the DMCP, we observe the formation of 2-methyl-1-butene and 2-methyl-2-butene. The data (effect of added ammonia and wavelength effect) suggest that an ionic mechanism is probably involved in the formation of these compounds at 11.6 - 11.8 eV. At these wavelengths, the ion quantum yield is 0.35 ± 0.03 ($\eta = 0.28$ at 123.6 nm). Finally we have observed a very strong wavelength effect on the fragmentation pattern of the photoexcited DMCP between about 7.6 and 11.8 eV.

1. Introduction

Il y a quelque temps déjà nous avons étudié la photochimie des divers méthylbutènes dans la région de l'UV sous vide. En particulier nous avons noté une isomérisation importante de chacun des méthylbutènes lorsque l'énergie photonique était supérieure au potentiel d'ionisation des méthylbutènes [1 - 3]. Nous avons étudié ici la photochimie du diméthyl-1,1-cyclopropane (DMCP) dans la même région pour essayer d'obtenir des informations sur le comportement de l'ion parent (cas de la photoionisation), mais aussi pour comparer la fragmentation du DMCP, à celle de chacun des méthylbutènes.

2. Techniques expérimentales

Les techniques expérimentales ont déjà été décrites [1, 3], de même que la préparation des lampes utilisées [4, 5].

Les trois échantillons de DMCP provenaient de chez Chemical Samples Co. Le premier échantillon contenait comme impureté le méthyl-3-butène-1 (2,310%) et l'isopentane (0,331%). Le deuxième échantillon contenait 1,65% de méthyl-3-butène-1 et 0,345% d'isopentane et le troisième beaucoup plus pur contenait 0,06% d'isopentane, 0,018% d'éthylcyclopropane et 0,019% de méthyl-2-butène-2. On a utilisé ces échantillons après les avoir dégazés sous vide (10^{-5} Torr, environ $0,001 \text{ Nm}^{-2}$).

Un échantillon a été purifié par chromatographie préparative. Cependant, le DMCP s'isomérisait facilement en méthylbutène. On a d'abord séparé le méthyl-3-butène-1 par chromatographie sur l'alumine ($T \approx 150^\circ\text{C}$). Il y a alors formation de méthyl-2-butène-2 et de méthyl-2-butène-1. Le produit est à nouveau séparé sur squalane pour éliminer ces deux méthylbutènes. Le produit est alors séché à la température de l'azote liquide. Cet échantillon a, en particulier, été utilisé à 11,6 - 11,8 eV. Le HgClO_4 utilisé pour enlever les oléfines des hydrocarbures saturés [6] détruit complètement le DMCP et le tamis moléculaire 4a isomérisait fortement le DMCP. L'instabilité des cyclopropanes est ici à noter [7].

La mesure des courants d'ionisation, de l'efficacité d'ionisation a aussi été décrite [5]. Les lampes utilisées sont de différentes sortes. Les lampes au xénon (147 nm), à l'argon (104,8 - 106,7) ont été décrites [4, 5] de même que la lampe fermée à brome [8]. Cette dernière est en quartz Suprasil et émet principalement à 163,3 nm (95%). La lampe au krypton est une lampe commerciale (Photovac).

La lampe à oxygène (130,2 - 130,6 nm) est de type à écoulement [9] et on a vérifié son bon fonctionnement par photoionisation. Le spectre d'émission de chacune de ces lampes a été mesuré à l'aide d'un monochromateur Mc Pherson GCA 235.

Le spectre d'absorption du DMCP a été mesuré à l'aide d'un appareil Mc Pherson GCA 225 (Fig. 1). La mesure quantitative est approximative car

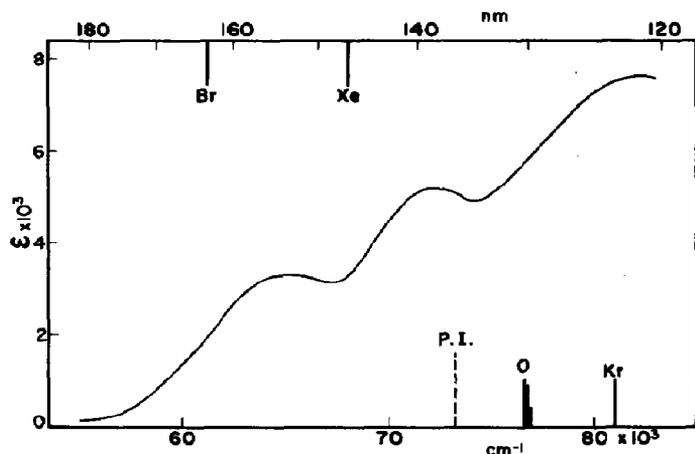


Fig. 1. Spectre d'absorption du DMCP dans la région de l'UV sous vide ($P = 0,15$ Torr; 20 N m^{-2}). (Spectre enregistré par le laboratoire de M. C. Sandorfy et M. P. Sauvageau). On a indiqué la position des principales raies utilisées. ϵ = coefficient d'extinction molaire.

