

THESE PRESENTEE DANS LE CADRE  
DU PROGRAMME UQ D'ETUDES AVANCEES EN ENERGIE  
POUR L'OBTENTION  
DU  
GRADE DE LA MAITRISE ES SCIENCE (ENERGIE)  
PAR  
HELENE GAGNON-DESLAURIERS  
bachelière es sciences (chimie)  
de  
l'université du Québec à Chicoutimi

PHOTOISOMERISATION DU CIS-BUTENE-2  
SENSIBILISEE PAR L'HEXAFLUORURE DE SOUFRE.

octobre 1975



### **Mise en garde/Advice**

Afin de rendre accessible au plus grand nombre le résultat des travaux de recherche menés par ses étudiants gradués et dans l'esprit des règles qui régissent le dépôt et la diffusion des mémoires et thèses produits dans cette Institution, **l'Université du Québec à Chicoutimi (UQAC)** est fière de rendre accessible une version complète et gratuite de cette œuvre.

Motivated by a desire to make the results of its graduate students' research accessible to all, and in accordance with the rules governing the acceptance and diffusion of dissertations and theses in this Institution, the **Université du Québec à Chicoutimi (UQAC)** is proud to make a complete version of this work available at no cost to the reader.

L'auteur conserve néanmoins la propriété du droit d'auteur qui protège ce mémoire ou cette thèse. Ni le mémoire ou la thèse ni des extraits substantiels de ceux-ci ne peuvent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

The author retains ownership of the copyright of this dissertation or thesis. Neither the dissertation or thesis, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

## TABLE DES MATIERES

Remerciements .....	p. i
Introduction .....	p. ii
<u>1<sup>e</sup> Partie: .....</u>	<u>Méthode expérimentale .....</u> p. 1
<u>2<sup>e</sup> Partie:</u>	<u>Résultats expérimentaux</u>
2.1 Source de rayonnement: lampe au xénon .....	p. 9
2.2 Source de rayonnement: lampe au krypton .....	p. 12
2.2.1: cis-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> -2 + O <sub>2</sub> , + SF <sub>6</sub> .....	p. 12
2.2.2: cis-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> -2 + CCl <sub>4</sub> .....	p. 15
2.2.3: cis-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> -2 + N <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> .....	p. 18
2.2.4: Effet de la dose accumulée .....	p. 20
2.2.5: Effet de l'intensité .....	p. 22
<u>3<sup>e</sup> Partie:</u>	<u>Interprétation des résultats</u>
3.1 Lampe au xénon .....	p. 24
3.2 Lampe au krypton .....	p. 28
3.2.1: réactions de transfert de charge .....	p. 28
3.2.2: réactions SF <sub>6</sub> - CCl <sub>4</sub> .....	p. 31
3.2.3: Effet de l'oxygène .....	p. 34
3.2.4: Effet des différents méthyl-amines ... et de l'ammoniac	p. 35

3.2.5: Mécanisme préconisé par Niedzielski ....	p. 36
3.2.6: Dose accumulée .....	p. 39
3.2.7: Intensité .....	p. 39
Conclusion .....	p. 46

**Figures:**

No. 1: Schéma de la rampe expérimentale	
No. 2: Arrangement d'une cellule double pour des mesures actinométriques	
No. 3: Montage électrique pour la mesure des courants de saturation	
No. 4: $\Phi$ (trans-butène-2) vs pression d'oxygène	
No. 5: $\Phi$ (trans-butène-2) vs pression de tétrachlorure de carbone	
No. 6: Effet de la dose accumulée	
No. 7: Effet de l'intensité	
No. 8: $\Phi$ (trans-butène-2) vs nombre de photons/seconde	
No. 9: $\Phi$ (trans-butène-2) vs $1/\sqrt{I}$	
Bibliographie .....	p. 47

Remerciements

Je voudrais remercier tout particulièrement le professeur Guy J. Collin pour les conseils judicieux, de même que pour l'aide précieuse et la grande compréhension dont il a su me faire preuve durant l'exécution de ce présent travail. Qu'il veuille bien accepter le témoignage de ma plus profonde gratitude.

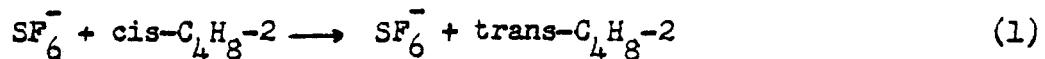
Je voudrais remercier aussi tous les professeurs de la faculté, de même que les techniciens qui ont pu m'aider de plusieurs manières, soit par des discussions que nous avons pu partager, soit par leur assistance technique.

Introduction:

La photolyse en phase gazeuse du cis-butène-2, dans la région de l'ultraviolet à vide (147-105 nm), a déjà été étudiée dans ce laboratoire, et les résultats ont été publiés<sup>1</sup>. Afin de pouvoir mieux expliquer le mécanisme réactionnel, certains intercepteurs sulfurés ont été utilisés. L'hydrogène sulfuré favorise une isomérisation du cis-butène-2, et le rendement quantique obtenu en trans-butène-2 formé est très élevé<sup>2</sup>.

De même, avec l'hexafluorure de soufre, l'isomérisation du cis-butène-2 est observée, et le rendement quantique obtenu est supérieur à 100. Comme on le sait, l'hexafluorure de soufre est un composé couramment utilisé en radio-lyse comme intercepteur d'électrons, et de plus, il est connu pour son extrême inertie chimique. Le but de ce présent travail est donc d'essayer de déterminer par quel mécanisme réactionnel, l'hexafluorure de soufre réagit avec le cis-butène-2 pour promouvoir l'isomérisation en trans-butène-2.

Certains auteurs ont déjà essayé d'expliquer les mécanismes d'isomérisation de certaines oléfines, entre autres du cis-butène en présence d'hexafluorure de soufre; en effet, Hummel<sup>3</sup> a déjà suggéré que l'ion  $SF_6^-$  promouvait l'isomérisation cis-trans du butène-2, et ce, dans une étude radiolytique en citant la réaction suivante:



De même Niedzielski et Gawłowski dans des études photochimiques mais surtout radiolytiques<sup>4</sup>, ont présenté l'hypothèse que la diminution dans les rendements des oléfines et l'isomérisation cis-trans étaient dues à des procédés qui évoquent la présence d'un ion  $SF_6^-$ , mais aussi celle d'une espèce radicalaire intermédiaire dérivée de l'hexafluorure de soufre, peut-être le radical  $SF_5^.$ , formé par la réaction suivante:



Quant à Auloos<sup>5</sup>, il a évoqué que l'addition de l'hexafluorure de soufre, comme capteur d'électrons, dans la photoisomérisation du cis-butène-2, élève le rendement photochimique du trans-butène-2 au moins d'un facteur cent, et il se réfère à la suggestion de Hummel pour accepter la réaction (1).

Vermeill<sup>6</sup> a également envisagé l'effet de l'atome d'hydrogène cinétiquement excité dans une réaction où l'énergie d'activation est élevée ( $E_a \approx 20-30$  kcal mole<sup>-1</sup>).



On a donc voulu voir si des atomes d'hydrogène excités, des espèces ioniques ou radicalaires peuvent rendre compte de l'isomérisation obtenue en phase gazeuse du cis-butène-2 en présence d'hexafluorure de soufre, et ce dans une étude par voie photochimique en utilisant les lampes de résonance à

xénon et à krypton.

Le but de cette étude est donc d'essayer de déterminer par quel genre de mécanisme l'hexafluorure de soufre agit sur le cis-butène-2 en provoquant la formation de l'isomère trans. Ayant pris connaissance des travaux antécédants tout juste mentionnés, nous avons essayé de mettre en évidence la présence soit d'atomes d'hydrogène cinétiquement excités, soit de radicaux et/ou d'ions pouvant avoir une action directement reliée au mécanisme d'isomérisation du produit de départ, le cis-butène-2.

### 1<sup>e</sup> Partie: Méthode expérimentale

Les techniques photolytiques en phase gazeuse<sup>7</sup> consistent à préparer les échantillons dans un système sous vide sans mercure, équipé de robinets en téflon et de pompes à palettes et à diffusion capables de maintenir un vide allant jusqu'à  $5 \times 10^{-6}$  Torr. La mesure de la pression des échantillons est faite avec des manomètres à membrane métallique (Wallace & Tiernan). Les produits utilisés sont le cis-butène-2 (99.94%, Phillips Petroleum Company), l'hexafluorure de soufre (99.8%, Matheson of Canada Limited), l'oxygène (Gas Dynamics, "Dry grade"), le pentadiène-1,3 (97-100%, Aldrich Chemical Co. Inc.), le tétrachlorure de carbone, l'ammoniac et les différents méthylamines. Ces derniers produits sont fournis par la même compagnie que l'hexafluorure de soufre. Tous ces produits sont dégazés sous vide à la température de l'azote liquide, avant utilisation. On peut voir un schéma du système sous vide à la figure 1.

