

LA PHOTOCHEMIE DES ALCÈNES SOUS HAUTE PRESSION V: L'IRRADIATION DES CYCLOPENTÈNE ET CYCLOHEXÈNE AU VOISINAGE DE LEUR SEUIL D'ABSORPTION ET EN PRÉSENCE D'OXYGÈNE

GUY J. COLLIN, HÉLÈNE DESLAURIERS et WLODZIMIERZ MAKULSKI[†]

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

(Reçu le 3 décembre 1986; révisé le 12 février 1987)

Résumé

La photochimie du cyclopentène et du cyclohexène a été réétudiée au voisinage de leur seuil d'absorption et en présence d'oxygène. Le cyclopentène irradié dans la région de 203 - 214 nm montre la formation de méthylèncyclobutane et de bicyclopentane[2.1.0] à des pressions de propane supérieures à 50 Torr. Les produits sont similaires à ceux rapportés à 184,9 nm. On y retrouve les mêmes isomères, avec une importance relative accrue et presque majoritaire pour le pentadiène-1,4 et le vinylcyclopropane. Le temps de vie de la molécule méthylèncyclobutane excitée est de l'ordre de 0,16 ns. Quant à la formation des pentadiène-1,3, la formation de l'isomère *cis* est favorisée à hautes pressions, rappelant ainsi la structure du monomère.

La photoisomérisation du cyclohexène entre 184,9 et 213,8 nm rappelle celle du cyclopentène. Cependant, compte tenu de l'importante réaction dite rétro-Diels-Alder, les isomères observés ont des rendements quantiques très limités.

Summary

The photochemistry of cyclopentene and cyclohexene has been re-studied in a region close to their absorption threshold and in the presence of oxygen. In the 203 - 214 nm region, the irradiation of cyclopentene results in the formation of methylenecyclobutane and bicyclo[2.1.0]pentane provided a high pressure of propane is added ($P > 50$ Torr). The products are similar to those reported at 184.9 nm; isomers and 1,4-pentadiene as well as vinylcyclopropane are the major ones. The lifetime of the excited

[†] Adresse actuelle: Département de Chimie, Université de Varsovie, Zwirki i Wigury 101, 02-089 Varsovie, Pologne.

methylenecyclobutane molecule is close to 0.16 ns. As far as the 1,3-pentadiene formation is concerned, that of the cis isomer is favoured in the high pressure region in agreement with the structure of the starting alkene.

The cyclohexene photoisomerization observed between 184.9 and 213.8 nm is similar to that of cyclopentene. However, owing to the high quantum values of the retro-Diels-Alder process, the observed isomers have low quantum values.

1. Introduction

La photochimie des cycloalcènes est maintenant assez bien connue que ce soit en phase gazeuse ou liquide, que ce soit de façon directe ou indirecte [1]. En photochimie directe et à 184,9 nm, les cyclopentène [2] et cyclohexène [3] sont certainement les molécules dont le comportement est le mieux connu. Alors qu'en général, les alcènes acycliques photo-éclairés donnent lieu à la fragmentation par rupture de liaison C-C et C-H avec formation concomitante de deux fragments radicalaires (y inclus l'atome d'hydrogène) (voir, par exemple, les Réfs. 4 - 9), ces deux hydrocarbures insaturés et cycliques sont fortement soumis à une fragmentation de type moléculaire en accord avec les règles de Woodward-Hoffmann [10]. Par exemple, à 184,9 nm et sous pression réduite



Il faut ajouter que dans le cas du cyclopentène, une forte proportion des molécules photoexcitées sont soumises à la rupture d'une liaison C-C (ouverture du cycle), et que le radical allyl-alkyl correspondant s'isomérisé vers la formation des pentadiènes linéaires ou se ferme soit vers la structure originale, soit pour former le vinylcyclopropane [2].

En phase condensée, la photolyse à 184,9 nm de ces deux mêmes molécules a reçu également beaucoup d'attentions. Le cyclopentène montre la formation d'isomères: deux sont des produits primaires et sont le bicyclopentane[2.1.0] ($\Phi = 0,03$) et le méthylèncyclobutane ($\Phi = 0,04$) [11]; un troisième isomère, le pentadiène-1,4 ($\Phi = 0,01$), est identifié comme un produit secondaire [12]. Quant au cyclohexène, sa photolyse en phase liquide montre la formation de bicyclohexane[3.1.0] ($\Phi = 0,07$) et méthylèncyclopentane ($\Phi = 0,05$). Ces deux produits ont également été observés en phase gazeuse, entre 5 et 30 Torr avec de faibles rendements qui ne semblent pas ou assez peu affectés par la pression [13].

