

PHOTOLYSE DU CHLORO-1-PROPANE ENTRE 184,9 ET 147 nm

BENOÎT SIMARD[†] et JAN A. HERMAN

Département de Chimie et Centre de Recherches sur les Atomes et Molécules, Université Laval, Québec G1K 7P4 (Canada)

GUY J. COLLIN

Département des Sciences Fondamentales, Université du Québec à Chicoutimi, Chicoutimi G7H 2B1 (Canada)

(Reçu le 27 janvier 1983; révisé le 8 mars 1983)

Résumé

La photolyse du chloro-1-propane a été étudiée à 184,9, vers 163,3 et à 147 nm en présence ou absence d'intercepteur radicalaire. A 184,9 nm, on a montré que la réaction principale de fragmentation de la molécule photoexcitée ($\Phi \geq 0,5$) correspond à la rupture de la liaison C—Cl. Le radical *n*-propyle n'emporte qu'une faible part de l'excédent de l'énergie du photon sous forme vibrationnelle de telle sorte qu'il ne se fragmente pas ou très peu. L'effet du temps d'irradiation, ou mieux du taux de conversion, a montré la présence de chlorure d'hydrogène bien que celui n'ait pas été analysé. L'ajout de 5% d'ammoniac élimine les réactions secondaires associées à ce produit. A 147 nm l'éthylène est le produit majeur. Il semble cependant que celui-ci ne provienne pas complètement de la fragmentation d'un radical *n*-propyle. Il serait surtout formé directement dans la fragmentation primaire de la molécule photoexcitée, fragmentation qui formerait aussi des radicaux méthylènes.

Summary

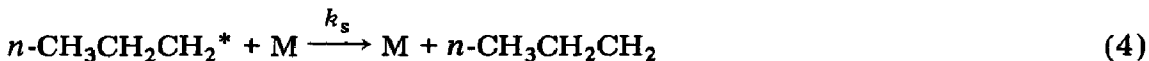
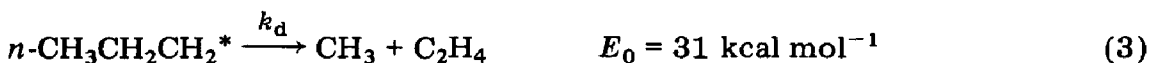
The photolysis of 1-chloropropane was studied at 184.9, 163.3 and 147 nm in the presence or the absence of a radical scavenger. The main fragmentation process observed at 184.9 nm involves the rupture of the C—Cl bond ($\Phi \geq 0.5$). The *n*-propyl fragment has a low internal energy content compared with the excess energy of the incident photon so it does not itself fragment (or does so with a low probability). The effect of the irradiation time (or conversion effect) showed the presence of hydrogen chloride although this product was not analysed. The addition of 5% ammonia eliminated this effect. At 147 nm, the main product is ethylene.

[†] Adresse actuelle: Chemistry Department, University of Saskatchewan, Saskatoon S7N 0W0, Canada.

However, this product does not seem to be the result of the secondary decomposition of the excited *n*-propyl radical. It could be formed in a primary fragmentation process of the photoexcited molecule leading also to the formation of the methylene radical.

1. Introduction

Nous avons récemment étudié la photolyse de l'hexène-1 et celle de l'hexyne-1 dans la région de l'UV très lointain [1]. Dans ces deux cas, la fragmentation de la molécule photoexcitée met principalement en jeu la rupture de la liaison β (C—C): elle produit le radical *n*-propyle et sa contrepartie les radicaux allyle ou propargyle. Etant donné l'énergie du photon, le radical *n*-propyle contient suffisamment d'énergie vibrationnelle de telle sorte qu'il est susceptible d'une fragmentation secondaire, tout particulièrement à basse pression:



où $\text{X} \equiv \text{CH}=\text{CH}_2$ ou $\text{C}\equiv\text{CH}$. Dans les deux cas, le rendement en éthylène dépend fortement de la pression interne et il suit la loi de Stern-Volmer [2]:

$$[\Phi(\text{C}_2\text{H}_4)]^{-1} = [\Phi_0(\text{C}_2\text{H}_4)]^{-1} \left(1 + \frac{k_s[\text{M}]}{k_d} \right) \quad (5)$$

où Φ et Φ_0 sont les rendements quantiques mesurés à la pression P et à $P = 0$; k_s et k_d sont les constantes de vitesse de stabilisation et de dissociation du fragment *n*-propyle. De cette relation (5), via un calcul Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM), on peut déduire l'énergie interne de l'intermédiaire *n*-propyle. On a ainsi pu montrer que, la fragmentation secondaire étant importante, l'énergie du photon est largement distribuée dans le tissu vibrationnel de la molécule photoexcitée au moment où intervient la fragmentation primaire.

Le présent travail a pour but d'obtenir le même radical *n*-propyle par d'autres voies photochimiques et d'en comparer le comportement. La répartition de l'excédent d'énergie du photon demeure au centre des préoccupations. Comme, d'autre part, des études similaires ont été récemment faites avec le iodo-1-propane [3, 4], celle de la photochimie du chloro-1-propane (C1P) est évidemment pertinente et fait suite aux études faites par l'un de nos laboratoires [5].