le produit s'absorbe facilement sur les parois de la cellule. En outre, on a observé dans ce spectre une faible bande située vers 185 nm (oléfine?) qui correspondrait à une impureté ayant une concentration de l'ordre de 0,5% malgré l'usage de l'échantillon le plus pur (le troisième).

3. Résultats

3.1. Spectre d'absorption

Le spectre d'absorption du DMCP est montré à la Fig. 1. La première bande très intense est située vers 155 nm. Comparativement au spectre d'absorption du cyclopropane (seuil d'absorption situé vers 162 nm) [10, 11], l'addition de deux groupes méthyles déplace ce seuil vers les plus longues longueurs d'onde de telle sorte que vers 163,3 nm (émission du brome atomique), le coefficient d'absorption est de l'ordre de $50 - 60 \text{ atm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (environ 50% du faisceau incident est absorbé à cette longueur d'onde).

A 163,3 nm, l'analyse du spectre montre un coefficient d'absorption de $86 \pm 13 \text{ atm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. La mesure des courants de saturation montre qu'à 123,6 nm ainsi que vers 105 nm, l'efficacité d'ionisation est de $0,28 \pm 0,02$ et $0,35 \pm 0,03$ respectivement [5].

3.2. Rendements à 7,6 eV

Le rendement en isobutène est indépendant de la pression entre 10 et 80 Torr (1330 et $10,640 \text{ N m}^{-2}$): $\Phi(\text{iso-C}_4\text{H}_8) = 0,615$. Il semble aussi peu affecté par un abaissement de pression jusque vers 0,2 Torr (266 N m^{-2}). Cette observation est cependant masquée par l'absorption partielle de la lumière incidente. Le rendement en isobutène est aussi peu ou pas affecté

par la présence d'oxyde nitrique, ou d'iodure d'hydrogène (additif/DMCP = 0,15). Les rendements en propyne et isoprène ne sont pas affectés par la présence de ces mêmes additifs. Les autres rendements sont indiqués dans le Tableau 1 et la Fig. 2. Le rendement en éthane décroît avec une augmentation de la pression et ceux des rendements en C_6H_{12} croissent avec la pression. Les résultats sont similaires à ceux rapportés plus loin à 8,4 eV.

TABLEAU 1

Photolyse du DMCP à 163,3 nm (7,6 eV); rendements quantiques des produits à 1 Torr (133 N m⁻²)

Produits	Additifs		
	Rien	NO 10%	HI 10%
Méthane	0,08	0,04	1,10
Ethylène	0,30 ^a	0,30 ^a	0,20
Ethane	0,28	0,00	0,03
Allène	0,07 ^a	0,07 ^a	0,04
Propène	0,11	0,11	0,13
Propane	0,04	0,00	0,00
MECP	0,06	0,06	0,06
TMCP	0,05	0,05	0,05

^aVoir Fig. 2.

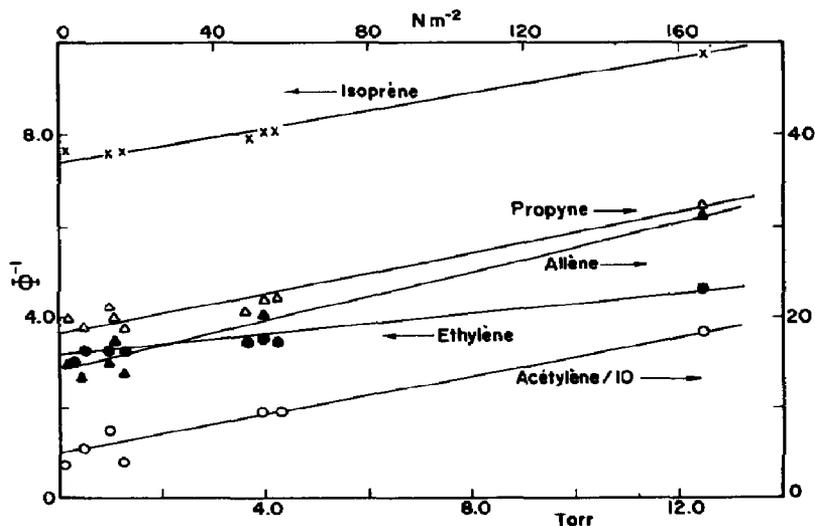


Fig. 2. Photolyse du DMCP à 163,3 nm. Inverse du rendement quantique des produits en fonction de la pression.