Il reste cependant quelques interrogations. Nous n'avons pas observé de formation de bicyclopentane[2.1.0] dans la photolyse du cyclopentène gazeux [2] contrairement à ce qui est rapporté en phase liquide [11, 12]. En outre, tous les rendements des composés présentent en phase gazeuse une dépendance très marquée sur la pression de l'échantillon — tout au

moins dans le cas du cyclopentène, contrairement à ce qui semble être le cas dans le cyclohexène.

Afin d'éclairer ces points d'interrogation, nous avons repris l'étude photochimique de ces deux hydrocarbures en utilisant une lampe éclairant aussi près que possible de leur seuil d'absorption d'une part et en regardant aussi soigneusement que possible la formation de leurs isomères.

2. Partie expérimentale

Les techniques expérimentales ont été décrites dans la littérature [2, 3] que ce soit pour l'origine, la préparation des échantillons, l'irradiation à 184,9 nm ainsi que l'actinométrie à la même longueur d'onde. A 213,8 nm, la lampe utilisée de même que l'actinométrie a aussi été décrite [14]. Les analyses ont été réalisées par chromatographie en phase gazeuse sur deux colonnes différentes.

Un détail expérimental doit être ajouté. Les irradiations sont réalisées dans deux cellules différentes. La première dite "basse pression" est en Pyrex ($l = 25$ cm, $d = 2,5$ cm) munie de fenêtres en quartz (1 mm). Elle contient une pression partielle de 1 Torr de cyclooléfines à laquelle est ajoutée la quantité appropriée de propane. L'autre cellule dite "haute pression" est en laiton ($l = 20$ mm, $d = 10$ mm) également munie de fenêtres en quartz (1 mm). Elle contient une pression partielle de 12,5 Torr de cyclopentène et la pression appropriée, supérieure à 1 atm, de propane. Enfin, une pression partielle d'oxygène égale à 5% de celle du cycloalcène a été ajoutée à tous les mélanges irradiés sauf à ceux qui le sont en présence d'air.

Afin de mesurer le vinylcyclobutane dans la photolyse du cyclohexène, on a dû augmenter le taux de conversion du monomère jusqu'à environ 1%.

3. Résultats

3.1. Coefficients d'absorption

Les coefficients d'absorption ont tous été mesurés au laboratoire: les valeurs correspondent à celles estimées dans la littérature (Tableau 1) [15]. A 184,9 nm les coefficients d'absorption sont très importants: cette longueur d'onde correspond approximativement au sommet de la bande d'absorption (π, π^*) [16]. La situation est très différente avec la lampe à zinc. Par exemple avec le cyclohexène, sous une pression de 3 Torr, et compte tenu de la distribution de lumière générée par la lampe, 60% des photons absorbés sont situés à 213,8 nm, et environ 20% à chacune des deux autres raies. La situation est moins nette avec le cyclopentène. Pour effectuer le calcul des rendements quantiques, on a supposé que toute la lumière efficace est située à 213,8 nm, une supposition commode, mais dont il faut tenir compte.

TABLEAU 1

Coefficients d'absorption ϵ du cyclopentène et du cyclohexène autour de 210 nm (lampe à zinc)

	ϵ (l mol ⁻¹ cm ⁻¹)			Réf. ^a
	$\lambda = 203$ nm	$\lambda = 206$ nm	$\lambda = 213,8$ nm	
Cyclopentène	575	415	8,8	[15, 16]
Cyclohexène	501,2	398,1	31,6	[15, 16]
Emission relative de la lampe	≈ 5	≈ 5	100	

^a Valeurs estimées.

