

PHOTOSENSIBILISATION (253,7 nm) ET PHOTOLYSE DIRECTE (184,9 nm) DU *cis*-PENTÈNE-2 GAZEUX

GEORGE R. DE MARÉ

*Laboratoire de Chimie Physique Moléculaire, Faculté des Sciences, CP 160, Université Libre de Bruxelles, B-1050 Bruxelles (Belgique)*GUY J. COLLIN, H. DESLAURIERS et J. GAWŁOWSKI[†]*Département des Sciences Fondamentales, Université du Québec à Chicoutimi, Chicoutimi G7H 2B1 (Canada)*

(Reçu le 10 juillet 1984; révisé le 19 novembre 1984)

Résumé

Le processus primaire majeur de l'interaction du $\text{Hg}(6^3\text{P}_1)$ avec le *cis*-pentène-2 ($\phi \geq 0,98$) est un transfert d'énergie qui conduit à l'excitation des molécules du pentène au premier état triplet, vibrationnellement excité. Aux pressions supérieures à 40 Torr, $\phi(\text{cis} \rightarrow \text{trans}) = 0,50 \pm 0,02$. L'interaction de type paraffinique a un rendement quantique inférieur à ou égal à 0,02. A basse pression la fragmentation des molécules vibrationnellement excitées donne lieu à la formation de nombreux produits dont le méthyl-3-butène-1 et le pentène-1. Un autre isomère (probablement l'éthylcyclopropane), ainsi qu'une fraction du pentène-1, est formé par migration intramoléculaire d'un atome d'hydrogène, suivie de stabilisation. Le rapport photostationnaire [*trans*-pentène-2]/[*cis*-pentène-2] est $1,04 \pm 0,04$.

La photolyse directe à 184,9 nm du *cis*-pentène-2 conduit à la formation d'une molécule excitée qui se décompose à basse pression pour donner des radicaux méthyles et α -méthallyles ($\phi \approx 0,9$). L'effet de l'addition de DI, D_2S ou de O_2 comme intercepteurs de radicaux a été étudié. Les molécules excitées, pentène-2 ou isomères formés par migration intramoléculaire, peuvent être désactivées collisionnellement. L'addition de propane à des pressions supérieures à 2 atm conduit à un rendement quantique d'isomérisation du *cis*-pentène-2 de $0,44 \pm 0,05$. En tenant compte du fait que $\phi(\text{trans} \rightarrow \text{cis-pentène-2}) = 0,38 \pm 0,03$ dans ces conditions, le rendement total de désactivation est $\phi(\text{C}_5\text{H}_{10}) = 0,82 \pm 0,09$.

[†] Adresse permanente: Section Chimie de Radiation, Département de Chimie, Université de Varsovie, Pologne.

Summary

The major primary process in the interaction of $\text{Hg}(6^3\text{P}_1)$ with *cis*-pentene-2 is energy transfer to yield vibrationally excited pentene-2 molecules in the first triplet state ($\phi \geq 0.98$). The quantum yield for paraffinic-type quenching is less than or equal to 0.02. At low pressures fragmentation of the vibrationally excited molecules yields many products, including the isomers 3-methylbutene-1 and pentene-1. At pressures greater than 40 Torr, the quantum yield for *cis* \rightarrow *trans* isomerization is 0.50 ± 0.02 . An isomer (probably ethylcyclopropane) as well as some of the pentene-1 are formed by intramolecular hydrogen-atom migration, followed by collisional stabilization. The steady-state ratio [*trans*-pentene-2]/[*cis*-pentene-2] is 1.04 ± 0.04 .

The direct photolysis of *cis*-pentene-2 at 184.9 nm yields an excited molecule which decomposes at low pressures to give methyl and α -methallyl radicals ($\phi \approx 0.9$). The effect of adding DI, D_2S or O_2 as a radical trap has been studied. The excited pentene-2 molecules (or excited isomers formed by intramolecular hydrogen atom migration) can be deactivated collisionally: addition of propane (at 2 atm or higher) leads to $\phi(\textit{cis}\text{-pentene-2} \rightarrow \textit{isomers}) = 0.44 \pm 0.05$. Since $\phi(\textit{trans} \rightarrow \textit{cis}) = 0.38 \pm 0.03$ under these conditions, the total quantum yield for deactivation is $\phi(\text{C}_5\text{H}_{10}) = 0.82 \pm 0.09$.

1. Introduction

La photosensibilisation du pentène-2 par le mercure à 253,7 nm a déjà fait l'objet d'une étude sommaire où la formation de produits de fragmentation radicalaire et de quelques isomères est présentée, sans toutefois aucune allusion à une éventuelle isomérisation *cis* \rightarrow *trans* [1]. Ceci est étonnant, car l'isomérisation *cis* \rightarrow *trans* est le processus majeur dans la mercurisensibilisation du butène-2 à 253,7 nm [2, 3]. En effet, pour une pression supérieure à 30 Torr, le rendement quantique de cette réaction est 0,5 dans chacun des deux sens [2, 3]: c'est pourquoi elle a été proposée comme actinomètre à 253,7 nm [2, 3]. On peut dès lors soupçonner que l'isomérisation géométrique moléculaire devrait être le processus majeur de la photosensibilisation du pentène-2 par le mercure à 253,7 nm.

La photolyse directe du *cis*-pentène-2 (CP2) a fait l'objet d'études en irradiation continue à 147 nm [4], vers 163 nm [4], à 174 nm [4], à 184,9 nm [5, 6] et à 205 nm [6] et par photolyse éclair à 170 nm $< \lambda < 200$ nm [7]. (Dans ce cas la plage d'absorption est limitée par la transmission de la cellule ($\lambda > 170$ nm) et l'absorption "forte" de l'oléfine ($\lambda < 200$ nm) [7].) Les processus primaires majeurs invoqués pour tenir compte des produits formés sont les ruptures d'une liaison C—C et/ou C—H dans la molécule photoexcitée [4 - 7]. La photolyse directe du CP2 conduit à la formation de quelques isomères, dont le *trans*-pentène-2 (TP2) [5, 6], le méthyl-2-

butène-1 (M2B1) [5] et le méthyl-3-butène-1 (M3B1) [4, 5]. D'après Borrell et Cashmore [5] l'isomérisation CP2 \rightarrow TP2 à 184,9 nm serait la conséquence de la combinaison de radicaux méthyle et α -méthallyle. En considérant leurs résultats, ceci nous semble peu probable: ϕ (TP2) augmente rapidement depuis 0,06 (extrapolation à pression nulle) pour atteindre approximativement 0,36 à une pression de CP2 de 210 mbar [5]. Il faut remarquer que par ailleurs Borrell et Cervenka [6] proposent un mécanisme moléculaire d'isomérisation CP2 \rightarrow TP2 à 184,9 et 203 nm. Cependant, ce mécanisme est basé, d'une part, sur la constance de ϕ (TP2) à 184,9 nm en présence de CH₄ ou N₂ ajouté à une pression non-spécifiée de CP2, et d'autre part sur l'augmentation de ϕ (TP2) à 203 nm avec la pression croissante de CH₄ ou N₂ ajoutée à une pression non-spécifiée de CP2.