3.3. Rendements à 8,4 eV

Le rendement en isobutène en présence de O₂ ou de NO est indépendant de la pression ($13 \leq P \leq 5600 \text{ N m}^{-2}$) et est insensible à l'addition de HI ou de H₂S. L'addition de $26\ 600 \text{ N m}^{-2}$ d'hélium ou d'argon à 133 N m^{-2} de DMCP n'a aucune influence (Tableau 2). Le rendement en éthylène est indépendant de la pression et est pratiquement inchangé lors de l'addition de NO, O₂ ou d'hélium. Il en est de même des rendements en propène, allène, propyne, butadiène-1,2, isoprène, butadiène-1,3 et en acétylène.

TABLEAU 2

Photolyse du DMCP à 147 nm (8,4 eV)^a

Produits	DMCP	+10% NO ou O ₂	+10 - 20% H ₂ S ou HI
Méthane	0,09	0,01	0,84
Acétylène	0,015	0,01	0,01
Ethylène	0,26	0,25	0,27
Ethane	0,20 ^b	0,00	0,03
Propène	0,06	0,08	0,24
Propyne	0,03	0,03	0,03
Allène	0,07	0,07	0,07
Propane	0,03	0,00	0,00
Isobutène	0,35	0,35	0,35
Butadiène-1,3	0,06	0,06	n.m. ^c
Butadiène-1,2	0,02	0,02	n.m. ^c
Isoprène	0,13	0,13	0,13 ^d

^a Rendements quantiques à 133 N m^{-2} . Incertitude absolue: la plus élevée de 0,005 ou % de la valeur.

^b Voir Fig. 1.

^c Non mesuré.

^d En présence de HI seulement.

Les rendements en triméthyl-1,1,2-cyclopropane et méthyl-1-éthyl-1-cyclopropane sont insensibles à l'addition de NO, O₂, HI ou de H₂S mais dépendent fortement de la pression (Fig. 3) dans le monomère contenant du méthyl-3-butène-1. Les rendements en *cis* et en *trans*-butène-2 dépendent aussi de la pression et ne sont pas influencés par l'addition de O₂. Il en est ainsi du diméthyl-2,3-butane qui dépend de la pression et est totalement supprimé en présence de O₂ ou de NO (Fig. 3).

L'addition de HI ou de H₂S (10 - 20%) augmente les rendements en méthane, éthylène, propène, éthane et butane (Tableau 2). Enfin, la photolyse en présence de champ magnétique (6000 Gauss) ne modifie pas les rendements observés.

3.4. Rendements à 11,6 - 11,8 eV

Les résultats sont rapportés dans le Tableau 3. Le comportement des produits principaux est similaire à celui observé à 8,4 eV. On observe cependant de nouveaux produits qui sont le butène-1, et surtout les méthyl-2-

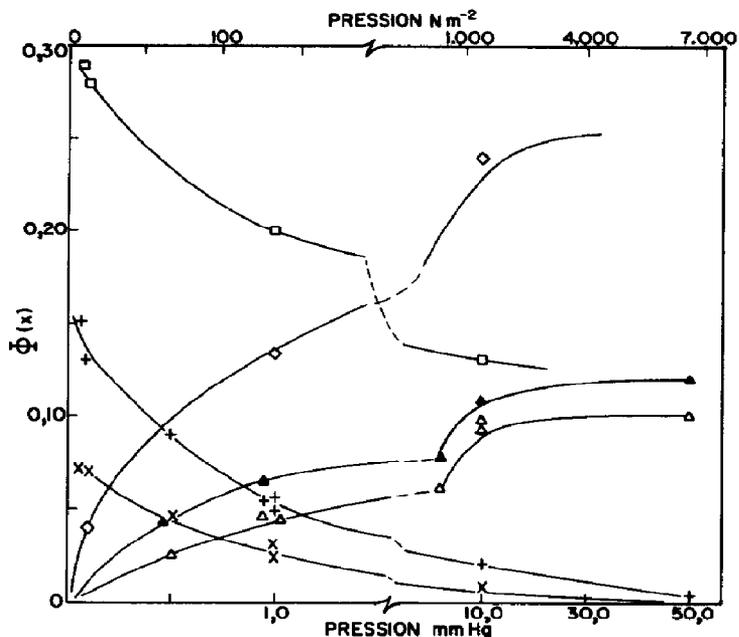


Fig. 3. Rendements quantiques des produits dans la photolyse du DMCP à 8,4 eV en présence de méthyl-3-butène-1: +, *trans*-butène-2; x, *cis*-butène-2; □, éthane; ◇, diméthyl-2,3-butane; ▲, triméthyl-1,1,2-cyclopropane; △, méthyléthylcyclopropane.