3.2. Photochimie du cyclopentène entre 202,4 et 213,8 nm

L'effet de la pression sur les rendements des produits apparaît dans les Figs. 1(a) et 1(b). Les comportements observés ressemblent beaucoup à ceux déjà publiés à 184,9 nm [2]. La majorité des produits voient leur rendement croître avec la pression. Les courbes des rendements quantiques ont des formes en "cloche". Ces rendements sont d'abord faibles à basse pression, augmentent, atteignent un maximum, puis décroissent aux plus hautes pressions. Evidemment pour certains produits on ne peut observer que l'un ou l'autre des côtés de la cloche. Comparativement avec ce qui a été observé à 184,9 nm, on observe au moins deux modifications qui méritent d'être soulignées. Tout d'abord les cloches décrites plus haut sont déplacées vers les pressions plus basses. Ainsi le sommet de la courbe du rendement en pentadiène-1,4 était situé vers 300 Torr à 184,9 nm comparativement à 30 Torr dans le cas présent. Celui de la courbe représentant le rendement en vinylcyclopropane était situé vers 2000 Torr, contre 300 Torr toujours dans le cas présent. Ce déplacement des courbes vers les plus basses pressions entraîne la seconde modification, soit l'apparition d'une portion de la "cloche" afférente au rendement en bicyclopentane[2.1.0], courbe tout à fait inobservée à 184,9 nm.

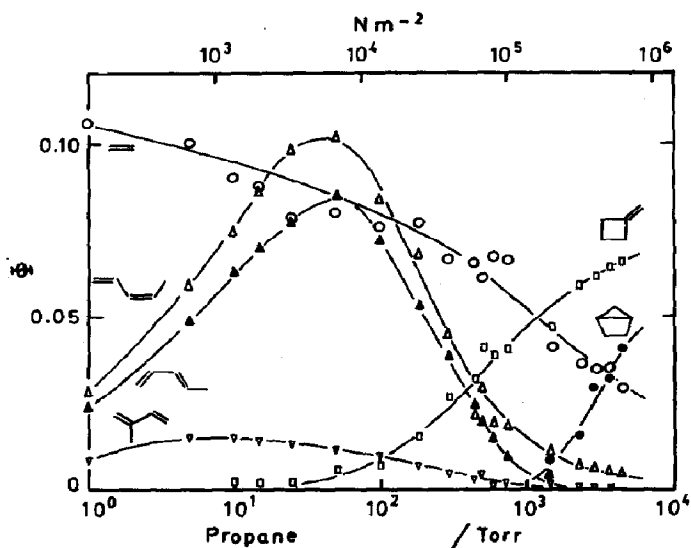
3.3. Photoisomérisation du cyclohexène à 184,9 et à 213,8 nm

Les résultats apparaissent dans les Figs. 2(a) et 2(b). Trois isomères apparaissent avec de faibles rendements et dépendent de la pression du réacteur: ce sont les bicyclohexane[3.1.0] et méthylèncyclopentane ainsi que de bien petites quantités de vinylcyclobutane. A nouveau, les courbes font penser aux résultats observés avec le cyclopentène, bien que la forme en cloche soit beaucoup moins apparente.

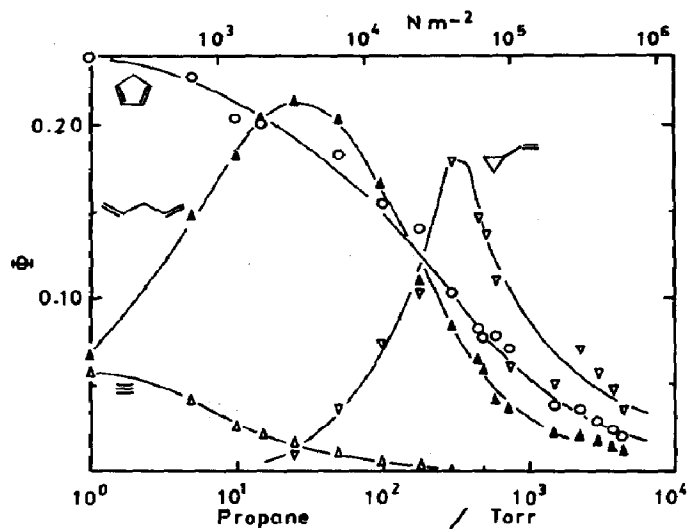
4. Discussion

4.1. Photochimie du cyclopentène entre 202,4 et 213,8 nm

Comme il a été mentionné plus haut, les résultats observés dans la photoirradiation avec la lampe au zinc sont semblables à ceux rapportés



(a)



(b)

Fig. 1. Photochimie du cyclopentène entre 202,4 et 213,8 nm: rendements quantiques en fonction de la pression de propane.