2. Partie expérimentale

Le C1P provient de chez Aldrich Chemical Co. Livré avec différentes puretés moléculaires, il a été, le plus souvent, purifié par chromatographie préparative en phase gazeuse en utilisant une colonne de squalane de 3 m de long. Ainsi purifié, il avait une pureté moléculaire supérieure à 99,995% dont les seules impuretés détectables avec un détecteur à ionisation de flammes étaient l'éthylène (3 ppm), l'éthane (1,5 ppm), le propène (5 ppm), le chloro-2-propane (1,5 ppm) et un composé inconnu dont le temps de rétention correspond à celui d'un hydrocarbure saturé en C₇ (approximativement 40 ppm). Les autres composés tels que l'oxygène (99,99%), l'oxyde nitrique (99%) et l'ammoniac (99,99%) proviennent de chez Matheson of Canada tandis que l'iodure et le sulfure de deutérium sont des produits Merck, Sharp and Dohme du Canada. Ils sont tous utilisés par traitement conventionnel dans une rampe à vide en Pyrex équipée d'une pompe à diffusion à huile située en amont d'une pompe mécanique, de valves en Téflon et de manomètres à membrane métallique Wallace et Tiernan. Les techniques photolytiques et les actinométries ont été décrites ailleurs [1, 6 - 8]. La lampe à xénon émet à 147 nm, raie de résonance qui constitue plus de 98% de l'émission observée entre 125 et 220 nm à l'aide d'un monochromateur McPherson de 0,5 m. La lampe à brome a une pureté spectrale nettement moins bonne que celle de la précédente lampe. Son émission à 163,3 nm ne compte pas plus de 70% de l'émission totale mesurée entre 157 et 191 nm. La lampe à mercure émet principalement à 184,9 nm (pas moins de 98%) avec une émission marginale à 193,1 nm (approximativement 1%). Les intensités des lampes sont comprises entre 2×10^{13} et 3×10^{14} photons s⁻¹.

3. Résultats

Les coefficients d'absorption de la lumière sont connus pour la plupart des matériaux et des diverses longueurs d'ondes utilisés, en particulier à partir des spectres d'absorption. Celui du C1P montre que son seuil d'absorption est situé aux environs de 200 nm [9] (Fig. 1). Le coefficient d'absorption ϵ mesuré à 184,9 nm est 52 ± 3 dm³ mol⁻¹ cm⁻¹.

3.1. Photolyse à 184,9 nm

La photolyse du monomère pur entre 1 et 100 Torr montre la formation de méthane, éthylène, éthane, chlorométhane, butane normal et de chloro-2-propane avec des rendements quantiques inférieurs à 0,01. Ceux du propane et du propène croissent tandis que celui de l'éthylène décroît avec l'augmentation de la pression (Tableau 1 et Fig. 2). Le temps de photolyse a un effet marqué sur certains rendements photolytiques. Alors que les rendements quantiques de l'éthylène et du propène sont inchangés avec des temps d'exposition allant de 5 à 200 min, ceux du méthane, de l'éthane, du propane et du chloro-2-propane croissent tandis que ceux du butane et de

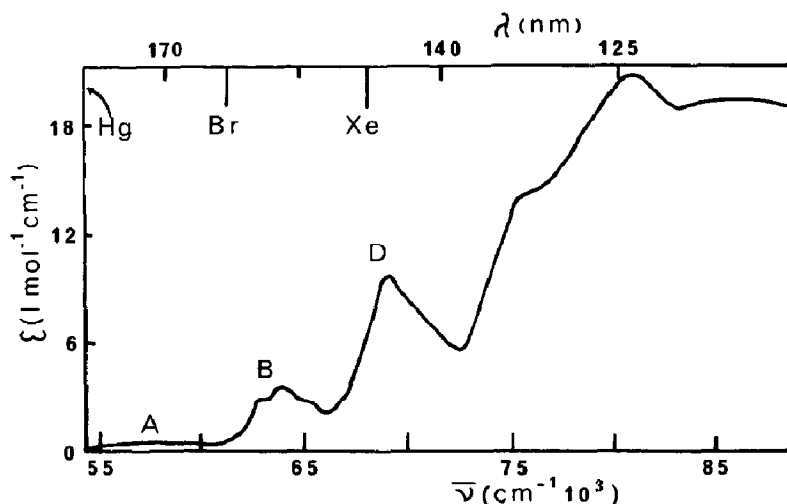


Fig. 1. Spectre d'absorption du C1P [9]. On a également indiqué la position des raies de photolyse de même que l'identification des bandes, telle que décrite dans la littérature [9 - 11].

TABLEAU 1

Rendements quantiques de la photolyse du chloro-1-propane à 184,9 nm

	Rendement quantique pour les pressions suivantes (Torr) de C1P									
	1 ^a	28 ^a	107 ^a	30 ^b	30 ^c	1 ^d	25 ^d	130 ^d	30 ^e	30 ^f
Méthane	0,00 ₄	0,00 ₄	0,00 ₆	§	0,00 ₂	0,00 ₆	0,00 ₂	0,00 ₁	0,01	0,01
Ethylène	0,00 ₉	0,00 ₄	0,00 ₄	0,00 ₄	0,00 ₄	0,01 ₅	0,00 ₈	0,00 ₅	0,00 ₅	0,01
Ethane	0,00 ₃	0,00 ₂	0,00 ₃	0,00 ₃	0,00 ₇	—	—	—	0,03	0,00 ₅
Propène	0,02	0,11	0,18	0,09	0,12	0,02	0,02	0,02 ₅	0,04	0,03
Propane	0,00 ₆	0,11	0,25	0,12	0,04	0,00 ₂	0,00 ₁	0,00 ₁	0,46	0,44
Chlorométhane	0,00 ₆	0,00 ₁	0,00 ₂	0,00 ₁	§	0,00 ₁	—	—	—	—
Butane	0,00 ₆	0,00 ₂	0,00 ₂	0,00 ₃	0,00 ₄	—	—	—	—	—
Chloro-2-propane	§	0,00 ₅	0,01	0,00 ₅	0,00 ₅	—	—	—	0,02 ₅	0,03
Hexane	0,01 ₂	0,04 ₇	0,04 ₁	^h	0,10	—	—	—	—	—

^a Temps d'irradiation, 100 min.