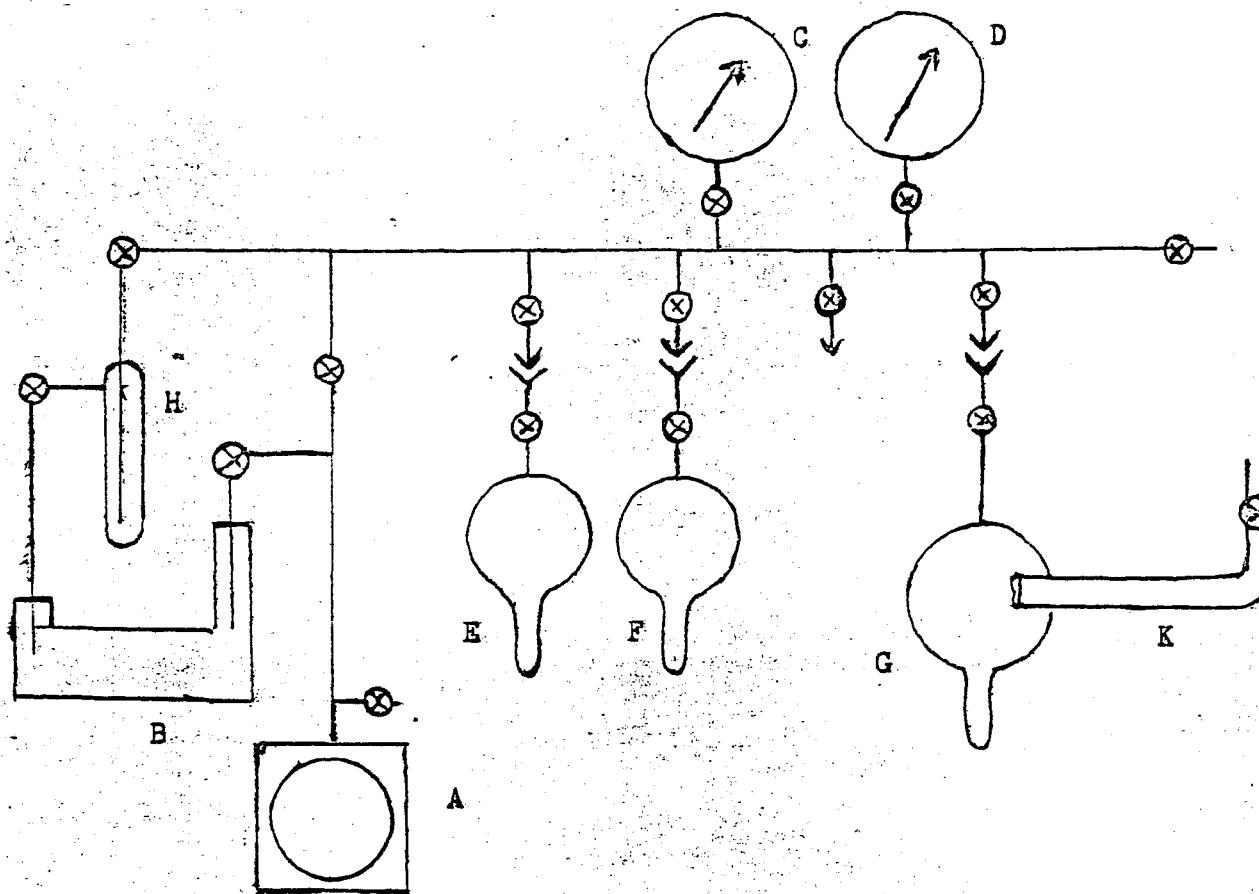
Les échantillons gazeux sont préparés dans un ballon d'un litre scellé par un joint rodé avec de la cire noire "piscéine" à une lampe sans électrode. Les lampes utilisées sont des lampes à xénon, ou à krypton, excitées par un générateur micro-onde de 125 w (Raytheon 2450 Mc). La lampe au xénon, équipée d'une fenêtre en fluorure de lithium de 1.0 mm d'épaisseur émet deux raies, dont l'une à 129.56 nm (9.56 ev), correspondant à 2% de l'émission efficace, et l'autre à 146.96 nm (8.44 ev), correspondant à 98% de l'émission efficace<sup>8</sup>. Quant à la lampe au krypton qui émet à 116.5 nm (10.64 ev) et à 123.6 nm (10.03 ev), elle est pourvue d'une fenêtre en fluorure de calcium de 1.0 mm

d'épaisseur qui empêche complètement l'émission de la raie à 116.5 nm.

Généralement, l'intensité de la lampe est de l'ordre de  $10^{12}$  photons/seconde.

Une fois l'échantillon irradié pendant 60 minutes avec une lampe au krypton, une fraction de celui-ci (2%) est introduite dans un chromatographe à gaz (Hewlett Packard, 5750, Research Chromatograph). Ce chromatographe est équipé d'une colonne de squalane (22 pieds), et maintenu à la température ambiante, 23°C. Le détecteur utilisé est le détecteur à ionisation de flamme double. On peut voir au tableau 1 les temps de certains composés séparés par chromatographie gazeuse sur une colonne de squalane. L'erreur relative expérimentale sur la méthode d'analyse est probablement moindre que 4%.<sup>7</sup> La pression du cis-butène-2 varie de 1 à 5 Torr. Quant au calcul des rendements quantiques, il est effectué par rapport au rendement quantique de l'acétylène. Ce rendement est 0.25 avec la lampe au xénon et 0.30 avec la lampe au krypton<sup>1</sup>. La quantité relative des différents composés présents dans les mélanges est déterminée en comparant les réponses spécifiques de chacun des produits sur les chromatogrammes.

Figure 1. Schéma de la rampe expérimentale



A : pompe mécanique

B : pompe à diffusion, deux étages et "by-pass"

C : manomètre métallique 0-20 mm Hg.

D : manomètre métallique 0-800 mm Hg.

E,F: réservoirs des réactifs

G : réacteur attaché à la lampe

H : piège

K : lampe de résonance

⊗ : robinets avec valve en téflon

↓ : joints rodés standard, pyrex 12/30

Le système à vide est en pyrex

TABLEAU - 1 -Temps de rétention sur la colonne de squalane<sup>9</sup>

COMPOSE	TEMPS (MIN)
Acétylène	6.1
Allène	15.5
trans-Butène-2	34.4
cis-Butène-2	38.0
trans-Pentadiène-1,3	100.0
cis-Pentadiène-1,3	112.0

Colonne de squalane (60-80) d'une longueur de 22 pieds, et de 1/4 pouce de diamètre intérieur.

Température d'injection: 65 °C  
 Température du four : 23  $\pm$  3 °C  
 Température du détecteur: 80 °C  
 gaz porteurs: Hélium, 40 lbs/po<sup>2</sup>

Quant aux courants d'ionisation<sup>24</sup>, ils sont mesurés à l'aide d'une cellule double<sup>10</sup> reliée à une lampe au krypton, voir figure 2. Pour faire de telles mesures, on place 10.0 Torr de monoxyde d'azote dans la cellule immédiatement adjacente à la lampe, cellule 1, et en appliquant un potentiel connu entre les électrodes de cette cellule, on lit le courant d'ionisation sur un ampèremètre. Ceci permet d'obtenir le débit de la lampe, connaissant le rendement quantique ionique du monoxyde d'azote (0.77)<sup>8</sup> à 10.03 ev (figure 3).

Le calcul du nombre de photons/seconde s'effectue par la relation suivante, en se basant sur le rendement quantique en acétylène:

$$\left[ \frac{C_2H_2}{2\text{-butènes}} \right]^O \times \frac{W}{\Phi(C_2H_2) \times T. \text{ irrdn (min.)} \times 60} = n \text{ photons/seconde}$$

$\Phi(C_2H_2)$ : rendement quantique en acétylène

T. irrdn: temps d'irradiation

$\left[ \frac{C_2H_2}{2\text{-butènes}} \right]^O$  : rapport des surfaces des pics analysées par chromatographie en tenant compte du nombre de carbone dans les molécules.

$$W = \frac{3.12 \text{ Torr} \times 691 \text{ cc} \times 6.02 \times 10^{23}}{22,400 \text{ cc} \times 760 \text{ Torr}} = 7.64 \times 10^{19} \text{ molécules}$$

Pour obtenir "W", les valeurs mesurés sur le montage expérimental sont:

3.12 Torr: pression mesurée sur le montage expérimental  
afin que la pression du gaz dans le ballon-  
réacteur soit de 2.0 Torr.

691 cc : volume de la rampe et du manomètre

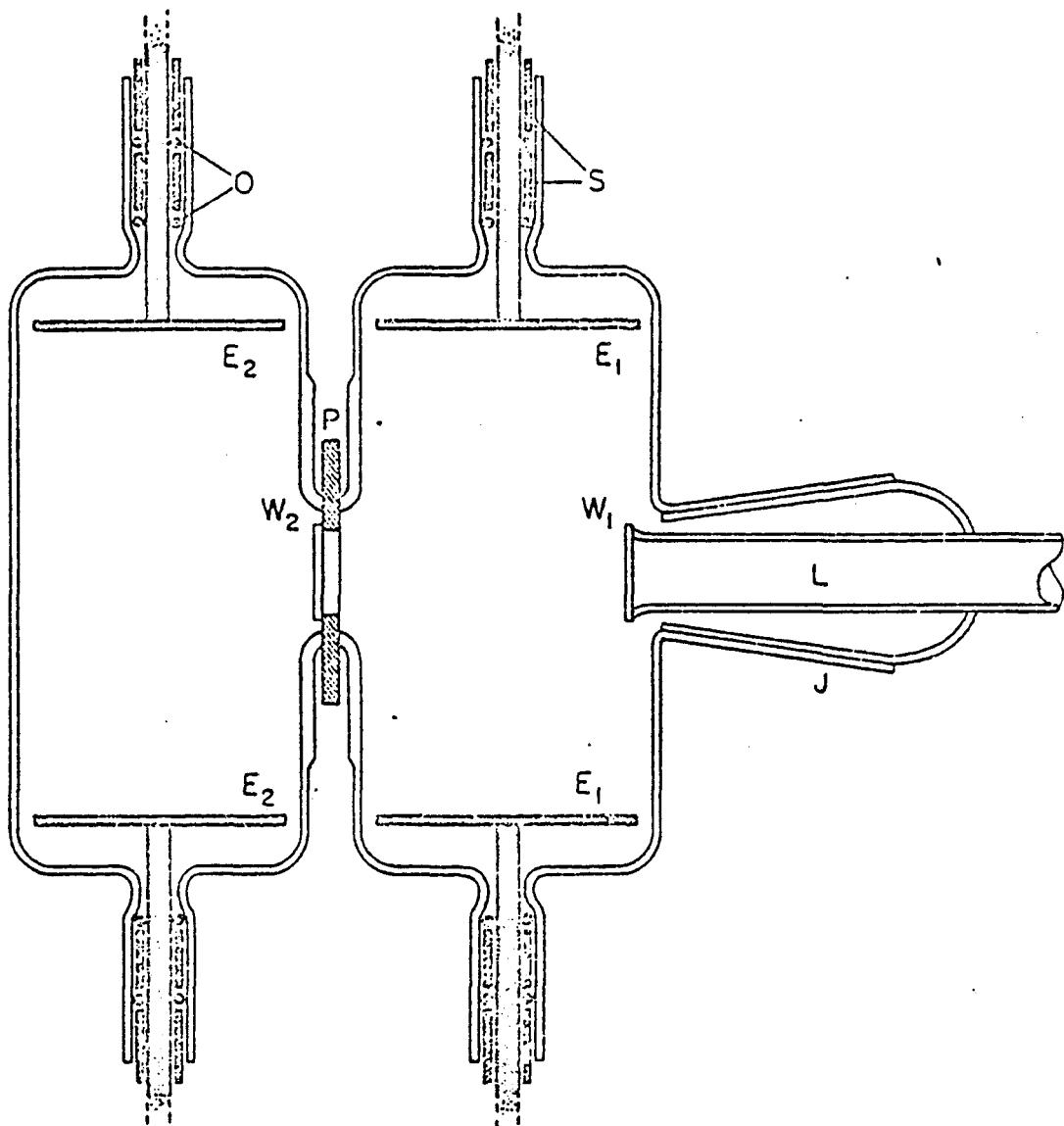
Les valeurs standards retrouvées pour l'expression de W sont:

$6.02 \times 10^{23}$ : nombre d'Avogadro

22,400 cc : volume molaire

760 Torr : pression atmosphérique

Figure 2. Arrangement d'une cellule double pour des mesures actinométriques.



L: lampe de résonance au krypton

W<sub>1</sub>: fenêtre en fluorure de calcium de 1.0 mm d'épaisseur

W<sub>2</sub>: fenêtre en fluorure de lithium de 1.0 mm d'épaisseur

E<sub>1</sub> et E<sub>2</sub>: électrodes en nickel

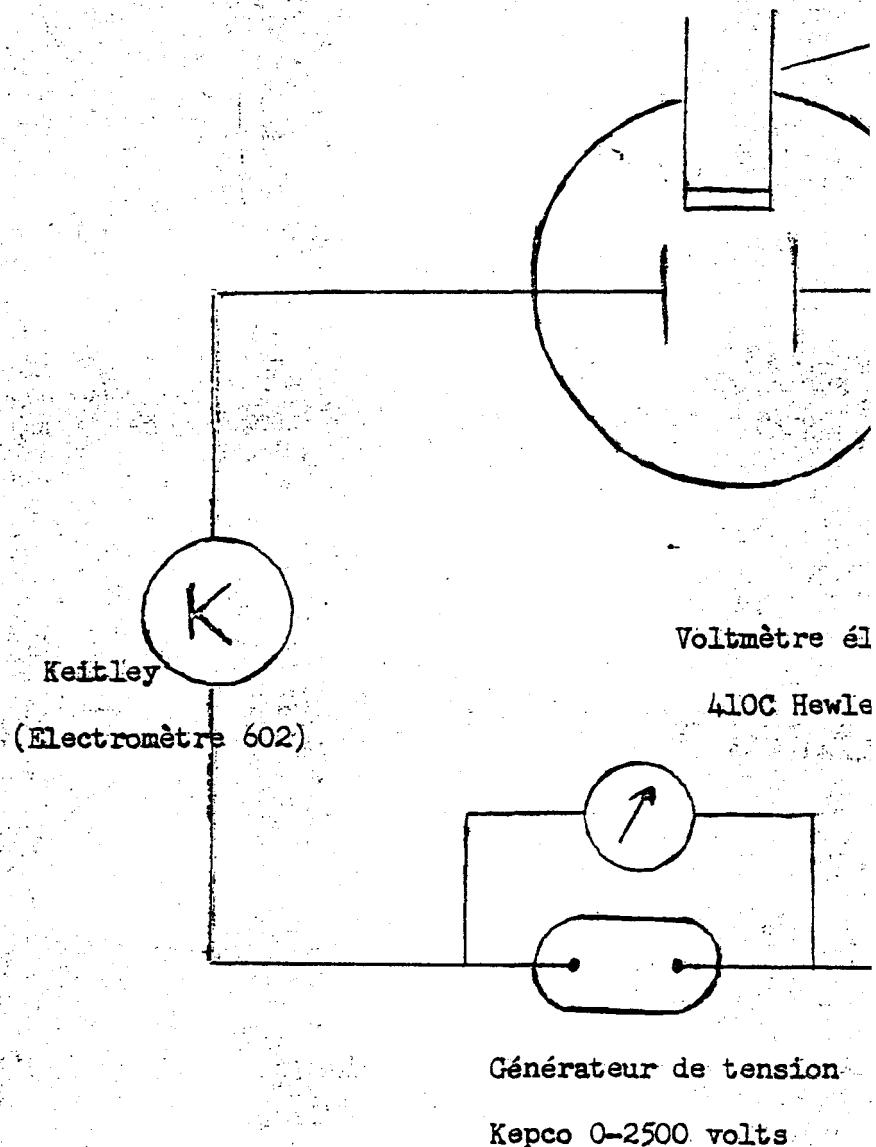
P: disque de pyrex

J: joint standard de type 34/35

volume dans la 1<sup>ère</sup> cellule: 354cc

... 2ème ...

Figure 3. Montage électrique pour la courants de saturation.



## 2<sup>e</sup> Partie: Résultats expérimentaux

### 2.1. Lampe au xénon

Les résultats des expériences faites avec la lampe au xénon comme source de rayonnement sont indiqués au tableau-2 et au tableau-3.

D'après le tableau 2, on peut voir que les rendements quantiques ( $\Phi$ ) obtenus pour le trans-butène-2 formé sont très faibles, et que ceux-ci varient très peu lorsque la pression d'hexafluorure de soufre passe de 0.1 à 1.0 Torr.

Le tableau 3, par contre, montre les résultats des expériences faites en présence de méthane. On constate qu'en présence de méthane, l'isomérisation n'a pas lieu.

Les expériences faites en présence d'argon (tableau 3) ne montrent aucun effet, pour des pressions différentes, sur le rendement de l'isomérisation.

D'autres additifs, comme ceux employés avec la lampe au krypton, n'ont pas été utilisés puisque, en particulier, les intercepteurs d'ions positifs, ou d'électrons auraient un effet négligeable avec la lampe au xénon, étant donné la faible intensité de la raie ionisante à 9.56 ev.

TABLEAU - 2 -

Photolyse à 146.96 nm

du système: cis-butène-2: additifs

(1.0: x Torr)

Additifs	x Torr	T. irrdn (min.)	$\Phi$ (trans-Butène-2)
—	—	5	0.11 $\pm$ .01
H <sub>2</sub> :	144.2		
O <sub>2</sub> :	0.1	5	0.07 $\pm$ .01
NH <sub>3</sub> :	0.1		
SF <sub>6</sub> :	0.1	5	0.86 $\pm$ .10
SF <sub>6</sub> :	0.1	5	1.18 $\pm$ .10
SF <sub>6</sub> :	1.0	5	0.93 $\pm$ .10

Intensité:  $\approx 8 \times 10^{14}$  photons/sec., calculée par rapport au rendement quantique de l'acétylène, 0.25<sup>1</sup>.

TABLEAU - 3 -

Photolyse à 146.96 nm

du système: cis-butène-2: additifs  
(x: y Torr)

cis-Butène-2 (x Torr)	Additifs:	y Torr	Intensité (photons/sec.)	$\Phi$ (trans-Butène-2)
1.0	$\text{CH}_4$ : $\text{SF}_6$ :	66.67 0.1 } —	—	(b) 0.08 $\pm$ .01
1.0	$\text{CH}_4$ :	66.67	—	(b) 0.062 $\pm$ .01
5.0	—	—	—	(b) 0.10 $\pm$ .01
1.0	Ar :	100.	—	—
	$\text{SF}_6$ :	0.1 } —	$12.0 \times 10^{14}$	(a) 0.29 $\pm$ .01
1.0	Ar :	50.	—	—
	$\text{SF}_6$ :	0.1 } —	$13.8 \times 10^{14}$	(a) 0.24 $\pm$ .01
1.0	Ar :	15.	—	—
	$\text{SF}_6$ :	0.1 } —	$13.2 \times 10^{14}$	(a) 0.33 $\pm$ .01

Temps d'irradiation: 5 min.

L'intensité et les rendements quantiques sont calculés par rapport au rendement quantique en acétylène, 0.25<sup>1</sup>; toutefois, pour les expériences avec le méthane, on se réfère au rendement quantique en butadiène-1,3(0.41)<sup>1</sup>.

- a: Le bilan des produits d'origine radicalaire laisse supposer que le mélange contient des traces d'oxygène.
- b: Il est difficile de mesurer la vitesse de dose étant donné la présence importante de méthane; néanmoins, elle est de l'ordre de celle indiquée pour autres mélanges.

## 2.2. Lampe au krypton

2.2.1. Dans un premier système, on peut voir d'abord l'effet de l'oxygène, et de l'hexafluorure de soufre sur l'isomérisation du cis-butène-2.

Dans ce système,

cis-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-2: O<sub>2</sub> (2.0: 0.1 Torr)

le rendement quantique obtenu en trans-butène-2 formé est de 5.08.

Quant au système,

cis-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-2: SF<sub>6</sub> (2.0: 0.06 Torr)

On obtient un  $\Phi$  (trans-butène-2) de 521.

Si on étudie maintenant le système:

cis-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-2: SF<sub>6</sub>: O<sub>2</sub> (2.00: 0.07: x Torr)

on peut constater par le tableau 4 et par la figure 4 qu'en augmentant la pression d'oxygène, on diminue le rendement quantique de trans-butène-2. On remarquera aussi, sur cette même figure, que l'intensité de l'irradiation semble jouer un certain rôle.