à 184,9 nm. Comme tels, ils ne méritent pas une discussion détaillée et seules les différences importantes seront décortiquées. La première remarque porte sur le déplacement des courbes en forme de cloche des rendements mesurés en fonction de la pression. Ce déplacement généralisé vers de plus basses pressions est attribuable au fait que l'énergie des photons est moins élevée à 213,8 nm: 548 kJ mol^{-1} contre 634 kJ mol^{-1} à 184,9 nm. Les molécules photoexcitées sont donc moins énergétiques et sont donc plus

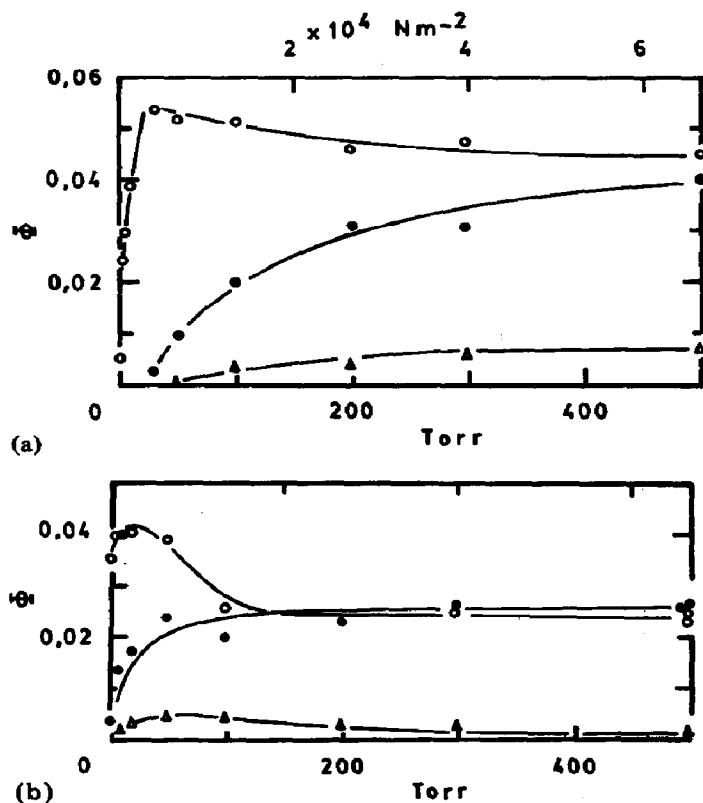
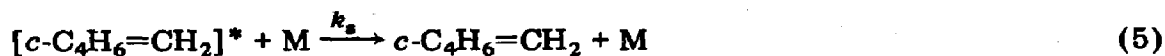


Fig. 2. Photoisomérisation du cyclohexène à (a) 184,9 nm et (b) 213,8 nm: rendements quantiques du méthylèncyclopentane (○), du bicyclohexane[3.1.0] (●) et du vinylcyclobutane (△) en fonction de la pression de propane.

aisément stabilisées par collision. Par exemple, l'espèce intermédiaire excitée méthylèncyclobutane est stabilisée par collision



et ce mécanisme de Stern-Volmer conduit à la relation suivante

$$\{\Phi(c\text{-C}_4\text{H}_6=\text{CH}_2)\}^{-1} = \frac{k_d}{k_s} [\text{M}]^{-1} + \phi^{-1} \quad (I)$$

où ϕ représente le rendement du processus (4). En portant l'inverse du rendement quantique du méthylèncyclobutane en fonction de l'inverse de la pression du propane (Fig. 3), on obtient par extrapolation à pression

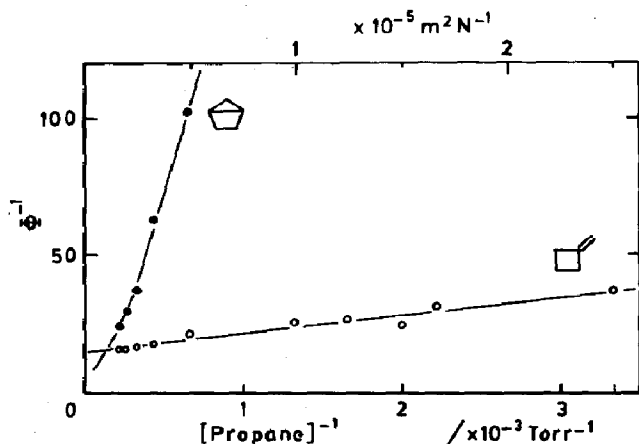


Fig. 3. L'inverse du rendement quantique du bicyclopentane[2.1.0] (●) et du méthylène-cyclobutane (○) mesuré lors de l'irradiation du cyclopentène entre 202,4 et 213,8 nm: $\Phi^{-1} = 16,7 + 7400P^{-1}$, $r^2 = 0,96$.