^b Additif, 30% - 500% SF₆; temps d'irradiation, 30 - 175 min.

^c Additif, 5% NH₃; temps d'irradiation, 30 - 175 min.

^d Additif, 5% - 10% NO; temps d'irradiation, 100 min (résultats similaires en substituant NO par O₂).

^e Additif, 6% - 15% D₂S; temps d'irradiation, 20 min.

^f Additif, 10% - 30% DI; temps d'irradiation, 20 min.

§ Non mesuré.

^h Φ(*n*-hexane) décroît de 0,04₇ à 0,01₅ entre 0 et 150 Torr de SF₆.

l'hexane normal décroissent (Figs. 3 et 4). L'addition de 5% d'ammoniac à 30 Torr de C1P permet d'obtenir des rendements quantiques indépendants du temps d'irradiation de tous ces produits. Les droites relatives aux Figs. 3 et 4 sont alors tangentes aux courbes apparaissant sur ces figures à leur

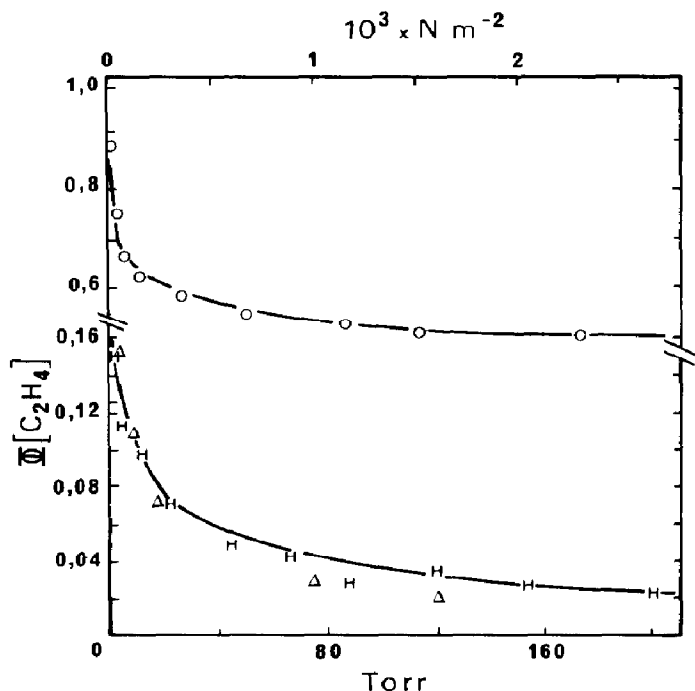


Fig. 2. Rendements quantiques de l'éthylène en fonction de la pression dans la photolyse du mélange C1P:O₂ (100:10) (à 184,9 nm les rendements doivent être divisés par 5): ○, à 147 nm; ┌, à 163,3 nm; △, à 184,9 nm.

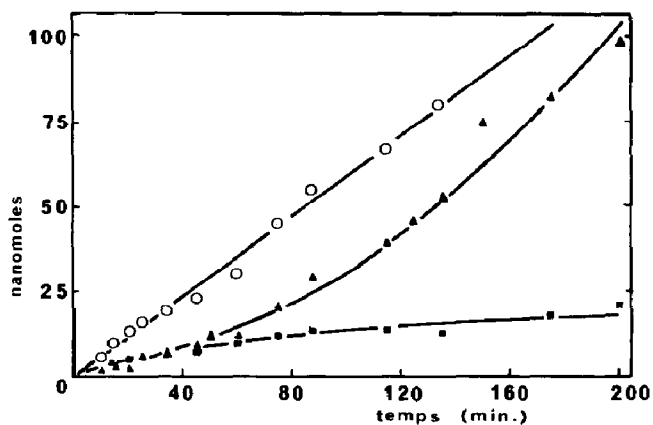


Fig. 3. Formation du propane et de l'hexane en fonction du temps d'exposition dans la photolyse du C1P pur à 184,9 nm ($P(\text{C1P}) = 30$ Torr): ▲, [C₃H₈]; ■, [n-C₆H₁₄]; ○, [C₃H₈] + 2[n-C₆H₁₄].

origine. En présence d'oxygène (10%) ou d'oxyde nitrique (6% - 8%) les rendements quantiques de tous les produits déjà mentionnés sont inférieurs à 0,025 y compris ceux du propane et du propène. Il faut ajouter qu'ils sont peu ou pas sensibles à la pression sauf celui de l'éthylène (Tableau 1). L'addition de sulfure de deutérium n'a pas d'effet remarquable sauf sur le rendement du propane qui oscille autour de 0,45 - 0,74 dépendant de la