TABLEAU - 4 -

Photolyse à 123.6 nm

du système: cis-butène-2: SF<sub>6</sub>: O<sub>2</sub>

(2.0: x: y Torr)

SF <sub>6</sub> (x Torr)	O <sub>2</sub> (y Torr)	Φ(trans-Butène-2)
0.07	—	1) 442.5 (D) 2) 600.0 (D)
0.06	0.03	392.5 (B)
0.07	0.07	301 (D) 234 (B)
0.07	0.10	267.3 (A)
0.07	0.20	309.9 (C)
0.07	0.40	241.8 (E)
0.06	0.60	198.0 (E)

- (A) Expérience faite le 12/02/74  
 (B) Expérience faite le 28/02/74  
 (C) Expérience faite le 01/03/74  
 (D) Expérience faite le 04/03/74  
 (E) Expérience faite le 05/03/74

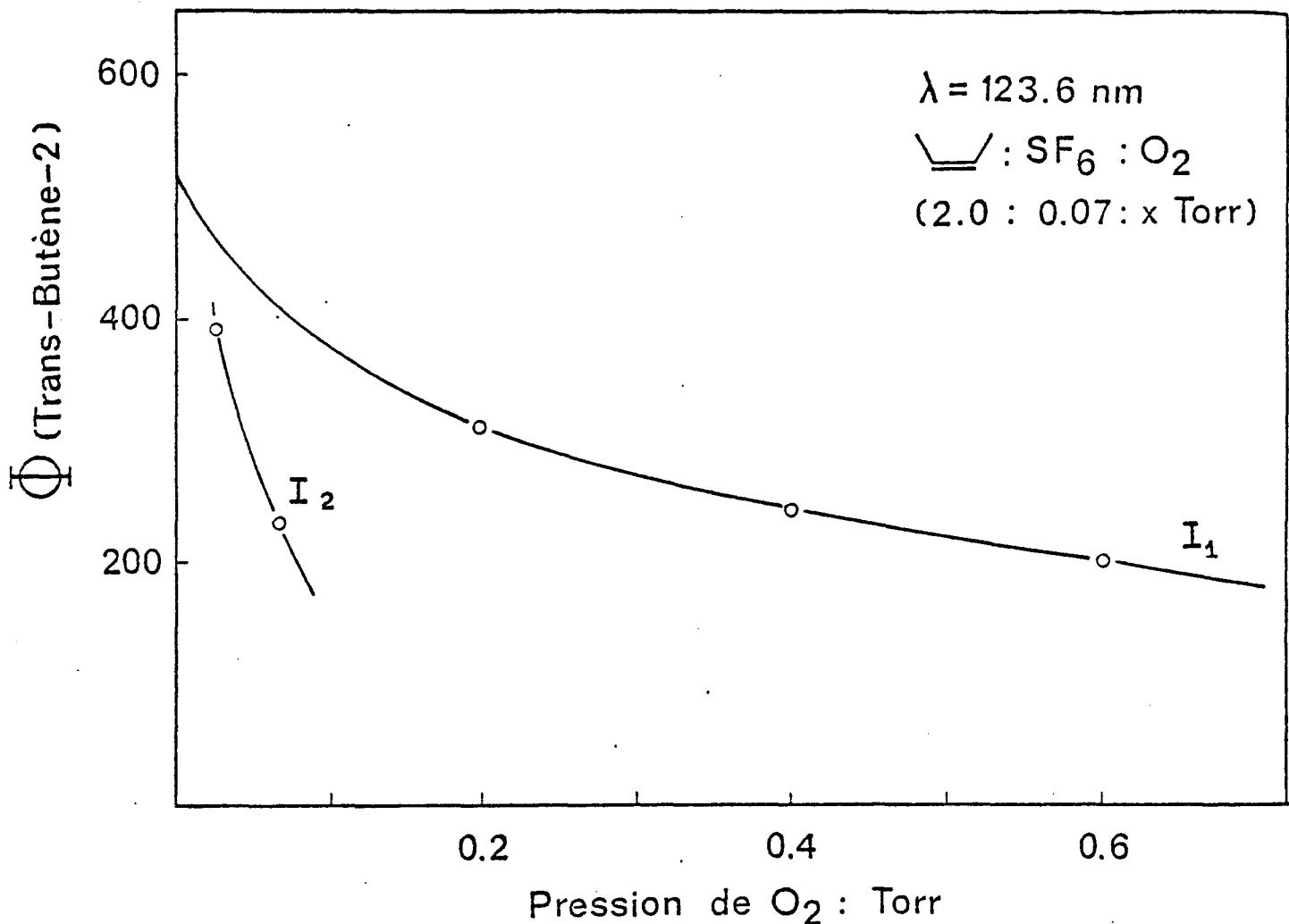


Figure 4. Influence de l'oxygène sur le rendement quantique en trans-butène-2.

$I_1$  et  $I_2$ : intensité différente de la lampe.

2.2.2. Dans les systèmes suivants, nous voyons maintenant de quelle manière le tétrachlorure de carbone influence le rendement quantique de l'isomérisation.

cis-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-2: CCl<sub>4</sub> (2.0: 0.06 Torr)

$\Phi$ (trans-butène): 0.213

cis-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-2: CCl<sub>4</sub>: O<sub>2</sub> (2.0: 0.06: 0.1 Torr)

$\Phi$ (trans-butène-2): 3.40

cis-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-2: SF<sub>6</sub>: CCl<sub>4</sub> (2.0: 0.07: 0.07 Torr)

$\Phi$ (trans-butène-2): 23.6

Prenons maintenant le système plus complexe:

cis-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-2: SF<sub>6</sub>: O<sub>2</sub>: CCl<sub>4</sub> (2.0: 0.07: 0.1: x Torr)

Les résultats de ces expériences apparaissent dans le tableau 5 et la figure 5, lesquels indiquent clairement une décroissance rapide du  $\Phi$ (trans-butène-2), tendant vers zéro lorsque la quantité de tétrachlorure de carbone ajoutée est de l'ordre de 0.5 Torr. On peut remarquer aussi que l'effet du tétrachlorure de carbone semble montrer une décroissance plus rapide que l'oxygène sur le  $\Phi$ (trans-butène-2), (voir figure 4).

TABLEAU - 5 -

Photolyse à 123.6 nm

du système: cis-butène-2: oxygène: SF<sub>6</sub>: CCl<sub>4</sub>  
 (2.0: 0.10: x: y Torr)

SF <sub>6</sub> (x Torr)	CCl <sub>4</sub> (y Torr)	$\Phi$ (trans-Butène-2)
0.06	0.00	267.3
0.00	0.05	3.40
0.07	0.01	147.
0.088	0.04	105.5
0.07	0.05	92.4
0.07	0.062	85.5
0.07	0.075	65.03
0.07	0.13	49.8
0.08	0.20	49.8
0.07	0.50	14.55

$I = 8.0 \pm 0.8 \times 10^{11}$  photons/sec.

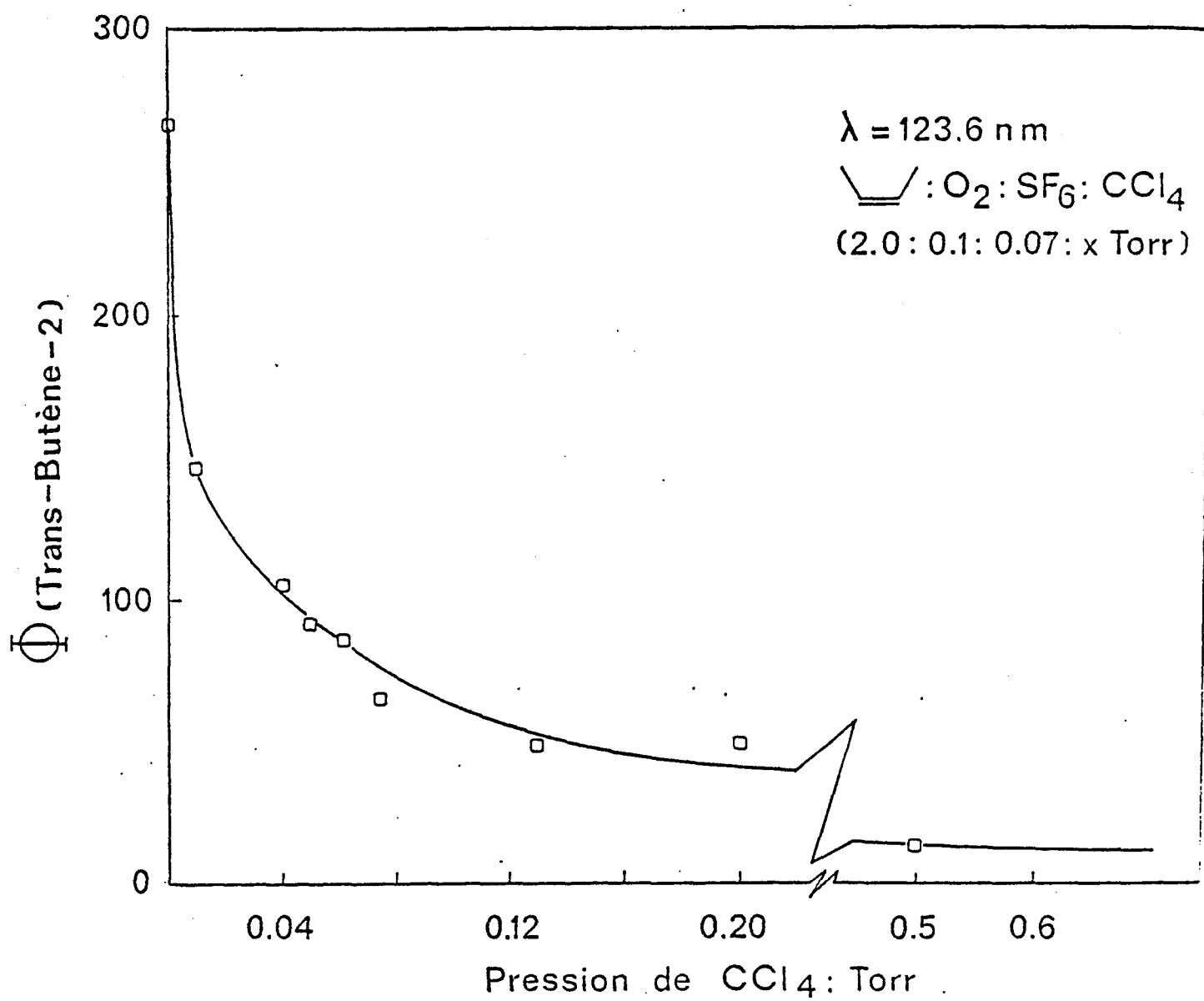


Figure 5. Influence du tétrachlorure de carbone sur le rendement quantique en trans-butène-2.