TABLEAU 2

Photoisomérisation du cyclopentène. Stabilisation des isomères: résultats des courbes Stern-Volmer en présence de propane

Isomères	$\lambda = 184,9 \text{ nm}$ (Réf. 2)		$\lambda = 202,6 - 213,8 \text{ nm}$		Fig.
	Φ_{∞}^a	k_d/k_s^b (Torr)	Φ_{∞}^a	k_d/k_s^b (Torr)	
<i>trans</i> -Pentadiène-1,3	0,236	25	0,113	4,4	4
<i>cis</i> -Pentadiène-1,3	0,166	16	0,091	4,8	4
Pentadiène-1,4	$\approx 0,176$	≈ 760	^c		—
Isoprène	0,03	15	^c		—
Vinylcyclopropane	0,283	760	0,5 ₅	700	—
Méthylènegcyclobutane	0,197	9000	0,060	430	3

^a L'imprécision des valeurs Φ_{∞} est probablement de l'ordre de 5%.

^b L'imprécision des valeurs k_d/k_s est probablement de l'ordre de 10% ou plus.

^c Résultats insuffisants.

infinie cette valeur ϕ (Tableau 2). On vérifie ainsi que les pressions de stabilisation des isomères excités sont plus faibles à plus longues longueurs d'onde. Une exception existe cependant: la stabilisation du vinylcyclopropane semble peu affectée par la longueur d'onde et cette remarque est intrigante. Il faut ajouter l'importance relative de la formation du vinylcyclopropane. L'intermédiaire ayant moins d'énergie interne, son isomérisation vers les pentadiènes linéaires est moins aisée. La formation de ces pentadiènes suit aussi la même loi que celle rapportée plus haut (voir la Fig. 4)



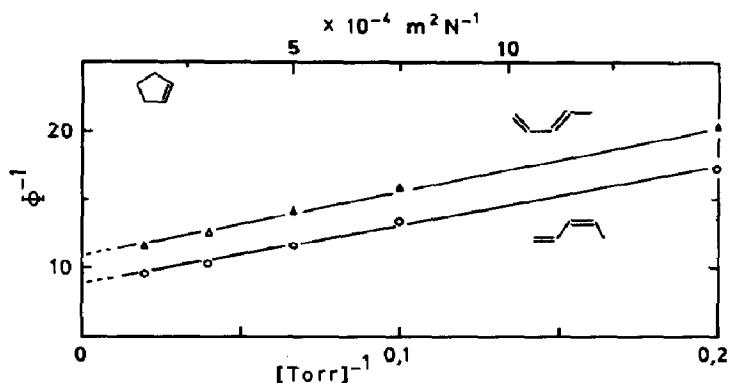
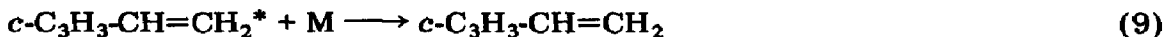


Fig. 4. L'inverse du rendement quantique des *cis*- (Δ) et *trans*-pentadiène-1,3 (\circ) mesuré lors de l'irradiation du cyclopentène entre 202,4 et 213,8 nm et sous basses pressions: \circ , $\Phi^{-1} = 8,88 + 42,4P^{-1}$, $r^2 = 0,993$; Δ , $\Phi^{-1} = 10,94 + 47,9P^{-1}$, $r^2 = 0,998$.



En utilisant la théorie cinétique des gaz comme référence, k_s peut être obtenue: c'est la vitesse de collision physique. Le rapport k_d/k_s permet donc d'évaluer k_d , ou son inverse qui mesure le temps de vie de l'espèce excitée intermédiaire. La valeur k_d/k_s obtenue pour le méthylèncyclobutane à 184,9 nm, soit 9000 Torr, permet d'estimer un temps de vie de 8 ps pour l'espèce méthylèncyclobutane excitée. Dans la région de 202,4 - 213,8 nm, ce temps de vie est de l'ordre de 0,16 ns. Concernant la précision des valeurs apparaissant dans le Tableau 2, il se peut, bien sûr, que l'actinométrie soit entachée d'une erreur systématique étant donné la référence actinométrique utilisée. Une telle erreur systématique n'aurait cependant que peu d'influence sur les valeurs du rapport $k_d:k_s$.