Le but de la présente étude est (i) de mieux circonscrire les processus impliqués en photosensibilisation du CP2 par le mercure à 253,7 nm (état triplet) et (ii) d'identifier la part relative de la fragmentation et de l'isomérisation moléculaire en photolyse directe à 184,9 nm (état singulet). Bien entendu, les comparaisons d'usage (mécanismes, rendements, importance relative de ruptures α et β de liaisons C—C, C—H etc.) sont *a priori* intéressantes.

2. Partie expérimentale

2.1. Produits

La pureté molaire annoncée du CP2 (API Standard Sample 282C-5S) est $99,93 \pm 0,02\%$. L'impureté majeure relevée par chromatographie est le TP2 (le rapport TP2/CP2 est $0,0010 \pm 0,0002$ dépendant de l'échantillon de CP2). Une quantité de pentène-1 (P1) de 18 ± 7 ppm est également mesurable dans les mêmes échantillons. Le *cis*-butène-2 (CB2) (L'Air Liquide) contient $0,68 \pm 0,05\%$ de l'isomère *trans* (TB2) [3]. Les additifs O₂, NO, SF₆ et propane ont été décrits ailleurs [8].

2.2. Mercurisensibilisation à 253,7 nm

Les expériences ont été effectuées en utilisant une lampe à basse pression. Pour la détermination des rendements quantiques d'isomérisation *cis* \rightarrow *trans*, on a utilisé une lampe à faible intensité (Mineralight UVSL 58, I_0 (253,7 nm) = $6,8 \times 10^{13}$ photons cm⁻² s⁻¹) tandis qu'une lampe 50 fois plus intense (Original Hanau NN 15/44) a été utilisée pour la détermination des autres rendements quantiques. L'actinométrie est basée sur la mesure du rendement quantique de l'isomérisation du CB2 (ϕ (*cis* \rightarrow *trans*) = 0,50 [2, 3]). Les analyses des mélanges réactionnels provenant des photosensibilisations ont été effectuées à la température ambiante sur un chromatographe Intersmat IGC 15 équipé de détecteurs à ionisation de flamme et d'une colonne contenant 30% de carbonate de propylène sur chromosorb Pnaw (60-80 mesh, $l = 11$ m, $d = 6$ mm). L'identification des produits de réaction a été assurée par comparaison des temps de rétention avec ceux

d'échantillons connus et à l'aide d'un chromatographe Carlo Erba 4160 pourvu d'une colonne capillaire en verre ($l = 70$ m), enduite d'un film de phase stationnaire (PS 225) de $2,5 \mu\text{m}$ d'épaisseur, couplée à un spectromètre de masse (chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse (CG/SM)) (Finnigan-MAT 4500).

2.3. Photolyse directe à 184,9 nm

Les photolyses directes à 184,9 nm ont été faites en utilisant une lampe Philips 93109 basse pression. Quant à l'actinométrie, elle a été décrite ailleurs [8]. Les analyses chromatographiques ont été effectuées avec une colonne de Ucon LB 550 [9] insérée dans un chromatographe Varian CDS 401 à 50°C , de même qu'avec une colonne de carbonate de propylène pour la mesure du rendement quantique de l'isomérisation *cis* \rightarrow *trans*.

La cellule utilisée entre 1 et 6 atm est en laiton ($d_{\text{int}} = 10$ mm, $l = 20$ mm) et est munie d'un doigt froid en acier inoxydable ($d_{\text{ext}} = 6$ mm, $l = 100$ mm) et d'une valve elle aussi montée sur un tube en acier inoxydable identique au doigt froid ($l = 50$ mm): il sert à piéger le propane lorsque la pression requise est supérieure à 1 atm. Deux fenêtres en quartz (Quartz Supracil) sont fixées au tube en laiton par un système d'attaches et de joints en Téflon conventionnels. Remarquons que le volume mort ne joue aucun rôle dans les photolyses.

3. Résultats

Outre les rendements quantiques qui apparaissent dans les tableaux et figures qui accompagnent le texte, il faut ajouter le suivant.

3.1. Mercurisensibilisation à 253,7 nm

(1) La vitesse d'isomérisation *cis* \rightarrow *trans* du pentène-2 est indépendante de la pression entre 40 et 400 Torr. Elle est égale à la vitesse d'isomérisation *cis* \rightarrow *trans* du butène-2, comme en témoignent des expériences avec les produits purs.

(2) A une pression totale de 100 Torr, avec un mélange 1:1 de CP2 et de CB2, le rapport des vitesses v d'isomérisation $v(\text{CP2} \rightarrow \text{TP2})/v(\text{CB2} \rightarrow \text{TB2})$ est $1,02 \pm 0,02$.

(3) A basse pression, de nombreux produits sont formés: H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 , C_4H_6 -1,3, butène-1, *n*-butane, CB2, TB2, *n*-pentane, quelques isomères et des produits plus lourds que le substrat. Les rendements quantiques de tous ces produits, sauf pour le TP2, sont faibles et seulement quelques-uns seront discutés dans la suite du texte.

(4) A haute pression la fragmentation disparaît pratiquement. On observe toujours un peu de *n*-pentane et d'un isomère avec un temps de rétention plus grand que celui du CP2 sur la colonne capillaire (voir Tableau 1 pour les rendements quantiques). La détermination du rendement quantique du P1 est rendue difficile par la présence de celui-ci dans l'échantillon de départ.