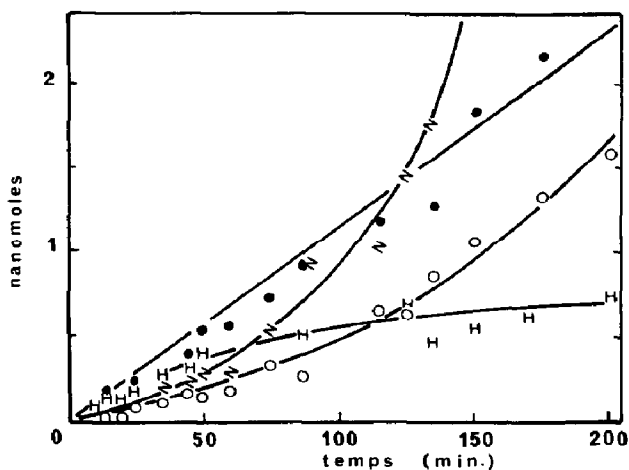


Fig. 4. Formation de divers produits en fonction du temps d'exposition dans la photolyse du C1P pur à 184,9 nm ($P(\text{C1P}) = 30$ Torr): \triangle , $[\text{CH}_4]$; ∇ , $[\text{C}_4\text{H}_{10}]$; \circ , C_2H_6 ; \bullet , $[\text{C}_2\text{H}_4]$.

pression. Ainsi, l'addition de 5% - 10% de cet additif à 30 Torr de C1P donne un rendement en propane de $0,46 \pm 0,02$, et une addition de 10% à une pression de 60 - 90 Torr produit un rendement $\Phi(\text{propane}) = 0,73$. Les résultats obtenus avec l'iodure de deutérium sont similaires.

3.2. Photolyse à 163,3 nm

Etant donné la moins bonne émission de la lampe à brome, seule une série d'expériences a été effectuée. L'effet de la pression sur le mélange C1P:O₂ (100:10) a donné les résultats suivants: le propène et le propane ont des rendements indépendants de la pression, alors que ceux du méthane et surtout celui de l'éthylène décroissent avec l'augmentation de la pression (Tableau 2 et Fig. 2).

TABLEAU 2

Rendements quantiques de la photolyse du chloro-1-propane vers 163,3 nm

	Rendement quantique pour les pressions suivantes (Torr) de C1P, O ₂			
	1, 0,2	20, 2	107, 10	180, 18
Méthane	0,03	0,02	0,02	0,02
Acétylène	0,00 ₃	a	a	a
Ethylène	0,15	0,07	0,04	0,02 ₄
Ethane	a	a	a	a
Propène	0,04	0,04	0,04	0,04
Propane	0,00 ₅	0,00 ₆	0,00 ₉	0,00 ₇

^aTrace.

3.3. Photolyse à 147 nm

Le Tableau 3 montre les rendements des produits. Il faut noter (a) le rendement important de l'éthylène et sa décroissance avec l'augmentation de la pression (Fig. 2), (b) la décroissance de plusieurs rendements lors de l'addition de quelques pour cents d'oxygène ou d'oxyde nitrique, (c) l'apparition de produits non-observés aux autres longueurs d'ondes, produits

TABLEAU 3

Rendements quantiques de la photolyse du chloro-1-propane à 147 nm

	Rendement quantique pour les pressions suivantes (Torr) de C1P									
	1	25	1 ^a	10 ^a	150 ^a	1 ^b	25 ^b	1 ^c	25 ^c	150 ^c
Méthane	0,27 ₅	0,06 ₄	0,04 ₅	0,01	0,01	d	d	0,55	0,40	0,48
Acétylène	0,00 ₈	0,00 ₅	0,00 ₇	0,00 ₃	0,00 ₃	0,00 ₇	d	d	d	d
Ethylène	0,88	0,58	0,80	0,62	0,50 ₅	0,78	0,60	0,77	0,64	0,48
Ethane	0,15	0,11	0,02	0,00 ₇	0,00 ₉	0,01 ₄	0,00 ₇	0,09	0,08	0,06
Propène	0,26	0,18	0,11	0,12	0,12	0,13 ₅	0,13	0,18	0,18	0,14
Propane	0,05 ₈	0,04	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02	0,07	0,11	0,14
Allène	0,01 ₃	0,00 ₈	0,01 ₁	0,00 ₈	0,00 ₅	0,01 ₃	0,00 ₉	0,01	0,00 ₇	0,00 ₅
Chlorométhane	0,02	0,01 ₃	0,00 ₄	0,00 ₆	d	0,01	0,00 ₇	0,02	0,01	0,01
Chlorure de vinyle	0,05 ₇	0,02 ₄	0,04 ₅	0,03	0,02	0,04 ₅	0,02 ₅	0,04 ₅	0,02 ₄	0,02
Butène-1	0,06 ₆	0,00 ₆	0,01	0,01 ₅	d	0,00 ₈	0,00 ₆	0,03	0,03	0,00 ₅
Butène-2 (<i>trans</i>)	0,02 ₃	e	d	d	d	d	d	0,04	0,01	0,00 ₅
Butane	0,02 ₂	0,03 ₅	—	—	—	—	—	0,03	0,00 ₉	0,01 ₅

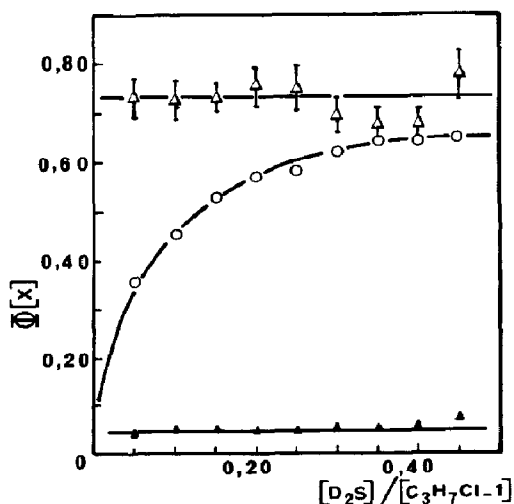
^aAdditif, 5% - 10% O₂.^bAdditif, 10% NO.^cAdditif, 10% D₂S.^dNon mesuré.^eTrace.