butène-2 et méthyl-2-butène-1. Afin de vérifier que le méthyl-3-butène-1 présent dans le DMCP n'intervient pas dans la formation de ces produits, nous avons photolysé l'échantillon de DMCP purifié par chromatographie préparative (voir partie expérimentale). On observe alors des rendements en méthyl-2-butène-1 et méthyl-2-butène-2 similaires à ceux obtenus sans purification (voir note d au bas du Tableau 3).

3.5. Rendements aux autres longueurs d'onde

Le Tableau 4 résume les rendements relatifs obtenus à différentes longueurs d'onde. On y a inclus les résultats obtenus avec la lampe à oxygène.

4. Discussion

4.1. Photolyse à 147,0 nm (8,4 eV)

4.1.1. Réactions radicalaires

L'addition d'oxygène ou d'oxyde nitrique annule la formation d'éthane, d'isobutane et de diméthyl-2,3-butane, elle modifie aussi le rendement en méthane (Tableau 3). Le diméthyl-2,3-butane peut être formé par combinaison de deux radicaux méthyles et $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHCH}_3$. Les premiers sont formés avec un rendement important comme le montre le rendement en méthane obtenu en présence de HI ou de H_2S (Tableau 2). Dans ces deux systèmes, les radicaux réagissent selon la réaction [12]:

TABLEAU 3

Photolyse du DMCP à 104,6 - 106,8 nm sous 133 N m^{-2} (1,0 Torr): rendements quantiques

Produits	DMCP pur	+10% O ₂	Note
Méthane	0,24 ^a	0,12	
Acétylène	0,06	0,06	b
Ethylène	0,32	0,32	b
Ethane	0,32	<0,005	
Propène	0,12	0,12	b
Propyne	0,06	0,06	b
Allène	0,09	0,09	b
Propane	0,05	<0,005	
Butadiène-1,3	0,04	0,04	
Isobutène	0,22	0,22	b
Butène-1	0,05	0,045	
<i>trans</i> -Butène-2	0,08	0,08	c
<i>cis</i> -Butène-2	0,04	0,04	c
Isoprène	0,12	0,10	
Méthyl-2-butène-1	0,24	0,18	d
Méthyl-2-butène-2	0,20	0,15	d
Triméthyl-1,1,2-cyclopropane	0,06	0,06	c
Méthyléthylcyclopropane	0,05	0,05	c
Diméthyl-2,3-butane	0,22	<0,005	c

^a Incertitude absolue: la plus élevée de 0,005 ou 10% de la valeur.

^b Rendements indépendants de la pression outre 20 et $1,300 \text{ N m}^{-2}$.

^c Comportement du rendement similaire à celui observé dans la Fig. 1.

^d Le système DMCP + 10% O₂ + 15% NH₃ donne: $\Phi(\text{méthyl-2-butène-1}) = 0,0$ et $\Phi(\text{méthyl-2-butène-2}) = 0,05$.



Le rendement en radicaux R[·] est alors égal au rendement du produit RH en présence de HI ou de H₂S diminué du rendement du même produit en présence de NO ou de O₂ (c'est-à-dire dans des conditions où seuls les produits provenant d'origine moléculaire sont formés; voir plus loin). On établit ainsi les rendements suivants:

$$\Phi(\text{CH}_3) \approx 0,83 \pm 0,08; \Phi(\text{C}_3\text{H}_5) = 0,16; \Phi(\text{C}_2\text{H}_3) = 0,02; \Phi(\text{C}_2\text{H}_5) = 0,03.$$

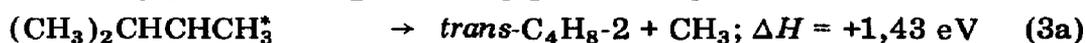
Il est cependant évident que dans un tel système il se forme des atomes d'hydrogène. Ils réagissent soit avec HI ou H₂S pour donner l'hydrogène moléculaire non analysé. Dans le cas des échantillons de DMCP contenant du méthyl-3-butène-1, ils s'additionnent sur la double liaison.