TABLEAU 1

Rendements quantiques de quelques produits mineurs de la photosensibilisation du CP2 par le mercure à 253,7 nm

P (Torr)	CH ₄	C ₂ ^a	C ₃ ^b	C ₄ H ₈₋₁	TB2 ^c	CB2 ^c	M3B1 ^c	P1 ^c	n-C ₅ H ₁₂	Isomère ^d
20	0,1	0,008 ^e	—	0,005	0,002	0,0008	0,03	0,004	0,004	0,1
96	0,0002	0,002	0,0002	0,0003	0,0002	0,00007	0,001	0,001	0,001	^e
386	—	—	—	—	—	—	—	< 0,0001	< 0,01	< 0,015

^aC₂, C₂H₄ + C₂H₆.

^bC₃, C₃H₈ + C₃H₆ (semblerait être du propylène plus un peu de cyclopropane).

^cTB2, *trans*-butène-2; CB2, *cis*-butène-2; M3B1, méthyl-3-butène-1; P1, pentène-1.

^dIsomère: temps de rétention sur la colonne de PS 225 plus grand que celui du CP2; *m/e* 42 = 100%.

^ePas mesuré.

(5) Le rapport photostationnaire, $\alpha_{ss} = [TP2]/[CP2] = 1,04 \pm 0,04$, a été obtenu dans une expérience avec 40 Torr de CP2, irradié pendant 200 min avec la lampe à haute intensité.

3.2. Photolyse directe à 184,9 nm

(1) La photolyse de 50 Torr de CP2 en présence de 5 Torr d'oxygène et de propane à des pressions variant entre 2 et 6 atm montre la formation d'isomères tels que $\phi(TP2) = 0,40 \pm 0,05$, $\phi(P1) = 0,025 \pm 0,002$ et $\phi(M2B1) = 0,014 \pm 0,002$. La photolyse du TP2 a aussi été abordée dans le but de vérifier l'importance de l'isomérisation *trans* → *cis*. Le rendement quantique $\phi(CP2)$ est aussi constant sous des pressions de 3 à 6 atm de propane: $\phi(CP2) = 0,38 \pm 0,03$.

(2) La photolyse de 3 Torr de CP2 en présence d'oxygène montre de faibles rendements en *cis*- et *trans*-1,3-pentadiène: $\phi(C_5H_8) \approx 0,005 \pm 0,002$ en présence de 0 à 700 Torr de SF₆ ou de propane. Un effet de pression est observé. Bien que difficilement mesurable avec exactitude, il est similaire à celui rapporté plus loin pour le butadiène-1,3.

(3) De petites quantités de propène ($\phi(C_3H_6) < 0,02$) et de butène-1 ($\phi(C_4H_8-1) < 0,01$) sont formées à basse pression et n'apparaissent plus à haute pression: par exemple, $\phi(C_3H_6) < 0,005$ et $\phi(C_4H_8-1) < 0,001$ en présence de 100 Torr de SF₆. Ces produits sont très probablement le résultat de la fragmentation des radicaux pentyles vibrationnellement excités, formés dans l'addition d'atomes d'hydrogène sur la double liaison du pentène [10]. On ne reviendra pas sur cette formation.

(4) La photolyse du mélange CP2:O₂ (3:1) montre la formation de faibles quantités d'acétylène ($\phi = 0,004_4$), de propyne ($\phi = 0,004_0$) et de butyne-1 ($\phi = 0,001_5$). Ces rendements ne semblent guère affectés par l'augmentation de la pression de SF₆ quelle qu'elle soit entre 25 et 700 Torr.

4. Discussion

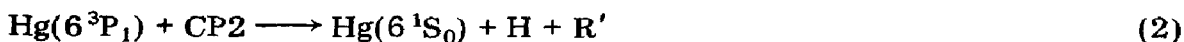
4.1. Photosensibilisation à 253,7 nm

4.1.1. CP2 pure

Etant donné que les vitesses d'isomérisation photosensibilisées cis → trans du CP2 et du CB2 sont égales dans le domaine de pression de 40 à 400 Torr, $\phi(\text{CP2} \rightarrow \text{TP2}) = 0,50 \pm 0,02$ [3]. Des expériences d'étudiants de 1ère licence en chimie à l'Université Libre de Bruxelles donnent $\phi(\text{TP2} \rightarrow \text{CP2}) = \phi(\text{CP2} \rightarrow \text{TP2})$ d'où le rendement quantique total d'isomérisation est unitaire. Le processus majeur de la photosensibilisation doit donc être, comme dans le cas du butène-2, le transfert d'énergie du mercure à l'isomère du pentène-2 pour donner une molécule dans son état triplet vibrationnellement excité T* (voir plus bas)



Le rendement quantique d'un processus de type "quenching paraffinique"



est inférieur à 0,02 et probablement inférieur à 0,01. A basse pression il y a compétition entre la désactivation vibrationnelle de T* par collision



et la décomposition unimoléculaire par rupture d'une liaison C—C ou C—H en position β par rapport à la double liaison dans le CP2 (voir plus bas). La molécule T, vibrationnellement désactivée, ne se décompose pas mais retombe à l'état fondamental de CP2 ou TP2



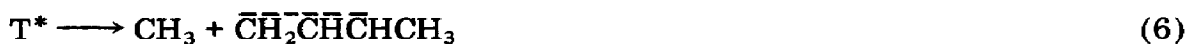
avec des probabilités à peu près égales.

4.1.2. Compétitions CP2/CB2; sections efficaces relatives

Bien que les vitesses de l'isomérisation photosensibilisée cis → trans soient égales, cette information ne nous permet pas de nous prononcer sur les sections efficaces pour la désactivation du $\text{Hg}(6^3\text{P}_1)$ par les deux molécules. Le rapport des vitesses $v(\text{CP2} \rightarrow \text{TP2})/v(\text{CB2} \rightarrow \text{TB2})$, obtenues pour des mélanges de 50 Torr de chaque isomère cis, est $1,02 \pm 0,02$. Les sections efficaces relatives sont donc $\sigma^2(\text{CP2}) = (1,02 \pm 0,02)\sigma^2(\text{CB2})$. Ces résultats peuvent être comparés avec le rapport des sections efficaces du P1 et du butène-1 [11]: $\sigma^2(\text{P1})/\sigma^2(\text{butène-1}) = 43/39 = 1,10$. (Un rapporteur nous a faits remarquer que Gleditsch et Michael [12] avaient aussi mesuré $\sigma^2(\text{P1})$ et $\sigma^2(\text{butène-1})$. Il ne nous semble pas possible de prendre leurs valeurs en considération étant donné qu'elles conduisent à $\sigma^2(\text{P1})$ qui ne représente que 63% de $\sigma^2(\text{butène-1})$.)