## 2.2.3.

Effet d'autres additifs

En considérant les systèmes suivants:

1<sup>er</sup> système:

cis-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-2: SF<sub>6</sub>: O<sub>2</sub>: N<sub>2</sub>O (2.0: 0.06: 0.10: 0.06 Torr)

2<sup>er</sup> système:

cis-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-2: SF<sub>6</sub>: O<sub>2</sub>: NH<sub>3</sub> (2.0: 0.06: 0.10: 0.06 Torr)

on constate que l'oxyde nitreux et l'ammoniac n'ont pas une influence très marquée sur le rendement de l'isomérisation, celui-ci demeurant sensiblement dans le même ordre de grandeur en l'absence ou en présence de ces intercepteurs ioniques (Tableau 6.)

Quant aux  $\overline{\text{O}}$ (trans-butène-2) obtenus avec des additifs tels monométhyl-amine, diméthyl-amine, pentadiène-1,3, ils sont consignés dans le tableau 6. Comme on peut le remarquer, ces additifs, sauf le monométhyl-amine, annulent l'isomérisation cis-trans et ce, selon des pressions relativement faibles de ces additifs.

TABLEAU - 6 -

Photolyse à 123.6 nm

du système: cis-2-butène-2: oxygène:  $SF_6$ : additifs  
 (2.0: 0.1: x: y Torr)

$SF_6$ (x Torr)	Additifs (y Torr)	$\Phi$ (trans-Butène-2) <sup>a</sup>
0.07	—	267.3
0.07	$CH_3NH_2$ : 0.07	84.4
0.08	$(CH_3)_2NH$ : 0.10	1.49
0.07	$(CH_3)_3N$ : 0.07	1.33
0.07	$C_5H_8-1,3$ : 0.03	0.545
0.06	$NH_3$ : 0.06	321.3
0.06	$N_2O$ : 0.06	229.0

a:  $\Delta\Phi/\Phi \approx 10\%$ ; les effets rapportés ici sont similaires à ceux rapportés par Niedzielski et collaborateurs en radiochimie<sup>4</sup>.

#### 2.2.4. Effet de la dose accumulée

On peut voir les résultats de ces expériences à la figure 6. On remarque que le rapport trans-butène-2/cis-butène-2 croît linéairement lorsque le temps d'irradiation augmente. Ceci implique que le pourcentage de conversion croît linéairement en fonction du temps d'irradiation.

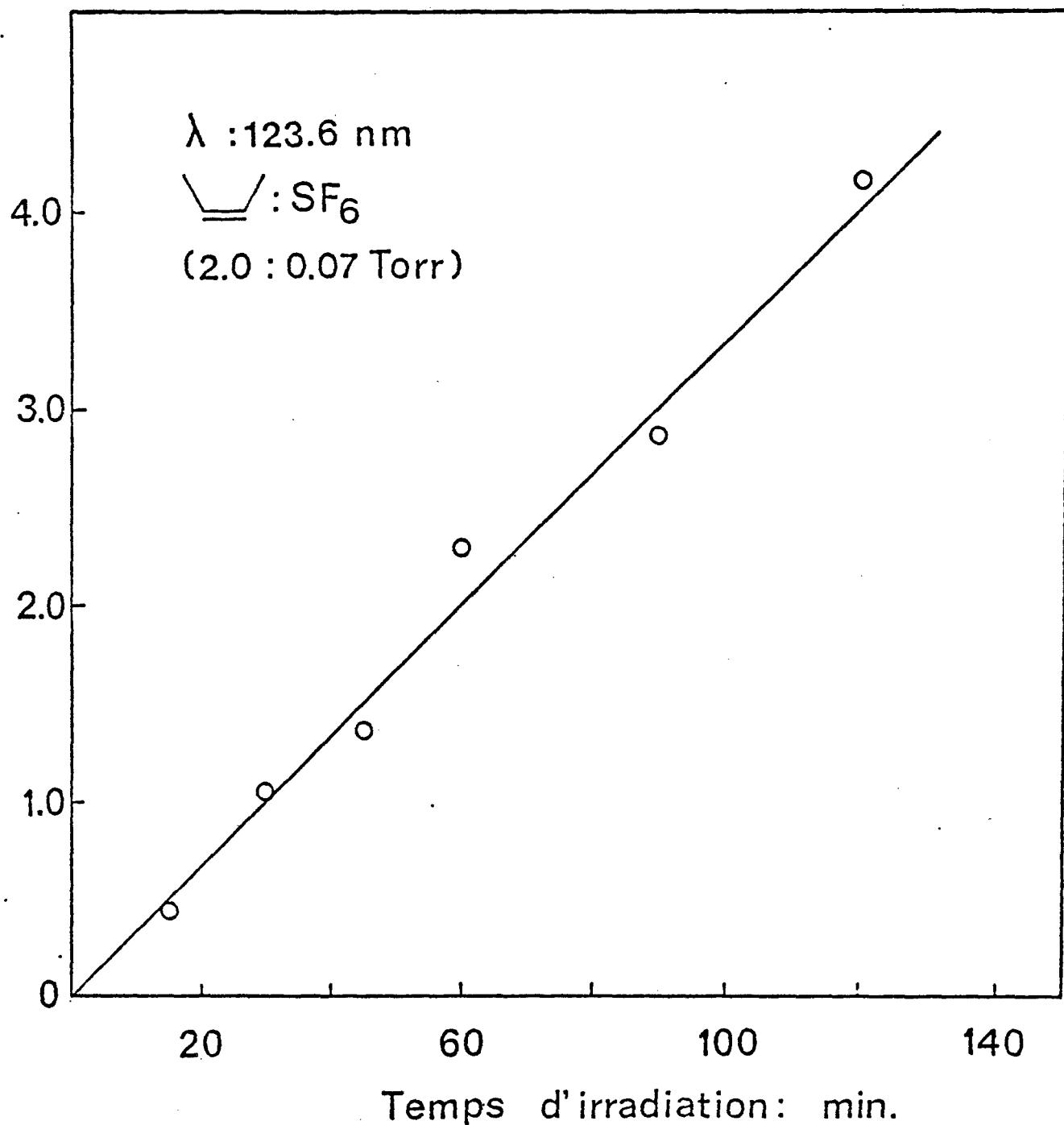


Figure 6. Influence de la dose accumulée sur le rapport trans/cis-butène-2.

### 2.2.5. Effet de l'intensité:

La figure 7 montre bien les résultats de ces expériences.

Comme on peut le constater par cette figure, on remarque que le nombre de photons par seconde diminue lorsque la distance fenêtre-antenne augmente. On observe également le même phénomène en mesurant le courant d'ionisation. Ceci implique donc que, plus la distance entre la fenêtre de la lampe et l'antenne micro-onde est grande, plus il y a d'autoabsorption dans la lampe. Le nombre de photons par seconde, de même que le courant d'ionisation mesuré dans le ballon-réacteur, sont donc diminués dû au fait de l'autoabsorption des photons dans la lampe.

Quant au rendement quantique en trans-butène-2, on observe une augmentation de ce dernier lorsque la distance fenêtre-antenne croît. En fait, comme on peut le remarquer, les courbes tracées pour le rendement quantique et pour le nombre de photons par seconde ont une allure complètement opposée. En effet, plus le nombre de photons par seconde est faible, plus le rendement quantique en trans-butène-2 est élevé. Il y a donc un effet contraire dû à la distance fenêtre-antenne, sur le rendement quantique en trans-butène-2 et le nombre de photons par seconde.

Il est donc important de garder les mêmes conditions expérimentales puisque l'intensité de la lampe joue un rôle très important en ce qui concerne le rendement quantique de l'isomérisation. Cet effet est remarqué à la figure 4 lorsque, pour des intensités différentes, on obtient des courbes différentes pour le rendement quantique en trans-butène-2.