En présence de HI ou de H₂S, le radical pentyle correspondant conduit à l'isopentane [12, 13]: $\Phi(\text{C}_5\text{H}_{11}) = 0,4 \pm 0,1$. Dans ces échantillons, la formation du diméthyl-2,3-butane s'explique donc facilement par combinaison des radicaux méthyles et (CH₃)₂CHCHCH₃. L'effet de pression sur les rendements en éthane et en diméthyl-2,3-butane (Fig. 3) est explicable sur la base du mécanisme suivant:

TABLEAU 4

Photolyse du DMCP: rendements relatifs (effet de longueur d'onde)

λ (nm)	163	147	130 ^a	123,6	≈ 105
DMCP ($N m^{-2}$)	145	185	160	150	226
Additif: X ($N m^{-2}$)	NO(15)	O ₂ (20)	O ₂ (6)	O ₂ (25)	O ₂ (20)
Méthane	0,04	0,01	20	0,03	0,12
Acétylène	0,02	0,015	70	0,03	0,06
Ethylène	0,20	0,29	350	0,47	0,32
Propène	0,11	0,08	130	0,087	0,12
Propyne	0,05	0,03	n.m. ^b	0,075	0,06
Allène	0,04	0,07	100	0,19	0,09
Butène-1	0,00	0,00	$\frac{1}{5}$	0,01	0,045
Isobutène	0,615	0,35	390	0,47	0,22
Butadiène-1,3	0,075	0,06	17	0,03	0,04
Isoprène	0,13	0,13	46	0,19	0,10
Méthyl-2-butène-1	0	0	5	0,05	0,18
Méthyl-2-butène-2	0	0	38	0,12	0,15
η (ionisation)	0,00	0,00	—	0,28	0,35

^a Rendements quantiques non mesurés.^b n.m., non mesuré; rendements relatifs.

Le radical formé dans la réaction (2) contient une énergie interne suffisante pour se décomposer: processus (3a) et (3b) [14] sauf si la pression du système est suffisante pour stabiliser ce radical. La pression pour laquelle la moitié de ces radicaux sont stabilisés est voisine de 0,20 Torr ($27 N m^{-2}$) et en outre la quantité de *trans*-butène-2 formée est le double de la quantité de *cis*-butène-2 [3, 14]. Ces faits sont en accord avec la variation du rendement en butène-2 avec la pression (Fig. 3). Il s'ensuit que le rendement en radicaux $(CH_3)_2CHCHCH_3$, stabilisés, croît tandis que le rendement en radicaux méthyles décroît avec la pression: réaction (4) et (3a) + (3b) respectivement. Cependant, si les réactions (2) - (4) sont la seule source de radicaux pentyles, il n'en est pas de même des réactions (3a) - (3b) pour les radicaux méthyles. Ceux-ci sont formés aussi dans d'autres réactions: de fragmentation de la molécule photoexcitée par exemple (voir plus loin). Globalement à basse pression, les radicaux méthyles sont majoritaires et conduisent à l'éthane. A haute pression, ils conduisent partiellement à l'éthane et au diméthyl-2,3-butane. En tenant compte de ces différents produits d'origine radicalaire on peut calculer un rendement en atome d'hydrogène,

$$\Phi(H) = \Phi(\text{butènes-2}) + \Phi(\text{diméthyl-1,3-butane}) + 2\Phi(C_{12}H_{26})$$

en négligeant les réactions d'abstraction du type $H + RH \rightarrow R + H_2$, ainsi que les réactions de dismutation des radicaux. Le produit $C_{12}H_{26}$ résulte de la combinaison de deux radicaux $(CH_3)_2CHCH_2CH_3$. Il n'a pas été mesuré. On peut cependant en évaluer le rendement à travers la réaction (15):

$$\frac{\Phi(\text{diméthyl-2,3-butane})}{[\Phi(C_2H_6)]^{1/2} \times [\Phi(C_{12}H_{26})]^{1/2}} \approx 2$$

En outre, la relation donnant le rendement en atomes d'hydrogène $\Phi(H)$ se réduit à $\Phi(H) = \Phi_0(\text{butènes-2})$ à pression nulle. Cette valeur s'obtient par extrapolation à pression nulle de la droite $\Phi(\text{butènes-2})^{-1} = f(\text{pression})$ (graphe de type Stern-Volmer). Dans chacun des cas on obtient une valeur $\Phi(H)$ voisine de $0,32 \pm 0,04$. Cette valeur est aussi en accord avec le rendement en isopentane obtenu en présence de H_2S (réactions (2), (4) et (1)).

De la même manière $\Phi(CH_3) = 2\Phi(C_2H_6) + \Phi(\text{diméthyl-2,3-butane})$. On obtient une valeur $\Phi(CH_3)$ de l'ordre $0,55$ à 133 N m^{-2} . Cette dernière valeur est de beaucoup inférieure à la valeur obtenue en présence de HI ou de H_2S . En effet les radicaux 3CH_2 réagissent avec ces composés pour conduire au méthane. L'existence de radicaux 1CH_2 est prouvée par la formation des triméthylcyclopropane et méthyléthylcyclopropane [15].