Fig. 5. Formation de divers produits en présence de sulfure de deutérium dans la photolyse du C1P à 147 nm ($p(\text{C1P}) = 30$ Torr): Δ , C₂H₄; \circ , CH₄; \blacktriangle , C₃H₈.

dont les rendements ne semblent pas affectés par la présence d'oxygène ou d'oxyde nitrique et (d) l'augmentation importante du méthane en présence de sulfure de deutérium (Fig. 5).

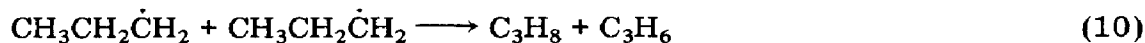
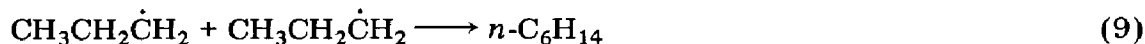
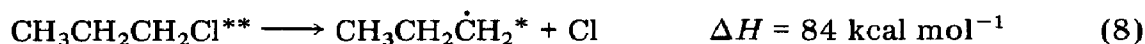
4. Discussion

4.1. Photolyse à 184,9 nm

Les deux caractéristiques majeures que l'on peut extraire du Tableau 1 sont les rendements quantiques très faibles obtenus dans le système pur ou en présence d'oxyde nitrique ou d'oxygène d'une part et le rendement important en propane mesuré en présence d'iodure ou de sulfure de deutérium d'autre part, alors qu'il est pratiquement nul en présence d'oxygène ou d'oxyde nitrique. Cet effet reconnaît la présence de radicaux propyles à travers leur interception par l'iodure ou le sulfure de deutérium [12 - 14]:



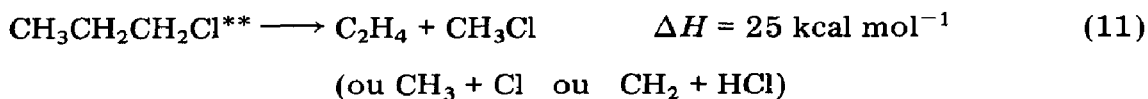
(où $\text{X} \equiv \text{I}$ ou DS). Il faut donc admettre, comme cela était prévisible, que la fragmentation du monomère se fait de façon importante via la rupture du lien C—Cl. En l'absence de tout intercepteur radicalaire, les radicaux *n*-propyles réagissent principalement entre eux ou avec les atomes de chlore par combinaison et/ou dismutation. Ils forment ainsi l'hexane ou le couple propane-propène.



Le rapport $k_{10}/k_9 = 0,154$ [15]. Le Tableau 1 montre un faible rendement en hexane, plus faible que celui espéré sur la base de l'effet de sulfure de deutérium ou d'iodure de deutérium. L'effet du temps d'irradiation montre en outre un comportement très particulier des rendements en hexane et en propane. Aux temps d'exposition les plus longs, tout semble se passer comme si le propane était formé au détriment de l'hexane puisque la somme des quantités formées $2[\text{C}_6\text{H}_{14}] + [\text{C}_3\text{H}_8]$ croît linéairement avec ce temps (Fig. 3). En outre, la courbure observée de ces rendements disparaît lorsque 5% d'ammoniac est ajouté au monomère. Le caractère basique de cet additif suggère que le chlorure d'hydrogène s'accumule rapidement dans la chambre réactionnelle et, après quelque 10 min d'irradiation, le chlorure d'hydrogène intercepte les radicaux *n*-propyles dans un processus similaire à la réaction (6). Le même phénomène est observable avec les rendements en méthane, éthane et butane montrant la présence de radicaux méthyles et éthyles avec cependant des rendements quantiques au moins 50 fois plus faibles (Fig. 4).

Le chlorure d'hydrogène n'ayant pas été mesuré, il est vain de discuter davantage sa présence bien que les halogénures d'alcane ont la facilité de produire l'halogénure d'hydrogène dans des mécanismes en chaîne. L'augmentation du rendement en propane avec l'augmentation de la pression et la formation du chloro-2-propane pourrait être expliquée, en partie, par ce mécanisme [16]. L'abstraction d'un atome d'hydrogène sur le monomère par le radical propyle n'est pas non plus impossible [17, 18] et l'augmentation de la pression favorise la formation de propane. De façon similaire, les atomes de chlore peuvent aussi catalyser la formation de propène comme le font les atomes d'iode dans le cas du iodo-2-propane [19].