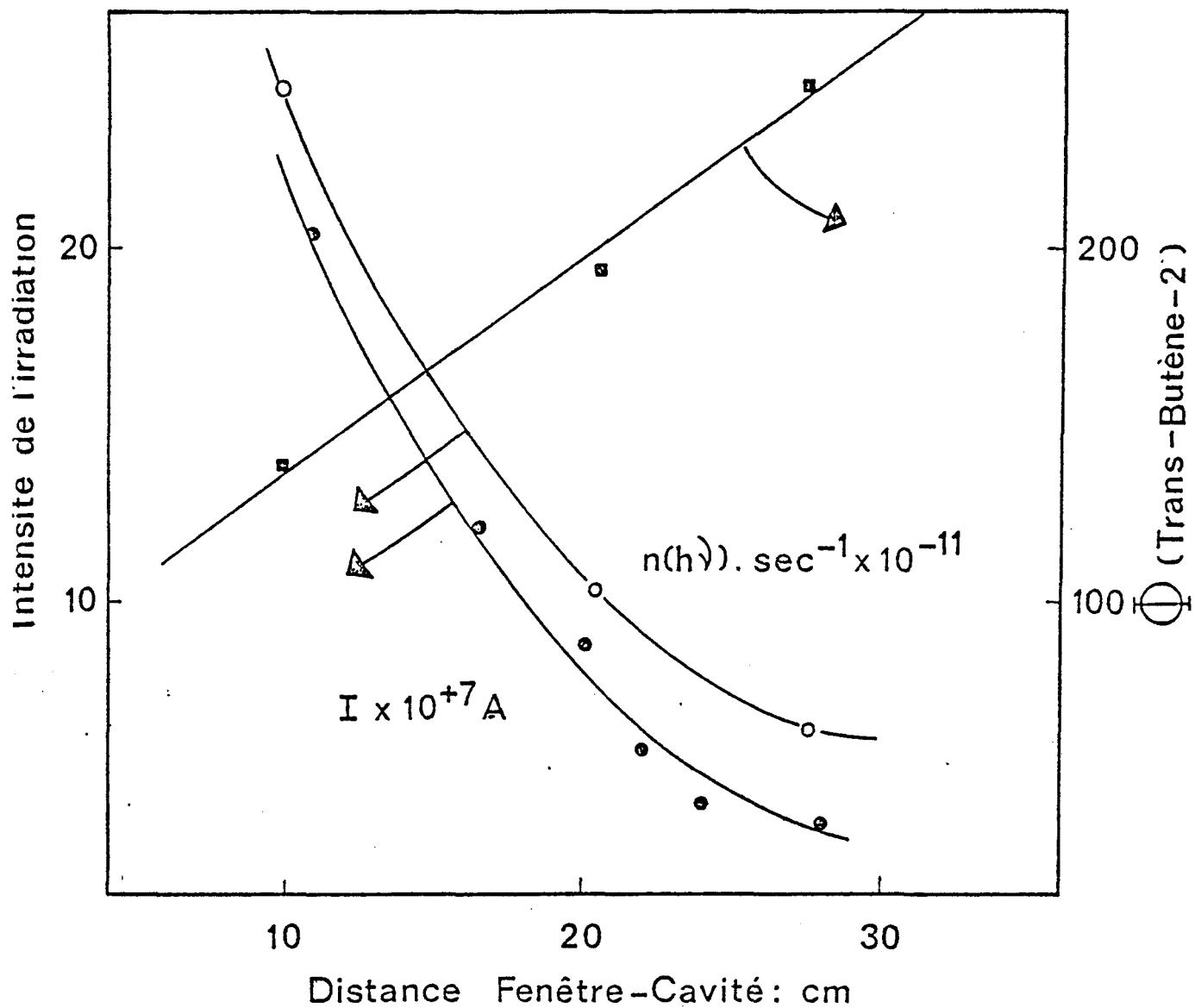


Figure 7. Influence de la distance fenêtre-cavité sur l'intensité de l'irradiation et sur le rendement quantique du trans-butène-2 formé.

○ : nombre de photons/seconde

● : courant d'ionisation (A)

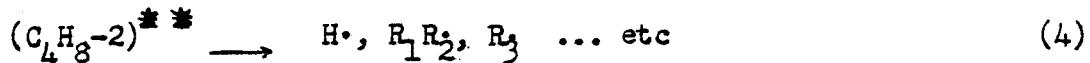
■ :  $\Phi$  (trans-butène-2)

### 3<sup>e</sup> Partie: Interprétation des résultats

#### 3.1 Lampe au xénon:

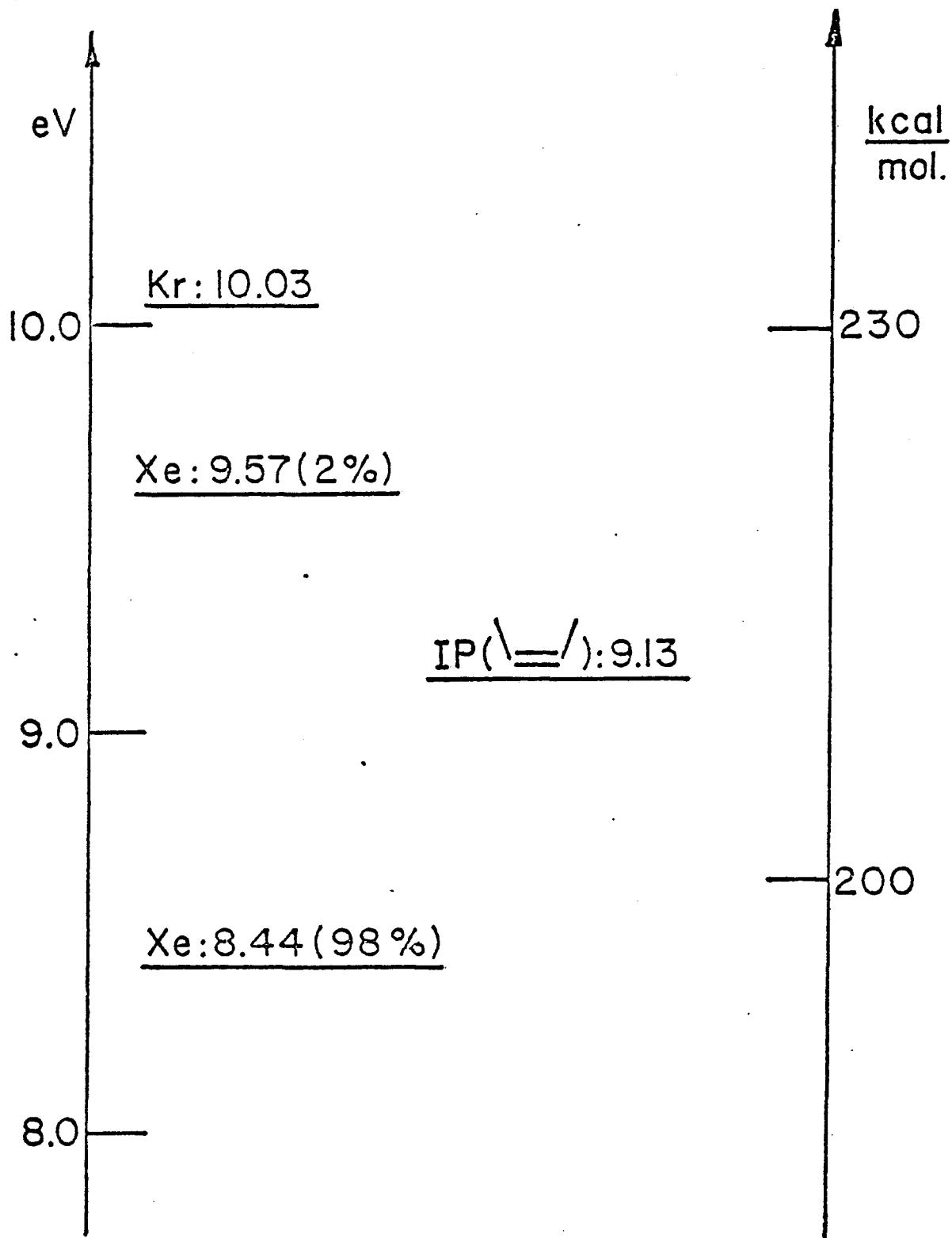
Comme on l'a vu au tableau 1, les photolyses à 146.96 nm du cis-butène-2 en présence d'hexafluorure de soufre donnent un rendement quantique très faible en trans-butène-2 formé.

Le potentiel d'ionisation du cis-butène-2 étant de 9.13 ev<sup>11</sup> et les raies de résonance de la lampe au xénon se trouvant à 8.44 et 9.56 ev, nous avons donc essayé d'éliminer la raie émise à 9.56 ev, et ce pour éviter l'ionisation de la molécule de cis-butène-2, voir tableau 7. En empêchant l'émission de cette raie, on ne peut plus attribuer les processus observés à des processus ioniques. Ainsi, la réaction envisagée est alors la fragmentation de la molécule excitée en plusieurs radicaux stables, réaction proposée par Collin et Perrin<sup>1</sup> dans un système similaire.



Pour pouvoir observer ce processus, on a placé dans le ballon-réacteur une quantité suffisante de méthane, sachant que celui-ci吸orbe complètement la raie émise à 9.56 ev, mais qu'il est transparent à celle émise à 8.44 ev. En effet, le coefficient d'absorption du méthane devient égal à  $1 \text{ atm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  pour des énergies égales et/ou inférieures à 8.63 ev<sup>12</sup>. Les résultats de ces expériences sont tabulés au tableau 3, et ils montrent une absence d'isomérisation en présence de méthane.

Tableau-7. Energie émise par les lampes utilisées, munies des fenêtres mentionnées, ainsi que l'énergie du potentiel d'ionisation du cis-butène-2.



Cet effet peut s'expliquer de deux façons:

1/ le méthane absorbant la raie "ionisante", supprime les processus ioniques dans le réacteur. Si l'isomérisation demande une étape ionique, on comprend l'effet du méthane.

2/ l'isomérisation, si elle est amorcée à 8.44 ev, peut être inhibée par un effet de pression. Par collision, on peut s'attendre, en effet, à une désexcitation des espèces excitées. Si ces dernières sont nécessaires à l'isomérisation, on comprend aussi l'effet observé.

Des expériences ont été faites aussi en présence d'argon pour voir s'il pouvait y avoir un effet de l'atome d'hydrogène excité sur le mécanisme d'isomérisation. En effet, les résultats obtenus en présence de méthane, ne prouvent pas entièrement qu'il s'agit d'un processus ionique qui amorce l'isomérisation, puisque l'énergie disponible suffisante pour exciter l'atome d'hydrogène peut être pris en considération. En effet, à 8.44 ev, s'il n'y a pas suffisamment d'énergie cinétique disponible pour obtenir des atomes d'hydrogène excités, il se peut qu'à 9.56 ev l'énergie cinétique disponible soit suffisante pour exciter les atomes d'hydrogène et promouvoir l'isomérisation.



En effet, l'énergie d'activation de la réaction (7) est de l'ordre de 30 kcal. mole<sup>-1</sup><sup>25</sup> et il est peu probable de trouver des atomes d'hydrogène

cinétiquement excités avec une telle énergie, bien que cela ne soit pas impossible. Il est impossible de trouver des atomes d'hydrogène électroniquement excités. Le rôle de l'argon, dans ce processus, est alors de ralentir par collision les atomes d'hydrogène excités:



Ainsi, en présence de quantité appréciable d'argon, la réaction (8) se produit avec une fréquence très grande, et les atomes d'hydrogène ne peuvent plus avoir suffisamment d'énergie cinétique pour favoriser la réaction (7); les atomes d'hydrogène ne peuvent donc plus promouvoir l'isomérisation.