Ces dérivés, C_6H_{12} , sont suffisamment excités pour s'isomériser et/ou se décomposer à basse pression. Il faut donc s'attendre à une formation de radicaux méthyles et éthyles par fragmentation de ces molécules $C_6H_{12}^*$ excitées [16]. Leur rendement doit donc croître avec la pression: Fig. 3. Il est en outre raisonnable de penser qu'une partie des radicaux 1CH_2 sera transformée en 3CH_2 par collision avec le DMCP [11]:

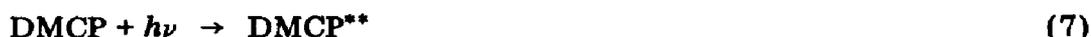


Ceux-ci s'ajoutent aux radicaux méthyles pour former le méthane en présence de HI ou de H_2S . En outre à 133 N m^{-2} , les molécules formées en (5a) - (5b) se décomposent pour donner probablement des radicaux méthyles et des fragments C_5H_9 [16]. La valeur $\Phi(CH_3) = 0,83$ déterminée à 133 N m^{-2} comprend donc les radicaux CH_3 formés dans des réactions de fragmentation soit du monomère photoexcités, soit des molécules $C_6H_{12}^*$ formées par insertion des radicaux 1CH_2 dans le DMCP, soit du radical pentyle provenant de l'addition des atomes d'hydrogène sur la double liaison du méthyl-3-butène-1.

4.1.2. Produits moléculaires

La formation d'un certain nombre de produits n'est pas ou peu affectée par la présence d'oxygène ou d'oxyde nitrique. C'est le cas de l'isobutène

probablement formé par éjection d'un groupement méthylène dans la fragmentation des dérivés du cyclopropane photoexcités [10, 17 - 19]:



Afin de suivre les règles de conservation de spin, le radical méthylène doit être dans des états singulets. De plus, il est très probablement excité, c'est-à-dire qu'il emporte une part non négligeable de l'énergie résiduelle puisque l'on n'observe pas de fragmentation de la molécule iso-C₄H₈ (pas d'effet de pression sur $\Phi(\text{iso-C}_4\text{H}_8)$) [17].

L'éthylène est aussi un produit important sans doute libéré à partir du cycle; le radical CH₃CCH₃ se réarrangeant, ou se décomposant:



Il n'est guère facile de prouver l'une, ou les réactions proposées. Notons cependant la présence de radicaux C₃H₅ (de structure vinylique, effet comparable de HI et de H₂S [20]), ainsi que la formation de propylène moléculaire.

L'isoprène admet deux possibilités de formation: soit un détachement d'une molécule d'hydrogène, soit le détachement successif ou simultané de deux atomes d'hydrogène avec restructuration du squelette C-C:



Les C₃H₄ (allène et propyne) peuvent être formés dans différentes séquences: par exemple la réaction 10(c), ou par décomposition du DMCP photoexcité:



Les butadiènes sont formés dans la réaction qui suit:



La quantité négligeable de méthane moléculaire qui est formé élimine la possibilité du détachement direct d'une molécule de méthane. Nous proposons dans le Tableau 5 sept réactions qui tentent de résumer la fragmentation de la molécule photoexcitée. Mis à part les réactions (8), (11) et (14) qui sont assez bien établies, les autres reposent essentiellement sur les bilans de matière et les rendements quantiques des espèces formées. On n'a, en effet, que peu de preuves de la formation concurrente de radicaux C₃H₅, H, et d'éthylène à partir de la même espèce photoexcitée:

TABLEAU 5

Photolyse du DMCP dans la région de l'U.V sous vide: fragmentation du DMCP photoexcité

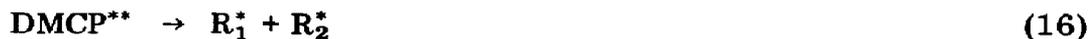
Réaction no.	DMCP** →	Energie		
		7,6 163,3	8,4 147	11,6 - 11,8 eV ≈ 105 nm
(8)	iso-C ₄ H ₈ + CH ₂	0,615	0,35 ± 0,03	0,22
(11)	iso-C ₅ H ₈ + H ₂ (2H)	0,13	0,13 ± 0,02	0,12
(14)	C ₄ H ₆ + CH ₃ + H	0,075	0,08 ± 0,01	0,04
(15)	C ₃ H ₅ + (C ₂ H ₄ + H)	0,10	0,16	} < 0,20
—	C ₂ H ₃ + C ₂ H ₄ + CH ₃	?	0,02	
(9 - 10a)	C ₃ H ₆ + C ₂ H ₄	0,07	0,08	0,12
(12)	C ₃ H ₄ + 2CH ₃	0,10	0,10	0,15
—	[C ₅ H ₁₀ [*]] ⁺ + e ⁻	0,00	0,00	0,35
Total:		1,09	0,92	1,20