De la même façon, on peut mesurer le rapport $k_d:k_s$ des processus de produits observés (Tableau 3)



où $(\text{C}_5\text{H}_8)^v$ est une molécule vibrationnellement excitée. Dans ce cas

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

TABLEAU 3

Photochimie du cyclopentène. Stabilisation des précurseurs des produits en présence de propane

Produits	$\lambda = 184,9 \text{ nm (Réf. 2)}$		$\lambda = 202,6 - 213,8 \text{ nm}$		Fig.
	Φ_0	k_d/k_s (Torr)	Φ_0	k_d/k_s (Torr)	
Acétylène	0,020	54	0,021	16	—
Ethylène	0,114	9500	0,08	2000 ± 400	—
<i>trans</i> -Pentadiène-1,3	0,19	800	^a	^a	5
<i>cis</i> -Pentadiène-1,3	0,18	1200	0,06 ₃	360	5
Pentadiène-1,4	0,29	1200	0,085	700	5
Isoprène	0,024	1170	^b	^b	—
Vinylcyclopropane	0,283	763	0,21 ₇	976	—
Cyclopentadiène	0,188	5000	0,15 ₁	692	—

^aCourbure prononcée de la droite Stern–Volmer.

^bDonnées insuffisantes.

où Φ_0 représente la valeur du rendement quantique obtenu par extrapolation à pression nulle: voir le cas des pentadiènes linéaires (Fig. 5). Le Tableau 3 montre aussi l'effet de la moindre quantité d'énergie sur les valeurs du rapport k_d/k_s . Il faut refaire les mêmes remarques que celles déjà faites pour les valeurs tirées du Tableau 2.

On doit ajouter un commentaire particulier concernant les pentadiène-1,3. A 184,9 nm, les droites de Stern–Volmer des pentadiènes (zone haute pression: Fig. 9 de la Réf. 2) sont bien linéaires. Dans le cas présent, la droite Stern–Volmer du *trans*-pentadiène-1,3 présente une courbure significative (voir la Fig. 5). Evidemment une erreur systématique expérimentale

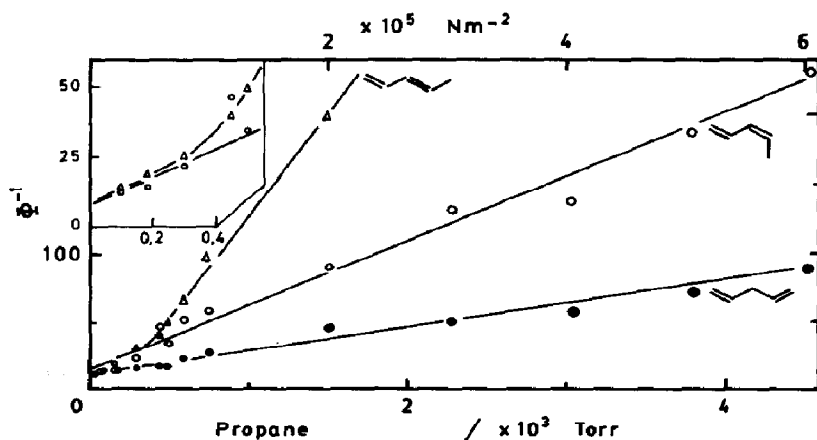


Fig. 5. L'inverse du rendement quantique du pentadiène-1,4 (●) et des *cis*- (○) et *trans*-pentadiène-1,3 (△) mesuré lors de l'irradiation du cyclopentène à 213,8 nm et sous hautes pressions de propane: ○, $\Phi^{-1} = 15,9 + 0,045P$, $r^2 = 0,98$; ●, $\Phi^{-1} = 11,8 + 0,017P$, $r^2 = 0,976$.

peut être à l'origine de cette courbure. Cependant, compte tenu des résultats obtenus à 184,9 nm d'une part, et des linéarités obtenues dans la zone à basse pression d'autre part (Fig. 4), on peut présumer qu'il s'agit plutôt d'une caractéristique du système étudié. Par exemple, l'étude du système moléculaire en réaction (Schéma réactionnel I) montre que si la formation de l'isomère trans réclame une rotation interne d'un complexe intermédiaire, cette rotation peut être plus lente que le transfert interne d'un atome d'hydrogène et être donc plus facilement interceptée, empêchée par collision. En d'autres termes, à haute pression, le rapport cis/trans du pentadiène-1,3 formé se "souviendrait" de la structure cyclique, donc cis du monomère.