Toutefois, si l'on regarde les résultats obtenus en présence d'argon, tableau 3, on remarque que la quantité d'argon mise en présence semble n'avoir aucun effet sur le rendement quantique en trans-butène-2 formé, et ce, en tenant compte de l'effet d'intensité. Donc d'après ces résultats, il ne semble pas que le mécanisme d'isomérisation soit amorcé par un atome d'hydrogène excité. Il faut donc voir maintenant l'effet ionique sur le mécanisme d'isomérisation.

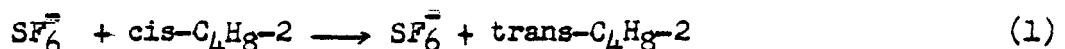
### 3.2 Lampe au krypton

Pour voir l'effet ionique sur le mécanisme d'isomérisation, on utilise une lampe au krypton munie d'une fenêtre en fluorure de calcium, laquelle émet à 10.03 ev, une énergie supérieure au potentiel d'ionisation du cis-butène-2, tableau 7. Avec cette lampe, dont l'énergie est suffisante pour ioniser la molécule du cis-butène-2, on voit tout de suite que le rendement quantique de l'isomérisation est beaucoup plus élevé qu'avec la lampe au xénon:  $\Phi$ (trans-butène-2) de l'ordre de 200 en présence d'oxygène, et de l'ordre de 500 en absence d'oxygène.

Il y a donc un effet très net de l'hexafluorure de soufre sur l'isomérisation du cis-butène-2 lorsque la source de rayonnement émet à une longueur d'onde plus grande que le potentiel d'ionisation de ce dernier. Nous allons essayer maintenant de savoir de quelle façon, par quel genre de mécanisme, l'hexafluorure de soufre peut influencer le rendement quantique de l'isomérisation.

#### 3.2.1. Réaction de transfert de charge

La première réaction envisagée, proposée par Hummel, est la suivante:



L'ion  $SF_6^-$  est en effet formé presqu'immédiatement dans ce système, puisqu'il est bien connu que l'attachement électronique à l'hexafluorure de soufre se produit avec une grande probabilité lorsque les électrons sont thermiques<sup>13</sup>.

Donc, si la formation de trans-butène-2 se produit par la réaction (1), et si on utilise de bons intercepteurs ioniques qui, soit entrent en compétition avec la réaction de formation des ions  $SF_6^-$ ,



ou soit, interceptent<sup>14</sup> les ions  $SF_6^-$ ,



il est possible alors de diminuer le rendement quantique de l'isomérisation puisque, de cette façon, en étant certain que l'intercepteur d'électrons utilisé n'isomérise pas le cis-butène-2, les réactions proposées (9), (10) et/ou (11) peuvent entrer en compétition avec la réaction (1).

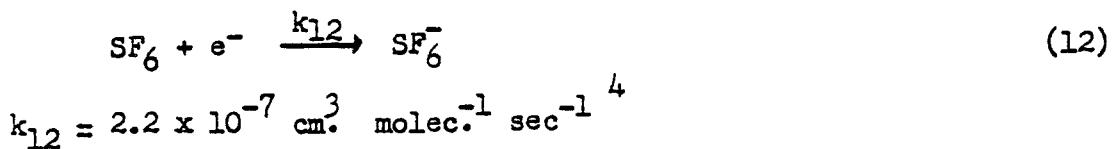
On a d'abord utilisé l'oxyde nitreux, très bon intercepteur d'électrons mais dont l'affinité électronique est plus faible que celle de l'hexafluorure de soufre<sup>14</sup>. L'effet de l'oxyde nitreux sur l'isomérisation, tableau 6, est presque nul, c'est-à-dire que le rendement quantique en trans-butène-2 obtenu est presque le même qu'avec seulement l'hexafluorure de soufre. Comme le transfert de charge entre  $SF_6^-$  et  $N_2O$  ne semblerait pas se produire dans ce système<sup>15</sup>, et que même l'effet de collision ne semble pas beaucoup influencer le rendement quantique, il est intéressant maintenant d'utiliser une espèce dont l'affinité électronique est plus grande que celle de l'hexafluorure de soufre.

En prenant connaissance du tableau suivant, lequel donne les affinités électroniques<sup>16</sup> des intercepteurs ajoutés au système, on voit que le tétrachlorure de carbone est un très bon exemple.

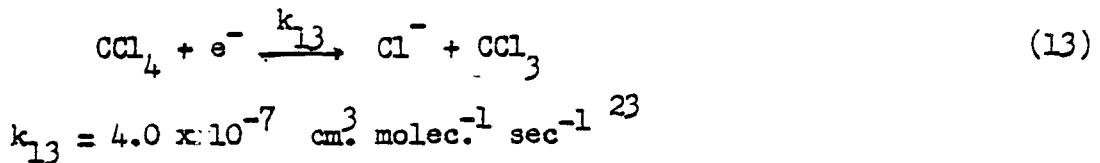
COMPOSE	Affinités électroniques (kcal mol <sup>-1</sup> )
SF <sub>6</sub>	34
CCl <sub>4</sub>	49
N <sub>2</sub> O	34

### 3.2.2. Réactions SF<sub>6</sub>-CCl<sub>4</sub>:

L'attachement électronique à l'hexafluorure de soufre,



de même que celui au tétrachlorure de carbone,



sont les réactions électroniques les plus probables de se produire dans le système cis-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-2: SF<sub>6</sub>: CCl<sub>4</sub>: O<sub>2</sub><sup>13</sup>.

L'augmentation de la quantité de tétrachlorure de carbone dans ce système montre une diminution du rendement quantique en trans-butène-2, figure 5. L'effet du tétrachlorure de carbone est donc similaire à celui escompté sur la nature électronique.

Henis et Mabie dans un de leurs travaux<sup>17</sup>, ont déjà observé l'effet du tétrachlorure de carbone sur l'ion SF<sub>6</sub><sup>-</sup> dans des expériences de résonance cyclotronique ionique (RCI), en faisant certaines expériences pour lesquelles un ion négatif est mesuré continuellement, SF<sub>6</sub><sup>-</sup>, tandis qu'une petite quantité d'un second gaz, CCl<sub>4</sub>, est ajouté dans le réservoir; le changement dans l'intensité de l'ion mesuré est enregistré et on garde la pression totale du mélange dans le spectromètre RCI, sous 1.5 x 10<sup>-6</sup> Torr dans chaque cas. En faisant ce genre d'expériences,

Henis et Mabie ont remarqué une influence frappante du tétrachlorure de carbone sur l'ion  $SF_6^-$ , voir le tableau ci-dessous:

ion observé	gaz ajouté 1%	changement sur l'ion observé	gaz ajouté 5%	changement sur l'ion observé
$SF_6^-$	$CCl_4$	-70%	$CCl_4$	-85%

De ce tableau, on peut voir que le fait d'ajouter du tétrachlorure de carbone à un système contenant des ions  $SF_6^-$ , diminue beaucoup le rendement de ces ions. Ceci nous fait donc supposer que la réaction suivante est une réaction probable dans le système décrit par Mabie:



En fait, puisque la quantité de tétrachlorure de carbone ajouté diminue rapidement le rendement quantique en trans-butène-2, voir figure 5, les résultats de nos expériences peuvent d'abord s'expliquer de la façon suivante: il y a compétition entre les réactions (12) et (13), et en plus, la réaction (14) observée par Mabie, est une réaction très efficace quant à l'interception des ions  $SF_6^-$  par  $CCl_4$ .

En négligeant tout autre effet que celui de la capture électronique et en

admettant que  $\text{CCl}_4$  ne pertube pas la chaîne cinétique une fois celle-ci amorcée, on obtient la relation

$$\frac{k_{13}}{k_{12}} = \frac{[\text{SF}_6]}{[\text{CCl}_4]} \times \frac{\Phi_{\text{o}}(\text{trans}) - \Phi(\text{trans})}{\Phi_{\text{o}}(\text{trans})}$$

où  $\Phi_{\text{o}}$  et  $\Phi$  représentent les rendements quantiques en absence et en présence de  $\text{CCl}_4$  respectivement. On trouve, pour ce rapport, un résultat de l'ordre de celui déjà mentionné:  $2.25 \pm 0.3$ . Ceci amène donc la réflexion que la réaction (14) n'est pas nécessaire pour expliquer les résultats observés.

Les résultats expérimentaux obtenus constituent donc la preuve que l'ion  $\text{SF}_6^-$  joue un rôle important dans le mécanisme d'isomérisation, puisqu'en l'absence du tétrachlorure de carbone, c'est le seul produit susceptible de se former. En effet, la présence très probable de l'ion  $\text{SF}_6^-$  influence directement le mécanisme d'isomérisation, puisque en présence de tétrachlorure de carbone, le rendement de l'isomérisation est diminué, pour être presque annulé.

### 3.2.3. L'effet de l'oxygène

Comme on l'a vu au tableau 4, la quantité d'oxygène ajoutée à notre système (*cis*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-2: SF<sub>6</sub>) joue un rôle important en ce qui a trait au rendement quantique de l'isomérisation. Puisque la quantité toujours plus grande d'oxygène diminue constamment le rendement quantique en *trans*-butène-2 formé et sachant que l'oxygène est un excellent intercepteur de radicaux thermiques<sup>2</sup>, il faudrait donc qu'il y ait dans ce système, pour expliquer l'isomérisation, une ou plusieurs espèces radicalaires qui puissent être influencées par l'oxygène.

Des expériences faites aussi avec le pentadiène-1,3 annulent complètement l'isomérisation, tableau 6. Cet effet du pentadiène-1,3 semble être le même que lors des expériences faites sur l'isomérisation du *cis*-butène-2 catalysé par l'hydrogène sulfuré<sup>2</sup>; en effet lors de ces expériences, le pentadiène-1,3 annule complètement le rendement quantique en *trans*-butène-2 formé, et ceci, en considérant le fait que les radicaux thyiles réagissent très rapidement avec les di-oléfines conjuguées.