Puisque l'énergie du photon est de $154 \text{ kcal einstein}^{-1}$, il reste un excédent d'énergie de quelque 70 kcal mol^{-1} . Une part de cet excédent pourrait se retrouver dans le fragment propyle et l'on devrait en observer la fragmentation secondaire. Or, c'est loin d'être le cas puisqu'au mieux le rendement en éthylène est 0,02₅ à pression nulle (Fig. 6). Les radicaux propyles ont donc une énergie vibrationnelle insuffisante pour évoluer par-dessus la barrière de potentiel de la réaction (3). La courbure de la "droite" de Stern-Volmer peut être interprétée d'au moins deux façons. Elle traduit ou bien la large distribution de l'énergie supportée par les radicaux propyles [2, 20], ou bien le fait que l'éthylène est le résultat de deux processus dont l'un est indépendant de la pression



et l'autre bien évidemment en dépend. Dans cette dernière éventualité, la soustraction d'une valeur de 0,0014 au rendement quantique de l'éthylène

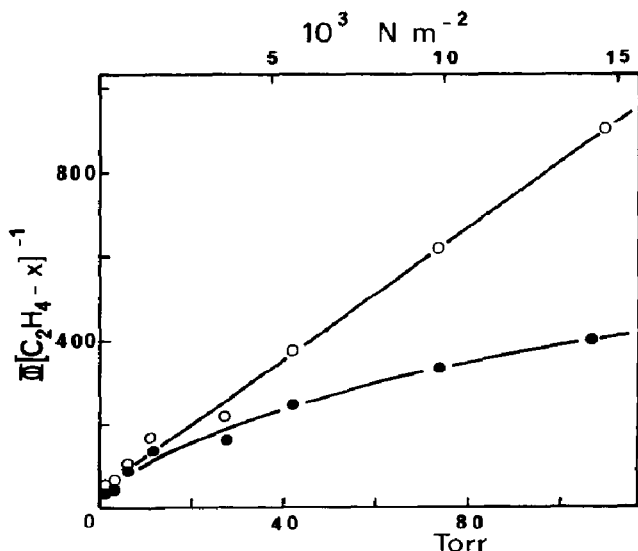
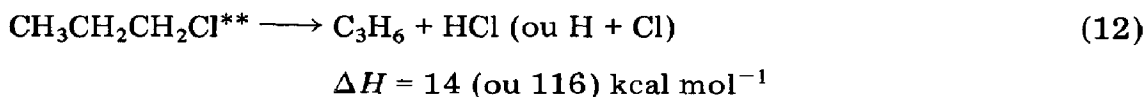


Fig. 6. Courbes Stern-Volmer relatives au rendement en éthylène, en fonction de la pression dans la photolyse du C1P à 184,9 nm: ○, $X = 14 \times 10^{-4}$; ●, $X = 0$.

permet de retrouver la linéarité espérée de la droite de Stern-Volmer (Fig. 6). Puisqu'à 30 Torr le rendement en éthylène est négligeable, la mesure du rendement quantique du propane en présence d'iodure ou de sulfure de deutérium donne la mesure du rendement quantique du processus primaire (8): $\Phi(8) = 0,46 \pm 0,02$. Cette valeur peut cependant pêcher par défaut. En effet, que ce soit en présence de sulfure de deutérium ou d'iodure de deutérium il faut compter avec la présence des radicaux DS ou des atomes d'iode produit via le processus (6) sans oublier les atomes de chlore dont on peut penser qu'eux aussi ils réagissent dans le processus (6). Il n'est donc pas certain qu'une part des radicaux propyles ne se retrouvent pas sous forme soit de propanethiol, soit de iodopropane, soit même, tout simplement, sous forme de C1P. D'ailleurs, un rendement en propane de 0,73 a été observé à plus haute pression en présence de sulfure de deutérium (voir Paragraphe 3.1). Cette dernière valeur est probablement plus proche de la réalité et est donc retenue comme valeur minimum du rendement du processus (8). Un autre processus indépendant de la pression forme le propène:



($\Phi(12) = 0,02$). On observe enfin des traces de radicaux méthyles et éthyles avec des rendements de l'ordre de 0,01 lorsque le sulfure de deutérium ou l'iodure de deutérium sont ajoutés au monomère. Le radical méthyle peut provenir en partie du processus (11), du processus (3) s'il en reste et du suivant:



Quant au radical éthyle il peut provenir de la fragmentation du monomère en $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_2\text{Cl}$ (ou $\text{CH}_2 + \text{Cl}$). Finalement, l'effet de pression dû à SF_6 est négligeable (Tableau 1). La molécule photoexcitée, ou les espèces intermédiaires (hormis le(s) précurseur(s) de l'éthylène) sont difficilement stabilisables par collision.

4.2. Photolyse à 163,3 nm

Les quelques résultats obtenus ne permettent pas une discussion exhaustive. Néanmoins, la formation de l'éthylène, avec un rendement qui diminue avec l'augmentation de la pression, suit la même allure que ce qui est observé à 184,9 nm. A nouveau la courbure de la courbe de Stern-Volmer peut être le résultat de la large distribution de l'énergie portée par les radicaux propyles ou de deux processus dont l'un dépend de la pression. On observe aussi du propène avec un rendement indépendant de la pression (Tableau 2). La formation de méthane n'est pas facile à expliquer.

4.3. Photolyse à 147 nm

A nouveau l'éthylène est le produit majeur quelles que soient les conditions d'observation. La courbe de Stern-Volmer relative à ce produit