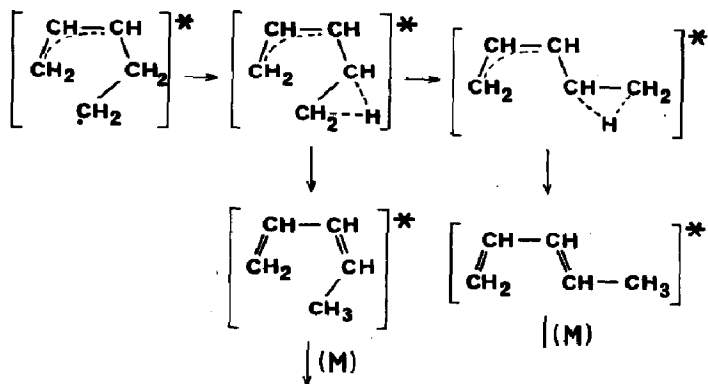


Schéma réactionnel I.

4.2. Photoisomérisation du cyclohexène à 184,9 et à 213,8 nm

Les produits de fragmentation du cyclohexène observables dans l'irradiation à 213,8 nm sont le butadiène-1,3 et l'éthylène en quantité importante (voir le Paragraphe 3.3). Leur formation ne diffère pas de celle observée à plus courtes longueurs d'onde [3]. Il n'y a donc pas lieu de revenir sur ce point. Les produits d'isomérisation apparaissent dans la Fig. 2. L'effet de pression est maintenant plus évident, mais apparemment plus complexe. Bien que l'échelle de pression couverte par l'étude soit plutôt limitée, il semble qu'en ce qui concerne le bicyclohexane[3.1.0] et le méthylène-cyclopentane, ils ont des rendements qui tendent plutôt vers un plateau à haute pression. Il faut se rappeler que cette tendance ne peut être exclue également pour les composés similaires observés dans le cyclopentène. Si cette tendance devait être confirmée, cela tendrait à prouver le caractère primaire de ces produits. Par contre le rendement du vinylcyclobutane semble plutôt suivre la forme de la courbe en cloche sur l'échelle de pression. Enfin pour chacun de ces trois produits aux deux lampes utilisées, les rendements quantiques sont beaucoup plus faibles que ceux observés pour les produits similaires dans l'irradiation du cyclopentène. Ces rendements faibles sont la conséquence de l'importante fragmentation moléculaire de type rétro-Diels-Alder observée (réaction (2)). Le comportement Stern-Volmer des rendements des deux isomères que sont les bicyclohexane

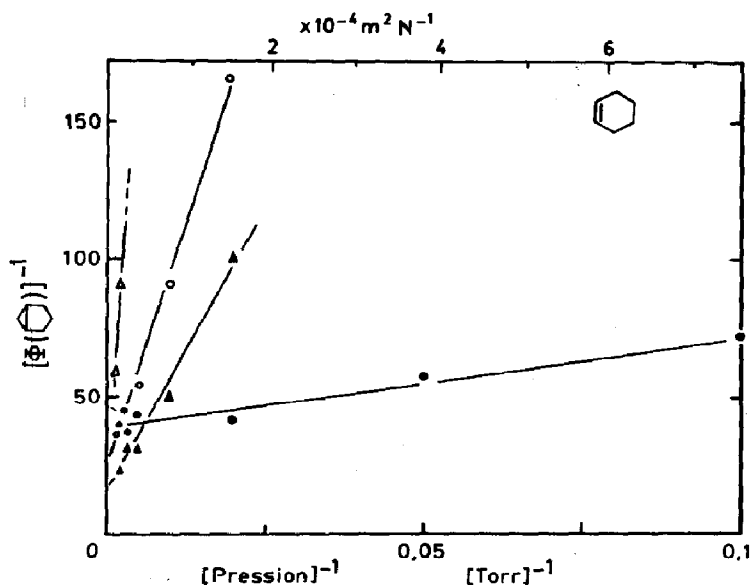


Fig. 6. L'inverse du rendement quantique du bicyclohexane[3.1.0] mesuré lors de l'irradiation du cyclohexène à 184,9 nm (Δ , \blacktriangle) et à 213,8 nm (\circ , \bullet) en présence de propane (\bullet , \blacktriangle) ou d'air (\circ , Δ): \bullet , $\Phi^{-1} = 40,3 + 320P^{-1}$, $r^2 = 0,91$; \blacktriangle , $\Phi^{-1} = 19,1 + 3030P^{-1}$, $r^2 = 0,945$; \circ , $\Phi^{-1} = 24,7 + 7000P^{-1}$, $r^2 = 0,995$.