4.1.3. Fragmentation et isomérisation par transfert d'atome d'hydrogène

La formation de nombreux produits plus légers et plus lourds que le substrat est expliquée en partie par les décompositions



suivie par les réactions des fragments. Il est intéressant de noter qu'il n'y a aucune évidence pour une isomérisation en chaîne.

Certains produits sont sans doute formés par la décomposition *après* transferts intramoléculaires d'atomes d'hydrogène dans T^* . La désactivation des biradicaux formés par les transferts intramoléculaires conduit à la formation du P1 et d'isomères cycliques en faible quantité.

4.1.4. Comparaison des résultats avec ceux de la photosensibilisation du pentène-2 par des molécules dont l'énergie triplet (E_T) est inférieure à celle du mercure ($E_T = 112,7 \text{ kcal mol}^{-1}$)

4.1.4.1. Phase gazeuse. La photosensibilisation des CP2, TP2, CB2 et TB2 par le benzène ($E_T = 84 \text{ kcal mol}^{-1}$) à 253,7 nm (même longueur d'onde que celle utilisée pour la mercurisensibilisation) a été étudiée par Tanaka *et al.* [13]. Ils ont trouvé un même rendement quantique d'isomérisation *cis* → *trans*, $0,27 \pm 0,03$, pour les quatre réactions. Le rapport des vitesses d'isomérisation $CP2 \rightarrow TP2/TP2 \rightarrow CP2 = 1,15 \pm 0,15$, dans les conditions initiales. Les rapports photostationnaires sont $[CB2]/[TB2] = 1,05 \pm 0,1$ et $[CP2]/[TP2] = 0,99 \pm 0,1$. Ce dernier rapport conduit à $\alpha_{ss} = 1,01 \pm 0,1$, identique (aux erreurs expérimentales près) à celui obtenu dans ce travail pour la photosensibilisation du pentène-2 par le mercure.

La photosensibilisation de l'isomérisation du pentène-2 à $\lambda = 313$ et 366 nm par SO_2 a été étudiée par Wampler [14]. Dans ce cas l'espèce active, $SO_2(^3B_1)$ ($E_T = 73,6 \text{ kcal mol}^{-1}$), initierait un mécanisme de type Schenck [15]. L'isomérisation est alors induite par l'intermédiaire d'un exciplexe, $(SO_2\text{-pentène-2})^*$, qui serait le même pour le CP2 et le TP2. Le rapport des vitesses de formation de l'exciplexe avec le CP2 et le TP2 est approximativement 0,6. L'exciplexe se désactive, libérant soit du CP2 ou du TP2 avec des probabilités de $0,26 \pm 0,05$ et $0,69 \pm 0,04$ [14]. Le rapport photostationnaire, α_{ss} , reflète ces deux effets et est égale à $2,3 \pm 0,1$ à 366 nm. Ce rapport est fort différent de celui obtenu pour les photosensibilisations par le mercure (ce travail) et par le benzène [13].

4.1.4.2. Phase liquide. Pour la photosensibilisation par le benzène en phase liquide, le rapport photostationnaire est unitaire et il est fort probable qu'il s'agisse (comme en phase gazeuse) d'un simple transfert d'énergie triplet [16]. Par contre, des états photostationnaires riches en TP2 tels que celui obtenu avec SO_2 ont aussi été observés pour la photosensibilisation par l'acétone [17, 18], l'acétophénone [17 - 19] et la benzophénone [17, 19]

(toutes avec $E_T < 75 \text{ kcal mol}^{-1}$). Il est fort probable que le mécanisme pour ces sensibilisations soit aussi de type Schenck bien que Hammond *et al.* [17] aient invoqué la participation d'excitation par transition non-verticale de l'état triplet de l'oléfine. Dans ce cas les différents rapports photostationnaires seraient dus à la vitesse relative d'excitation des deux isomères du pentène-2 par chaque photosensibilisateur [19]. La mesure des rendements quantiques d'isomérisation dans les conditions initiales pour la photosensibilisation des pentènes par l'acétone et par la benzophénone indique qu'il s'agit d'un changement d'intermédiaire pour les photosensibilisateurs avec $E_T < 75 \text{ kcal mol}^{-1}$ [19]. Notons que ce phénomène est aussi observé pour le butène-2 où la photosensibilisation par le benzaldéhyde ($E_T = 71,9 \text{ kcal mol}^{-1}$) donne $\phi(\text{CB2} \rightarrow \text{TB2})/\phi(\text{TB2} \rightarrow \text{CB2}) = 2,1$ [20] comparé à 1,0 pour le mercure comme photosensibilisateur [2, 3].

4.2. Photolyse à 184,9 nm

4.2.1. Réactions radicalaires

L'utilisation de D_2S ou de DI comme intercepteur radicalaire révèle la formation de radicaux à travers la réaction suivante [21 - 23]



où X = DS ou I. En présence de l'un ou l'autre de ces deux additifs il se forme d'importantes quantités de méthane et un peu de *n*-pentane. Quant à DI, il favorise, en plus, la formation des butènes linéaires (Tableau 2). Ces observations traduisent la formation de radicaux méthyles, *n*-pentyles et α -méthallyles. Dans le cas de la photolyse du monomère pur, les formations d'éthane, de méthyl-3-butène-1 (M3B1) et de TP2 résultent des réactions de combinaison des radicaux méthyles et α -méthallyles et viennent ainsi confirmer l'assertion précédente (Tableau 3). Le rendement quantique en radicaux méthyles, $\phi(\text{CH}_3)$, peut être estimé à partir des divers produits d'origine radicalaire (Tableau 3). Ainsi, à une pression de quelques torrs, $\phi(\text{CH}_3)$ est voisin de 0,9. La fragmentation du CP2 à 184,9 nm est donc similaire à celle rapportée à 163,3 nm [24]. Il faut cependant noter une diminution progressive de ce rendement avec l'augmentation de la pression