présente encore une courbure significative que l'on peut expliquer selon l'alternative présentée plus haut: large distribution de l'énergie portée par les radicaux propyles ou intervention de deux sources d'éthylène dont l'une est affectée par l'augmentation de la pression. L'extrapolation de la droite obtenue dans la deuxième hypothèse montre un rendement en éthylène à pression nulle de 0,273 auquel s'ajoute celui formé dans le processus indépendant de la pression: $\Phi = 0,486$. Cet éthylène peut être formé concurremment avec le chlorure de méthyle ($\Phi = 0,01$) ou son équivalent: $\text{CH}_3 + \text{Cl}$ ou $\text{CH}_2\text{Cl} + \text{H}$ ou $\text{CH}_2 + \text{HCl}$ ou ... Le rendement du CH_3Cl obtenu en présence de sulfure de deutérium est voisin de 0,01 de telle sorte qu'en se fiant au processus (6) le rendement des radicaux CH_2Cl est au plus égal à cette valeur. Reste la formation des radicaux méthyles et méthylènes. Le déficit de méthane par rapport à l'éthylène à basse pression et en présence de sulfure de deutérium d'une part, et la difficulté que semble éprouver cet additif à réagir avec l'intermédiaire responsable de la formation du méthane (Fig. 5) (alors que l'on sait qu'il devrait assez facilement intercepter les radicaux méthyles [13, 14]) d'autre part, militent en faveur de la présence de radicaux méthylènes singulets. La présence de tels radicaux méthylènes pourrait fort bien expliquer la formation à basse pression du butène-1 et du butène-2. Ces produits peuvent être le résultat de la fragmentation de molécules $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}^\ddagger$ vibrationnellement excitées formées par l'insertion des méthylènes singulets dans le monomère [21].

Il faut ajouter la formation de propène, avec un rendement indépendant de la pression: $\Phi = 0,12$. On observe aussi de petites quantités d'acétylène et d'allène dont les rendements décroissent avec la pression (Fig. 7). Il se pourrait que ces deux produits proviennent de molécules de propène suffisamment excitées de telle sorte qu'elles puissent être l'objet de réaction secondaire. Quant au rendement en chlorure de vinyle, lui aussi dépendant de la pression (Fig. 7), il peut provenir d'un intermédiaire tel que les radicaux $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}^*$ ou $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCl}^*$ qui résultent des scissions primaires $\text{C}-\text{CH}_3$ ou

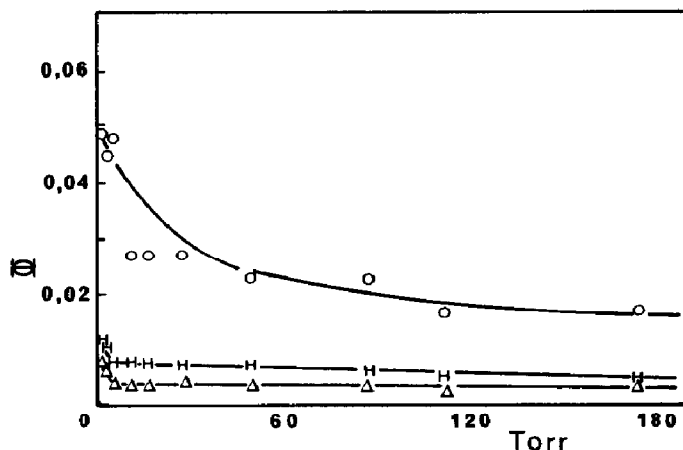


Fig. 7. Rendements quantiques en fonction de la pression dans la photolyse du C1P à 147 nm: Δ , C_2H_2 ; \circ , $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$; — , C_3H_4 .

C—H. Ces processus ont aussi été observés dans la photolyse du chloro-2-propane [5].

5. Conclusion

Le Tableau 4 résume l'ensemble des réactions de fragmentation de la molécule photoexcitée. Alors que les résultats sont insuffisants pour bien caractériser la fragmentation à 163,3 nm, ils permettent une distinction assez nette entre 184,9 et 147 nm. A plus basse énergie, la rupture du lien C—Cl est pratiquement exclusive. Ce n'est plus tout à fait le cas à 147 nm puisque dans ce cas la fragmentation libère une molécule d'éthylène et un radical méthylène. On note aussi que le processus qui donne lieu à la formation de propène gagne en importance avec l'énergie du photon. Enfin, la formation de chlorure de vinyle à 147 nm indique nettement qu'à la scission du lien C—Cl s'ajoute la rupture soit de la liaison C—CH₃, soit d'une liaison C—H, soit des deux.

TABLEAU 4

Dissociation de la molécule photoexcitée

Réaction	Rendement quantique pour les longueurs d'ondes suivantes		
	$\lambda = 184,9 \text{ nm}$	$\lambda = 163,3 \text{ nm}$	$\lambda = 147 \text{ nm}$
CH ₃ CH ₂ CH ₂ Cl**			
→ CH ₃ CH ₂ CH ₂ * + Cl	≥ 0,7	> 0,11 ^a	0,27 ₃ ^a
→ ¹ CH ₂ + C ₂ H ₄ + (HCl ?)			0,46 ₄
→ C ₂ H ₄ + (CH ₃ Cl ?)			0,02
→ C ₃ H ₆ + (HCl ?)	0,02	0,04	0,12
→ C ₃ H ₆ * (?) + (HCl ?)	—	—	0,02 ^b
→ CH ₃ CH ₂ CHCl + H (?)	—	—	0,03 ^c
ou CH ₂ CH ₂ Cl + CH ₃			
→ C ₂ H ₅ + (CH ₂ Cl ?)	0,01	?	0,06
Total	> 0,73	> 0,17	0,99

^aMesuré à partir du rendement en éthylène à pression nulle.

^bMesuré à partir de la somme des rendements en acétylène et allène à pression nulle.

^cMesuré à partir du rendement en chlorure de vinyle à pression nulle.