Compte tenu de la remarque faite au sujet de la fragmentation des C₆H₁₂⁺ excités, l'établissement complet de la fragmentation ne peut donc qu'être partiel. Les deux dernières réactions tentent d'expliquer quantitativement les rendements en propène, éthylène et en radicaux méthyles. La preuve de leur réalité est ici tout à fait inexistante. Globalement, et en absence d'effet marqué de la pression sur les produits moléculaires, la molécule DMCP photoexcitée à 8,4 eV se décompose [21].

4.2. Photolyse à 7,6 eV

A nouveau l'isobutène est le produit majeur obtenu dans la fragmentation des molécules photoexcitées à 7,6 eV. Puisque son rendement est insensible à la variation de pression entre 0,1 et 85 Torr (13 et 11,000 N m⁻²) la molécule photoexcitée a un temps de vie plus court que celui disponible entre deux collisions. Ce n'est pas semble-t-il le cas des autres produits dont le rendement décroît avec l'augmentation de pression (Fig. 4).



Un tel mécanisme, où P sont les produits mesurés, peut être représenté mathématiquement par un graphe de type Stern-Volmer et l'inverse du rendement quantique de P est une fonction linéaire croissante de la pression. C'est le cas des produits montrés à la Fig. 2. Puisque l'isobutène provient d'une espèce dont le temps de vie est plus court que l'inverse de la fréquence de collision (pas d'effet de pression), l'isoprène ne provient pas directement de la fragmentation de la molécule photoexcitée. Il y a au contraire au moins

un intermédiaire entre le DMCP** et la formation de l'isoprène. On a déjà mentionné que la formation de l'isoprène requiert l'isomérisation du squelette et le détachement simultané ou successif de deux atomes d'hydrogène.

Par contre le rendement du propène croît légèrement avec la pression : $\Phi(\text{C}_3\text{H}_6) = 0,11$ à $0,2$ Torr et $0,145$ à 82 Torr. L'isomérisation proposée à $8,4$ eV, réaction (10a), suivie d'une stabilisation par collision, est donc justifiée à $7,6$ eV.

A nouveau l'usage de HI montre une formation importante de radicaux méthyles : $\Phi(\text{CH}_3) \approx 1,05 \pm 0,05$. L'établissement exact de la part de fragment méthyles correspondant à la fragmentation de la molécule photoexcitée est soumis aux mêmes difficultés que celles rencontrées à $8,4$ eV (décomposition des $\text{C}_6\text{H}_{12}^*$). On observe aussi une formation marginale de radicaux C_3H_5 et C_2H_5 , que l'on peut à nouveau attribuer soit à la fragmentation de la molécule photoexcitée, soit aux molécules $\text{C}_6\text{H}_{12}^*$. Par contre, et contrairement à ce qui est observé à $8,4$ eV, on observe une diminution importante du rendement en éthylène et en moindre quantité de celui de l'allène en présence de HI. L'explication de ces observations est pour le moment peu évidente. Cet additif intercepterait certains intermédiaires.

4.3. Photolyse à 104,8 - 106,7 nm (11,8 - 11,6 eV)

Les résultats obtenus dans le système pur et dans celui en présence de 10% d'oxygène sont rapportés dans le Tableau 4. Ils sont similaires à ceux obtenus à $8,4$ eV. Ils ne seront donc pas rediscutés à nouveau. Seules, les différences seront analysées. On remarque tout d'abord une diminution relative de la formation de l'isobutène et du butadiène, en même temps qu'un accroissement de celle des produits plus légers sauf l'éthylène qui demeure la même. On observe également une augmentation des produits radicalaires (méthane, propane et surtout éthane). Il faut enfin noter que l'addition du 10% d'oxygène n'élimine pas la formation du méthane. Par conséquent, on peut conclure à une fragmentation plus poussée de la molécule photoexcitée. En ce qui concerne la formation des méthylbutènes en présence d'oxygène, le rendement de ces produits est aussi fortement diminué lors de l'addition de NH_3 . Le caractère d'intercepteur d'ions positifs de l'ammoniac permet de supposer que ces produits sont formés au moins partiellement par voie ionique [22, 23]. Un autre produit absent à $8,4$ eV et formé ici est le butène-1. Il est possible que ce produit soit formé dans une (des) réaction(s) ion-molécule semblable(s) à celle(s) observée(s) avec d'autres dérivés du cyclopropane [21]:



où $\text{C}_5\text{H}_{10}^+$ peut être un isomère du DMCP, tel que les méthylbutènes.