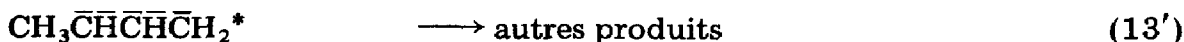
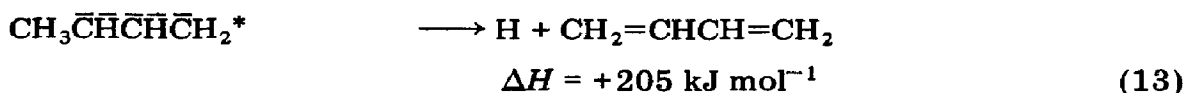
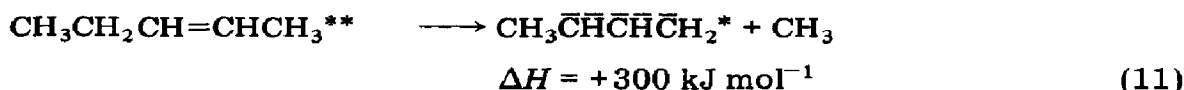


TABLEAU 2

Photolyse du CP2 à 184,9 nm sous une pression de 3 Torr: effets de l'ajout de D₂S ou de DI sur les rendements quantiques^a

Pression SF ₆ (Torr)	CH ₄	C ₂ H ₆	M3B1 ^b	C ₄ H ₈₋₁	C ₄ H ₈₋₂	n-C ₅ H ₁₂
Aucun additif	0,004	0,17	0,07	0,03	—	0,01
<i>Ajout de D₂S (1 Torr)</i>						
0	0,29	0,14 ₅	0,06 ^c	—	—	0,12
25	0,24	0,08	0,04	—	—	0,11
50	0,09	0,03	0,04	—	—	0,09
75	0,08	0,05	0,02	—	—	0,09
100	0,06	0,04	0,03	—	—	0,09
200	n.m. ^d	—	0,03	—	—	0,07
300	n.m. ^d	—	0,03	—	—	0,06
<i>Ajout de DI (0,2 - 0,3 Torr)</i>						
0	0,60	0,05	—	0,08	0,13	0,09
25	0,47	0,03	—	0,08	0,18	0,04
50	0,36	0,03	—	0,08	0,23	0,04
75	0,23	0,02	—	0,07	0,16	0,02
100	0,25	0,02	—	0,11	0,30	0,03
200	n.m. ^d	0,02	—	0,09	0,22	0,04
300	n.m. ^d	0,01	—	0,07	0,17	0,02

^a Les produits indiqués ont des rendements quantiques inférieures à 0,01 dans la photolyse du mélange CP2:O₂ (3:0,7).

^b M3B1, méthyl-3-butène-1.

^c L'inefficacité reconnue qu'a D₂S d'intercepter les radicaux allyles [23] conduit ceux-ci à intercepter une part des radicaux méthyles.

^d n.m., non mesuré.

TABLEAU 3

Photolyse du CP2 pur à 184,9 nm: rendements quantiques

P (Torr)	C ₂ H ₆	M3B1 ^a	TP2 ^a	M3P1 ^a	H3 ^a	M2P ^a	M3P ^a	CH ₃ ^b
1,0	0,17	0,06	0,08	0,007	n.m. ^c	0,032	n.m. ^c	> 0,52
5,4	0,22	0,09	0,13 ₆	0,007	0,006	0,027	0,027	0,88
10,0	0,25	0,10	0,15	0,008	0,007	0,029	0,024	0,96
20,0	0,20	0,10	0,12	0,009	0,018	0,017	0,014	0,80
26,0	0,20 ₅	0,09	0,11	0,009	0,007	0,012	0,013	0,76
3,6 ^d	0,13	0,08	^e	0,008	0,01	0,010	0,011	0,60
3,6 ^f	0,08 ₅	0,05	^e	0,005	0,01	0,008	0,008	0,47

^a M3B1, méthyl-3-butène-1; TP2, *trans*-pentène-2; M3P1 = méthyl-3-pentène-1; H3 = hexène-3; M2P, méthyl-2-pentane; M3P, méthyl-3-pentane.

^b $\phi(\text{CH}_3) = 2\phi(\text{C}_2\text{H}_6) + \phi(\text{M3B1}) + 2\phi(\text{TP2}) + \phi(\text{M3P1}) + \phi(\text{H3}) + \phi(\text{M2P}) + \phi(\text{M3P})$.

^c n.m., non mesuré.

^d + 300 Torr SF₆.

^e Isomérisation importante due à l'effet de pression: voir Tableau 4.

^f + 600 Torr SF₆.

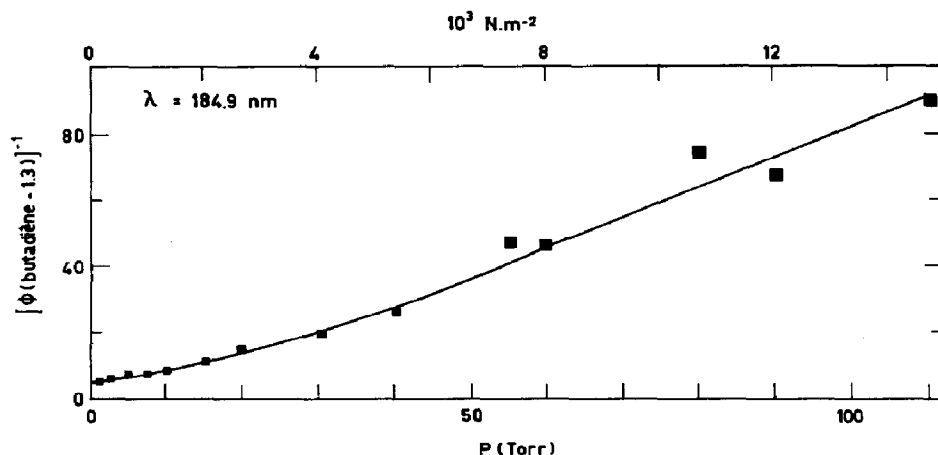


Fig. 1. Courbe Stern-Volmer des rendements quantiques en butadiène-1,3 obtenus dans la photolyse du mélange CP2:O₂ (100:10).