Ces différences doivent être rapprochées du spectre d'absorption du C1P et de l'interprétation qui en a été faite [9 - 11]. La raie du mercure est évidemment située près du seuil d'absorption (Fig. 1). Elle tire dans la bande d'absorption A correspondant à la transition $\sigma^*_{\text{C-Cl}} \leftarrow n_{\text{Cl}}$. L'émission du brome est située dans la vallée séparant les bandes d'absorption A et B ou peut-être un peu plus dans le pied de cette bande B, de telle sorte qu'il est bien hasardeux de fouiller plus avant ce point. Cette bande B correspondrait

à la transition $R(4s_{Cl}) \leftarrow n_{Cl}$. La plus courte longueur d'onde est située au voisinage du sommet de la bande d'absorption D, bande qui correspondrait à la transition $R(4p_{Cl}) \leftarrow n_{Cl}$. Bien que ce soit là la suggestion du spectre il n'est pas assuré que ce soit la seule transition entraînée par le flux photonique.

Il faut revenir sur l'énergie véhiculée par les radicaux *n*-propyles. A 184,9 nm, seule une minorité de ces radicaux sont l'objet d'une réaction secondaire à pression nulle. Cette minorité est probablement inférieure à 5%. C'est-à-dire que plus de 90% n'ont pas l'énergie requise pour franchir la barrière de potentiel relative au processus (3). A 147 nm, étant donné le faible rendement de radicaux propyles stables tel que révélé par l'usage de sulfure de deutérium c'est plutôt la situation inverse qui prévaut. En admettant que tous les radicaux propyles franchissent cette barrière, hypothèse évidemment maximum, un calcul RRKM montre que l'énergie interne portée par ces radicaux est voisine de 38 - 43 kcal mol⁻¹. Cette quantité correspond à environ 36% de l'excédent d'énergie disponible à 147 nm, soit 115 kcal mol⁻¹ (195 kcal einstein⁻¹ diminué de l'énergie requise pour le bris du lien C-Cl). Ce résultat est comparable à ce qui a été observé dans le cas du iodo-1-propane [4, 5]. Dans ce cas, l'estimation faite attribue 53% de l'excédent de l'énergie au radical propyle sous forme rotationnelle et vibrationnelle. Selon Riley et Wilson [4], cet écart est une indication que dans la molécule excitée le carbone α dans le C1P est plus fortement lié au reste du squelette C-C que celui du iodo-1-propane. Au moment de la dissociation, le radical propyle du C1P se comporte davantage comme une sphère rigide, c'est-à-dire qu'il ne reçoit qu'une partie relativement faible de l'énergie de recul sous forme vibrationnelle. En contre partie, il en reçoit probablement davantage sous forme translationnelle.

Remerciements

Nous voulons remercier le Fonds de Formation de Chercheurs et d'Actions Concertées pour l'aide accordée à ce projet et plus particulièrement pour la bourse accordée à l'un d'entre nous (B.S.). L'aide de G. Simard a aussi été fort appréciée pour la programmation des calculs RRKM.

Références

- 1 H. Deslauriers et G. J. Collin, *J. Photochem.*, 12 (1980) 249.
B. Simard, H. Deslauriers et G. J. Collin, *J. Photochem.*, 21 (1983) 19.
- 2 J. A. Barltrop et J. D. Doyle, *Principles of Photochemistry*, Wiley, New York, 1978, pp. 151 - 155.
- 3 R. W. Carr, Jr., et M. G. Topor, *J. Photochem.*, 13 (1981) 51.
- 4 S. J. Riley et K. R. Wilson, *Discuss. Faraday Soc.*, 53 (1972) 132.
- 5 L. Cremieux et J. A. Herman, *Can. J. Chem.*, 52 (1974) 3098.
P. Gagnon et J. A. Herman, *Can. J. Chem.*, 54 (1976) 3470.

- 6 H. Deslauriers, J. Deschênes et G. J. Collin, *Can. J. Chem.*, 58 (1980) 2100.
- 7 G. J. Collin, H. Deslauriers et A. Wieçkowski, *J. Phys. Chem.*, 85 (1981) 944.
- 8 B. Simard, *Thèse de Maîtrise*, Université Laval, 1982.
- 9 J. W. Raymond, L. O. Edwards et B. R. Russell, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 1708.
- 10 W. C. Price, *J. Chem. Phys.*, 4 (1936) 547.
- 11 M. B. Robin, dans M. B. Robin (éd.), *Higher Excited States of Polyatomic Molecules*, Vol. 1, Academic Press, New York, 1974, pp. 155 - 172.
- 12 P. Ausloos et S. G. Lias, *J. Chem. Phys.*, 44 (1966) 521.
- 13 G. J. Collin, P. M. Perrin et C. M. Gaucher, *Can. J. Chem.*, 50 (1972) 2391.
- 14 P. Ausloos, R. E. Rebbert et S. G. Lias, *J. Photochem.*, 2 (1974) 267.
- 15 J. O. Terry et J. H. Futrell, *Can. J. Chem.*, 45 (1967) 2327.
- 16 H. L. Benson et J. E. Willard, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 4672.
- 17 R. E. Rebbert et P. Ausloos, *J. Chem. Phys.*, 47 (1967) 2849.
- 18 B. G. Dzantiev, I. A. Degterev et A. P. Shvedchikov, *Khim. Vys. Energ.*, 4 (1970) 188.
- 19 G. R. McMillan et W. A. Noyes, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 2108.
- 20 W. Forst, dans E. M. Loebl (éd.), *Theory of Unimolecular Reactions*, Academic Press, New York, 1973, pp. 235 - 245.
- 21 K. Dees, D. W. Setser et W. G. Clark, *J. Phys. Chem.*, 75 (1971) 2231.