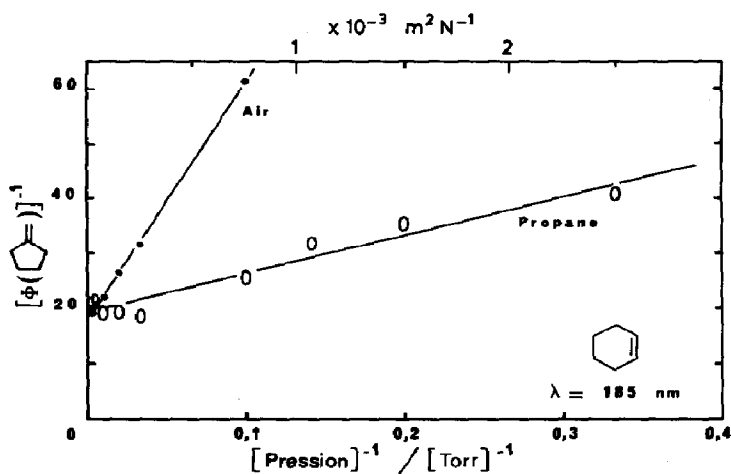


Fig. 7. L'inverse du rendement quantique du méthylène-cyclopentane mesuré lors de l'irradiation du cyclohexène à 184,9 nm en présence de propane (\circ) et d'air (\bullet): \circ , $\Phi^{-1} = 20,1 + 60P^{-1}$, $r^2 = 0,980$; \bullet , $\Phi^{-1} = 18,6 + 387P^{-1}$, $r^2 = 0,991$.

et méthylène-cyclopentane apparaissent dans les Figs. 6 et 7. Le mécanisme réactionnel peut donc être similaire aux réactions (3) - (6) proposées plus haut pour le cyclopentène.

Remerciements

Nous voulons remercier vivement le Conseil de Recherche en Sciences Naturelles et en Génie du Canada pour son soutien durant ce projet.

Références

- 1 G. J. Collin et G. R. De Maré, *J. Photochem.*, **38** (1987) 205.
- 2 W. Makulski et G. J. Collin, *J. Phys. Chem.*, **91** (1987) 708.
- 3 G. J. Collin et H. Deslauriers, *Can. J. Chem.*, **61** (1983) 1970.
- 4 J. P. Chesick, *J. Chem. Phys.*, **45** (1966) 3934.
- 5 A. B. Callear et H. K. Lee, *Nature*, (1967) 693.
- 6 P. Borrell, P. Cashmore, A. Cervenka et F. C. James, *J. Chim. Phys.*, (1970) 229.
- 7 F. Bayrakceken, J. H. Brophy, R. D. Fink et J. E. Nicholas, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **69** (1973) 228.
- 8 N. Nakashima, N. Shimo, N. Ikeda et K. Yoshihara, *J. Chem. Phys.*, **81** (1984) 3738.
- 9 G. J. Collin et H. Deslauriers, *Can. J. Chem.*, **63** (1985) 944.
- 10 R. B. Woodward et R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry*, Verlag Chemie, Weinheim, 1970.
- 11 Y. Inoue, T. Mukai et T. Hakushi, *Chem. Lett.*, (1982) 1045.
- 12 W. Adam et T. Oppenländer, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 3924.
- 13 Y. Inoue, S. Takamuku et H. Sakurai, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, (1977) 1635.
- 14 G. J. Collin, H. Deslauriers et A. Więckowski, *J. Phys. Chem.*, **85** (1981) 944.
- 15 L. W. Pickett, M. Muntz et E. M. McPherson, *J. Am. Chem. Soc.*, **75** (1951) 4862.
- 16 F. W. Watson, Jr., et S. P. McGlynn, *Theor. Chim. Acta*, **21** (1971) 309.