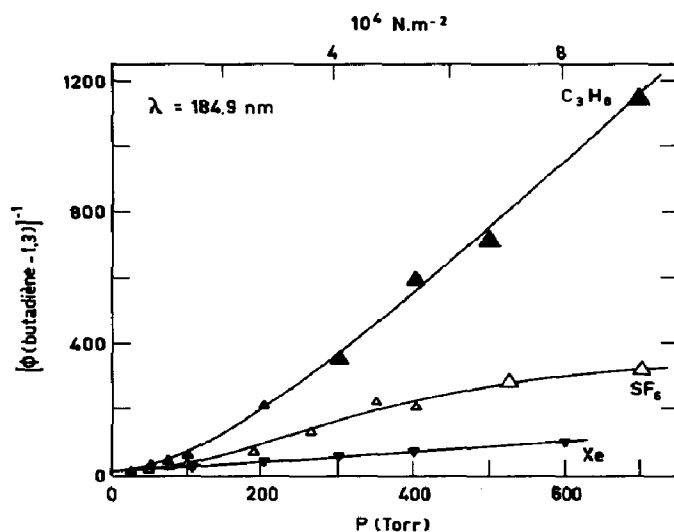


Fig. 2. Courbe Stern-Volmer des rendements quantiques en butadiène-1,3 obtenus dans la photolyse des mélanges CP2:O₂ (3,5:1,0 Torr) + additif: Δ , SF₆; \blacktriangle , propane; \blacktriangledown , xénon.

Ce mécanisme prévoit que le rendement quantique du butadiène-1,3 est soumis à une loi de la forme $\phi^{-1} = a + bP + cP^2$ où P est la pression du stabilisant (voir la réf. 25, en particulier les pages 150 - 155). Les courbes dans les Figs. 1 and 2 présentent donc une déviation par rapport à la linéarité des droites de Stern-Volmer. Les limites expérimentales n'ont pas permis d'obtenir une bonne vérification de cette loi dans laquelle le CF₂ est lui-même le stabilisateur. Dans le cas de l'addition du propane, et pourvu que sa pression soit supérieure à 200 Torr, on obtient une bonne linéarité (Fig. 3). Dans le cas du xénon (Fig. 2), il semble que tout se passe comme si la molécule photoexcitée n'était pas affectée par cet additif, qui se contenterait de stabiliser l'intermédiaire. Quant au rendement quantique du 1,3-butadiène

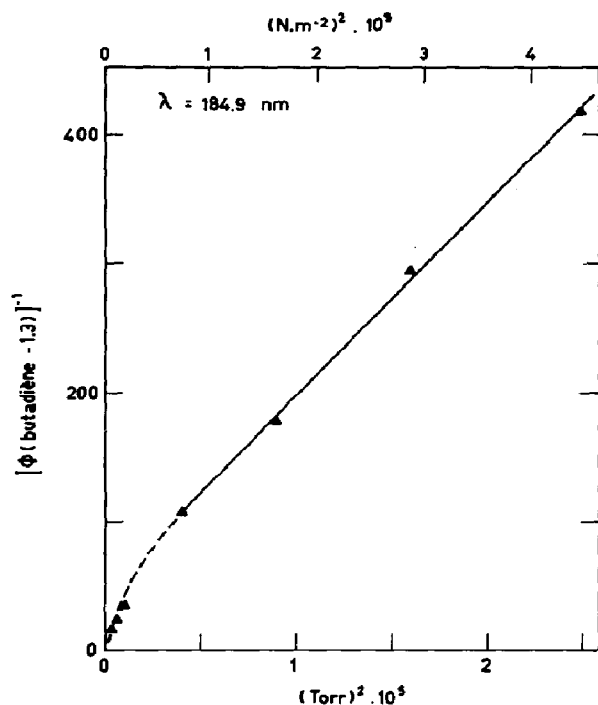
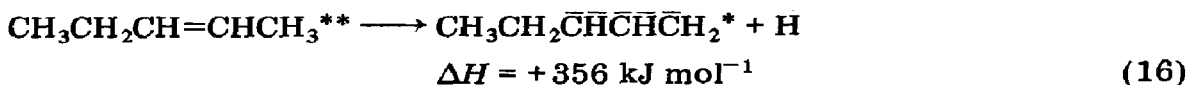


Fig. 3. Inverse du rendement quantique du butadiène-1,3 en fonction du carré de la pression du propane. Composition du mélange: voir Fig. 2.

en présence de SF_6 (Fig. 2), il a un comportement particulier qui pourrait indiquer un mécanisme plus complexe.

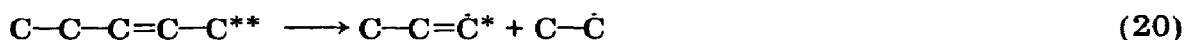
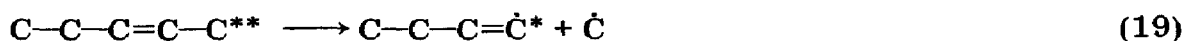
Un calcul similaire à celui présenté ci-haut pour le radical méthyle peut être fait à propos du rendement des atomes d'hydrogène. Dans leur cas, ils s'additionnent rapidement sur la double liaison du monomère, de telle sorte que leur mesure revient à mesurer le rendement des produits de combinaisons des radicaux pentyle-2 et pentyle-3. Les produits en C_{10} n'ayant pas été mesurés, la mesure $\phi(\text{H})$ est compromise. Il existe cependant l'alternative qui consiste à mesurer le rendement du pentane normal formé en présence soit de D_2S , soit de DI (réaction (9)). La valeur $\phi_{\text{D}_2\text{S}}(n\text{-C}_5\text{H}_{12})$ est de 0,12 à faible pression. DI donne une valeur plus faible de ce rendement: l'interception directe des atomes d'hydrogène par cet additif explique probablement cette différence. Quoi qu'il en soit, la valeur $\phi(\text{H})$ est très certainement inférieure à 0,15, donc de beaucoup inférieure à la valeur $\phi(\text{CH}_3)$ rapportée plus haut. Enfin, il faut ajouter que les atomes d'hydrogène proviennent partiellement de processus secondaires (réactions (13) et (17)), de sorte que la formation d'atomes d'hydrogène dans des processus primaires a un rendement quantique moindre que 0,1