4.4. Effect de longueur d'onde

Le Tableau 5 résume les rendements des principaux produits en présence d'intercepteur radicalaire entre 163 et environ 105 nm. La diminution du rendement en isobutène avec une diminution de la longueur d'onde est surtout sensible au voisinage du seuil d'absorption. La réaction (8) est donc très importante sinon la plus importante au voisinage du seuil d'absorption du DMCP.

L'apparition de butène-1, et des méthyl-2-butène-1 et méthyl-2-butène-2 est curieusement observée avec les trois lampes les plus énergétiques et leur importance croît avec l'énergie des photons. L'assertion que l'ionisation est responsable de la formation de ces produits est appuyée par le fait que le potentiel d'ionisation du DMCP rapporté dans la littérature est de l'ordre de 9,08 eV [22]. L'apparition des trois produits considérés à 130 nm (9,50 eV) n'est donc pas en désaccord avec un mécanisme de nature, ou en tout cas partiellement ionique.

Remerciements

Nous voudrions exprimer notre gratitude au Ministère de l'Éducation de la Province de Québec pour l'aide financière apportée au projet ainsi que l'Université du Québec à Chicoutimi. Nous remercions également Monsieur C. Sandorfy (Université de Montréal) pour avoir accepté de mesurer le spectre d'absorption du DMCP.

Références

- 1 G. J. Collin et C. M. Gaucher, *Can. J. Chem.*, 52 (1974) 34.
- 2 H. Gagnon, G. J. Collin et C. Bertrand, *J. Phys. Chem.*, 78 (1974) 98.
- 3 G. J. Collin et C. Bertrand, *J. Photochem.*, 3 (1974) 123.
- 4 R. Gorden, Jr., R. E. Rebert et P. Ausloos, *Nat. Bur. Stand. (US), Tech. note*, 496 (1969).
- 5 C. Bertrand, G. J. Collin et H. Gagnon, *J. Chim. Phys.*, 72 (1975) 719.
- 6 J. Gawlowski, J. Niedzielski et A. Bierzynski, *Chem. Anal.*, 15 (1970) 721.
- 7 P. T. Wierzchowski, S. Malinowski et S. Krzyzanowski, *Chim. Ind.*, 59 (1977) 612.
- 8 A. Wiekowski et G. J. Collin, *Can. J. Chem.*, 56 (1978) 1435.
- 9 D. Davis et W. Brown, *Appl. Opt. Suppl.*, 7 (1968) 8071.
- 10 A. K. Dhingra et R. D. Koob, *J. Phys. Chem.*, 74 (1970) 4490.
- 11 M. B. Robin in *Higher Excited States of Polyatomic Molecules*, Vol. I, Academic Press, New York, 1974, p. 141.
- 12 G. J. Collin, P. M. Perrin et C. M. Gaucher, *Can. J. Chem.*, 50 (1972) 2391.
- 13 G. J. Collin et K. Bukka, *J. Photochem.*, 6 (1976/77) 381.
- 14 C. W. Larson, B. S. Rabinovitch et D. C. Tardy, *J. Chem. Phys.*, 47 (1967) 4570.
- 15 R. E. Weston, Jr. et H. A. Schwarz, in *Chemical Kinetics*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1972, p. 90.
- 16 F. H. Dorer et B. S. Rabinovitch, *J. Phys. Chem.*, 69 (1965) 1952.
- 17 K. Dees et R. D. Koob, *J. Phys. Chem.*, 77 (1973) 759.
- 18 R. D. Doepker, *J. Phys. Chem.*, 73 (1969) 3219.

- 19 K. L. Hill et R. D. Doepker, *J. Phys. Chem.*, 76 (1977) 3153.
- 20 P. Ausloos, R. E. Rebert et S. G. Lias, *J. Photochem.*, 2 (1973/74) 267.
- 21 G. J. Collin, *J. Chim. Phys.*, 74 (1977) 302.
- 22 M. L. Gross et P. H. Lin, *Organ. Mass Spectrom.*, 9 (1974) 1194.
- 23 D. A. Luippold et S. L. Beauchamp, *J. Phys. Chem.*, 80 (1976) 795.
- 24 F. P. Lossing, *Can. J. Chem.*, 50 (1972) 3973.