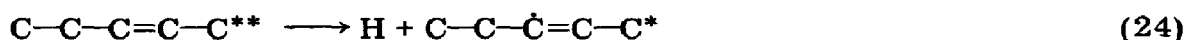


4.2.2. Fragmentation de la molécule photoexcitée

Le produit majeur qui apparaît à basse pression et en présence d'oxygène est le butadiène-1,3: $\phi(\text{C}_4\text{H}_8-1,3) = 0,19 \pm 0,01$ à 1 Torr. Compte tenu de la présence des radicaux méthyles et α -méthallyles discutée plus haut, la fragmentation principale de la molécule photoexcitée est celle mettant en jeu la rupture de la liaison C—C située en position β par rapport à la double liaison, suivie de la fragmentation du radical α -méthallyle (réactions (11) et (13)) en accord avec les observations de Borrell et collègues [5, 6]. D'autres réactions de fragmentations primaires ont aussi lieu, bien qu'avec des rendements moindres. On peut tout d'abord identifier la rupture primaire du lien $\alpha(\text{C—C})$ qui permet d'expliquer la formation de l'acétylène



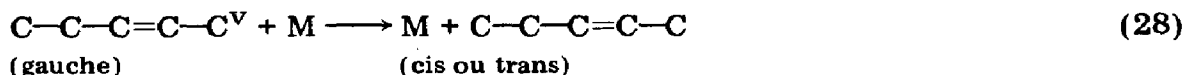
De la même manière, la rupture d'un lien $\alpha(\text{C—H})$ permet d'expliquer la formation de très faibles quantités de propyne et de butyne-1 [26]



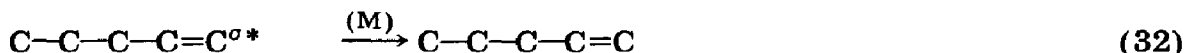
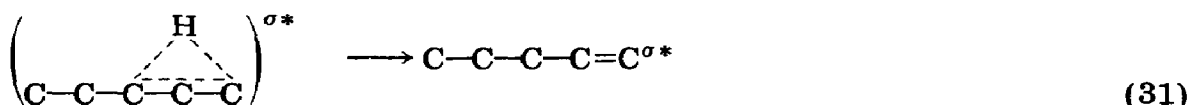
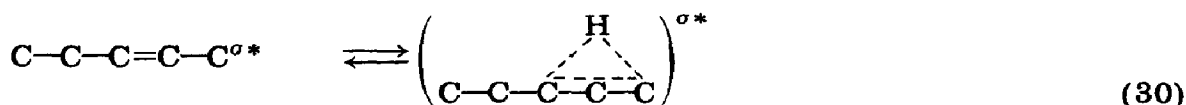
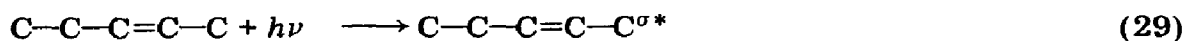
Les faibles rendements de ces produits, $\phi < 0,005$ (voir Paragraphe 3.2), sont sans doute le résultat du fait que ces produits sont issus de réactions secondaires, mais aussi de l'importance relativement faible des ruptures primaires $\alpha(\text{C—C})$ et $\alpha(\text{C—H})$. L'absence d'effet de pression notable doit être aussi soulignée.

4.2.3. Isomérisation de la molécule photoexcitée

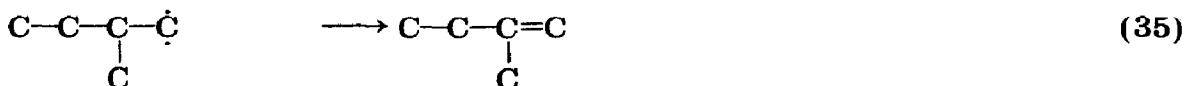
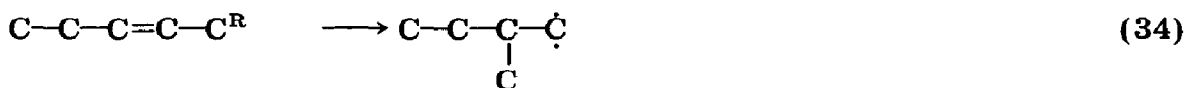
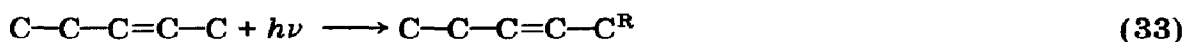
La décroissance des rendements en butadiène-1,3, mais plus encore celle du radical méthyle qui traduit la rupture primaire du lien $\beta(\text{C—C})$ lorsque la pression croît, doit être mise en parallèle avec l'augmentation du rendement des isomères, soit les TP2, P1 et M2B1 (Tableau 4; voir aussi Paragraphe 3.2 et réfs. 5 et 6). Cette formation de TP2 peut être réalisée à partir de la stabilisation par collision soit de la molécule électroniquement excitée, soit de la molécule dans son état fondamental vibrationnellement excitée. Un



La formation de pentène-1 requiert le déplacement 1,2 de la double liaison, ou mieux un déplacement 1,3 d'atome d'hydrogène. Bien que la preuve reste à faire, Kropp *et al.* [31] ont cru pouvoir attribuer ce déplacement à l'intervention de l'état singulet excité π, σ^* . (Une variante à ce mécanisme a été proposée récemment par Inoue *et al.* [32].) On ne retient pas l'intervention de l'état ${}^1\text{V}$ comme responsable de la formation du P1. En effet, les courbes Stern-Volmer relatives à la formation de l'isomère trans et de celle du pentène-1 sont différentes [33]



Finalement, la formation de M2B1 peut être aisément attribuée à la formation transitoire d'un radical carbène, lui-même issu d'un état électronique de type Rydberg singulet $\pi, \text{R}(3s)$ [30]



La somme des rendements en isomères dans la photolyse du CP2 est telle que $\phi(\text{C}_5\text{H}_{10}) = 0,44 \pm 0,05$ à des pressions de propane supérieures à 2 atm (voir Paragraphe 3.2). Si à ce rendement on ajoute une quantité correspondante à l'isomérisation trans \rightarrow cis (voir Paragraphe 3.2), on obtient $\phi(\text{C}_5\text{H}_{10}) = 0,82 \pm 0,09$. Compte tenu de l'incertitude expérimentale, on peut affirmer que dans ces conditions la majorité, sinon la totalité, des molécules photoexcitées sont stabilisées avant que la fragmentation puisse intervenir, tout au moins à des pressions de propane supérieures à 3 atm.

On n'a pas retenu l'intervention, ou le passage par l'état triplet dans la photolyse directe. A vrai dire, la preuve pour ou à l'encontre d'un tel choix n'est pas claire. Il faut quand même relever que le rendement en P1 décroît avec l'augmentation de pression en photosensibilisation contrairement à ce

qui est observé en photolyse directe. D'autre part, l'isomère inconnu relevé en photosensibilisation (Tableau 1) n'a pas été observé en photolyse directe.

5. Conclusions

L'isomérisation cis \rightarrow trans est le processus majeur dans la mercurisensibilisation à 253,7 nm et dans la photolyse à 184,9 nm du pentène-2 à haute pression. De plus le rapport des rendements quantiques $\phi(\text{CP2} \rightarrow \text{TP2})/\phi(\text{TP2} \rightarrow \text{CP2})$ est presque unitaire dans les deux cas. Ceci semble fortuit et n'indique pas la participation d'un même intermédiaire pour l'isomérisation. Aucun des produits majeurs de la photosensibilisation n'est spécifique à celle-ci. Cependant dans d'autres cas, tels que le cyclohexène, par exemple, un des produits principaux de la mercurisensibilisation, le vinylcyclobutane, n'est pas observé dans la photolyse directe [34].

Remerciements

Nous voulons exprimer notre reconnaissance tout particulièrement au Commissariat Général aux Relations Internationales de la Communauté Française de Belgique et au Ministère des Affaires Intergouvernementales du Québec (Programme de Coopération Interuniversitaire Belgo-Québécoise) qui nous ont permis de mener à bien cette étude. Nos remerciements vont également à Messieurs Marc Termonia et Louis-Marie Fontaine (Institut de Recherches Chimiques, Secrétariat d'Etat à l'Agriculture, Belgique) qui ont effectué les analyses CG/SM. Enfin nous remercions Monsieur Jean Olbregts (Université Libre de Bruxelles) pour ses conseils et critiques tout au long de ce travail.

Références

- 1 J. R. Majer, B. Mile et J. C. Robb, *Trans. Faraday Soc.*, **57** (1961) 1336.
- 2 M. Termonia et G. R. De Maré, *Chem. Phys. Lett.*, **25** (1974) 402.
- 3 G. R. De Maré et J. Olbregts, *J. Photochem.*, **15** (1981) 67.
- 4 G. J. Collin, H. Deslauriers et S. Auclair, *Can. J. Chem.*, **57** (1979) 863.
G. J. Collin et H. Deslauriers, *Int. J. Chem. Kinet.*, **12** (1980) 17.
- 5 P. Borrell et P. Cashmore, *Trans. Faraday Soc.*, **65** (1969) 2412.
- 6 P. Borrell et A. Cervenka, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **68** (1972) 345.
- 7 A. B. Callear et H. K. Lee, *Trans. Faraday Soc.*, **64** (1968) 2017.
F. Bayrakceken, *Colloq. Int. C.N.R.S.*, **278** (1978) 45.
- 8 G. J. Collin et H. Deslauriers, *Can. J. Chem.*, **61** (1983) 1510.
- 9 J. Gawłowski, J. Niedzielski et A. Bierzynski, *Chem. Anal. (Warsaw)*, **15** (1970) 721.
- 10 J. H. Georgakakos, B. S. Rabinovitch et E. J. McAlduff, *J. Chem. Phys.*, **52** (1970) 2143.
- 11 O. P. Strausz et H. E. Gunning, *Adv. Photochem.*, **1** (1963) 209.
- 12 S. D. Gleditsch et J. V. Michael, *J. Phys. Chem.*, **79** (1975) 409.

- 13 M. Tanaka, M. Kato et Shin Sato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **39** (1966) 1423.
- 14 F. B. Wampler, *Int. J. Chem. Kinet.*, **8** (1976) 935, 945.
- 15 G. O. Schenck et R. Steinmetz, *Tetrahedron Lett.*, (21) (1960) 1; *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **71** (1962) 781.
- 16 M. A. Golub, C. L. Stevens et J. L. Brash, *J. Chem. Phys.*, **45** (1966) 1503.
- 17 G. S. Hammond, N. J. Turro et P. A. Leermakers, *J. Phys. Chem.*, **66** (1962) 1144.
- 18 C. Moussebois et J. Dale, *J. Chem. Soc., C*, (1966) 260.
- 19 J. Saltiel, K. R. Neuberger et M. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **91** (1969) 3658.
- 20 A. J. Yarwood, G. R. De Maré et M. Termonia, *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Spec. Publ.*, **256** (1978) 323.
- 21 P. Ausloos et S. G. Lias, *J. Chem. Phys.*, **44** (1966) 521; P. Ausloos, R. E. Rebbert et S. G. Lias, *J. Photochem.*, **2** (1973/74) 267.
- 22 G. J. Collin et K. Bukka, *J. Photochem.*, **6** (1971) 381.
- 23 Z. Diaz et R. D. Doepker, *J. Phys. Chem.*, **81** (1977) 1442.
- 24 G. J. Collin, H. Deslauriers et S. Auclair, *Can. J. Chem.*, **57** (1977) 863.
- 25 J. A. Barltrop et J. D. Coyle, *Principles of Photochemistry*, Wiley, New York, 1978.
- 26 W. P. L. Carter et D. C. Tardy, *J. Phys. Chem.*, **78** (1978) 2201.
- 27 J. Gawłowski et G. J. Collin, *J. Photochem.*, **23** (1983) 241.
- 28 M. Quack et J. Troe, *Gas Kinet. Energ. Transfer*, **2** (1975) 175.
- 29 M. B. Robin, dans *Higher Excited States of Polyatomic Molecules*, Academic Press, New York, 1975, Tome II, p. 22 - 25.
- 30 P. J. Kropp, *Rep. ARO-12810-2*, Army Research Office, U.S.A., 1978.
- 31 P. J. Kropp, H. G. Fravel, Jr., et T. R. Fields, *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976) 840.
- 32 Y. Inoue, T. Mukai et T. Hakushi, *Chem. Lett.*, (1983) 1665 (voir particulièrement la réf. 13).
- 33 G. J. Collin et H. Deslauriers, *38e Congrès Intern. Soc. Franç. Chim., Bombannes, Septembre, 1984, 1985*, pp. 549 - 554.
- 34 G. J. Collin et H. Deslauriers, *Can. J. Chem.*, **61** (1983) 1970.