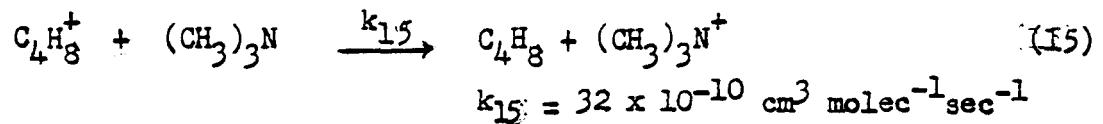
Ainsi, de par le caractère du pentadiène-1,3 de réagir rapidement avec les radicaux, radicaux thyiles dans les expériences d'isomérisation du *cis*-butène-2 en présence d'hydrogène sulfuré, il apparaît que la présence d'une espèce radicalaire joue un rôle important dans le mécanisme d'isomérisation. Les expériences de Niedzielski faites avec le butadiène-1,3, viennent mettre également en évidence le caractère de ce composé comme un bon intercepteur radicalaire<sup>4</sup>, puisque le butadiène-1,3 diminue le rendement quantique de l'isomérisation.

Il reste alors, puisque la présence d'espèce radicalaire est sûrement importante dans le mécanisme d'isomérisation, à essayer d'identifier cette ou ces espèces radicalaires.

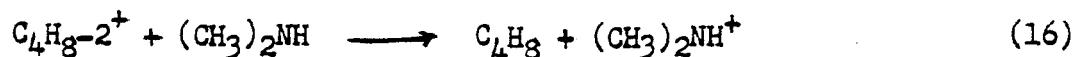
Le mécanisme qu'il faut déterminer est relativement complexe puisque l'on doit distinguer des périodes d'amorçage, de propagation et de rupture de chaîne. Chacune de ces périodes peut bien entendu être de nature différente.

#### 3.2.4. Effet des différents méthyl-amines et de l'ammoniac:

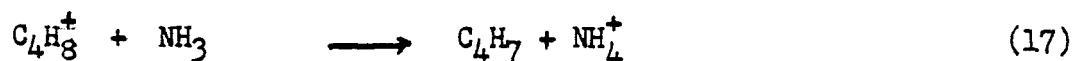
Comme on a pu le constater par le tableau 6, l'ammoniac n'affecte pas grandement le rendement de l'isomérisation, tandis que les méthyl-amines le diminuent, pour presque l'annuler. La réaction se produisant avec le triméthyl-amine et l'isobutène a déjà été étudiée par Auloos<sup>18</sup>,



de même que la réaction suivante<sup>19</sup>:



La réaction avec l'ammoniac, fut également observée par Auloos<sup>19</sup>:



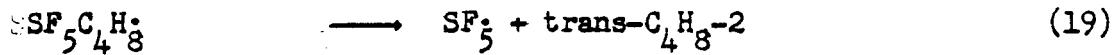
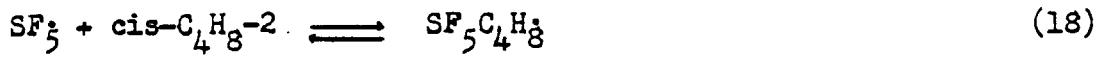
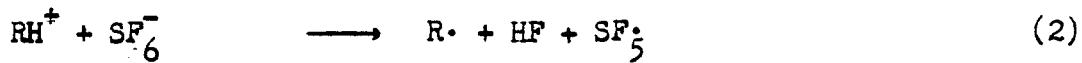
Tandis que dans la réaction (16), on observe un transfert de charge, réaction se produisant aussi avec le monométhyl-amine, on remarque que pour la réaction (17), il s'agit plutôt d'un transfert de proton, lequel est caractéristique à l'ammoniac<sup>19</sup>. L'ion azoté formé est donc différent dans ces deux cas. Puisque l'addition d'ammoniac n'empêche pas l'isomérisation, l'ion azoté formé n'empêche pas l'isomérisation. Toutefois avec les méthyl-amines, le mécanisme d'isomérisation est annulé. La disparition des ions butènes et leur remplacement par des ions  $R_1R_2R_3N^+$  ne semble pas permettre la formation de l'espèce responsable de l'isomérisation du cis-butène-2.

Donc les ions positifs sont aussi nécessaires dans le mécanisme de l'isomérisation: les réactions mettant en jeu l'ion  $NH_4^+$ , permettent la formation de porteurs de chaîne, tout comme les ions  $C_4H_8^+$ , alors que les ions de type  $R_2NH^+$  ne permettent pas la formation de ces porteurs de chaîne.

### 3.2.5. Mécanisme préconisé par Niedzielski

Avec toutes les considérations déjà mentionnées, il s'agit maintenant d'essayer de mettre en évidence un mécanisme qui tiendrait compte de tous les points mentionnés.

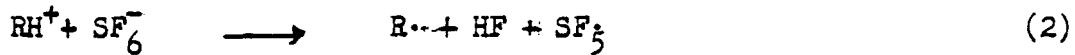
Niedzielski et Gawłowski ont déjà préconisé le mécanisme suivant<sup>4</sup>:



dans ce mécanisme, la réaction (2) a déjà été mise en évidence par Cramer et Ingen<sup>20</sup> dans une étude sur l'isomérisation cis-trans des pentènes-2 en solution, en faisant la photolyse des systèmes dans des cellules en Vicor avec une lampe au mercure "Hanovia" à basse pression.

Quant aux réactions (18) et (19), elles ont également déjà été mises en évidence par Tedder, Sidebottom et Walton<sup>21</sup> dans une étude photolytique sur l'addition du chloropentafluorure de soufre à l'éthylène. Cette étude a été faite dans une série d'expériences en phase gazeuse, lorsque la source de lumière est un arc au mercure de pression moyenne, Hanovia U.V.S. 220, et que le rayon lumineux est filtré à travers une solution 1% de sulphate de cuivre.

Le mécanisme préconisé par Niedzielski et Gawlowski semble donc à première vue, correspondre avec les données expérimentales obtenues dans notre système, c'est-à-dire qu'il semble que la réaction d'initiation dans notre système, se fasse bien à partir des mêmes composés que celle de Niedzielski.

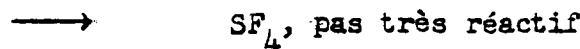
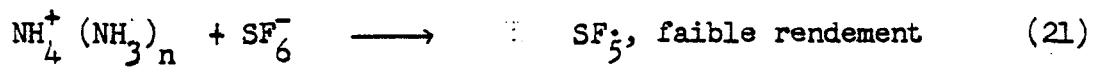
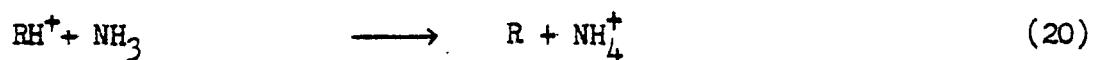


En effet les expériences faites avec le triméthyl-amine empêchent toute isomérisation. Or sachant que le triméthyl-amine est un très bon capteur d'ion

positif, le seul ion positif pouvant se former ici, est l'ion  $C_4H_8^+$ , et la réaction d'amorce possible entre  $C_4H_8^+$  et  $SF_6^-$ , permettrait alors la formation d'une espèce favorisant la propagation de la chaîne.

Il semblerait aussi d'après nos données, que le mécanisme d'isomérisation fasse intervenir un radical, peut-être  $SF_5^{\cdot}$  proposé par Niedzielski. En effet se référant aux expériences de Tedder<sup>21</sup>, Niedzielski approuve l'idée que l'isomérisation se produirait dans une chaîne cinétique faisant intervenir les réactions (18) et (19).

Toutefois, comme le montre le tableau 6, l'ammoniac n'a pas d'effet remarquable sur le rendement quantique de l'isomérisation en présence d'oxygène. Or, Herman et Gawlowski, dans une récente publication sur la radiolyse de l'éthane en phase gazeuse<sup>22</sup>, ont montré que la présence de l'ammoniac diminuait le rendement du radical  $SF_5^{\cdot}$  et ce, par les réactions suivantes:



avec les hydrocarbures

et les radicaux.<sup>22</sup>

Or, comme l'ammoniac n'influence pas le rendement quantique obtenu en trans-butène-2 dans notre système, il faut donc penser qu'il puisse s'agir d'un

radical autre que  $SF_5$ , car en conséquence, si l'assertion de Herman et Gawlowski est correcte, le radical  $SF_5$  n'est pas impliqué dans le processus d'isomérisation.

### 3.2.6 Dose accumulée

En traçant la courbe de la figure 6, on constate que la quantité de trans-butène-2 formé augmente linéairement avec le temps d'irradiation, ce qui indique que le produit qui amorce l'isomérisation serait formé directement par le rayonnement, c'est-à-dire que plus le temps d'irradiation est long, un plus grand nombre de fois la chaîne cinétique de la réaction se produira et plus il y a de trans-butène-2 formé. Ce résultat semble bien correspondre avec les réactions d'initiation du mécanisme d'isomérisation.

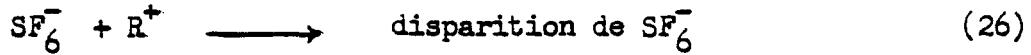
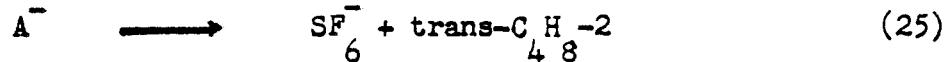
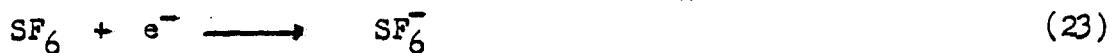


En fait, ce qu'on peut affirmer dans notre cas, c'est qu'il y a une espèce formée par le rayonnement, et celle-ci est responsable de l'initiation de l'isomérisation du cis-butène-2.

### 3.2.7 Effet de l'intensité

La courbe tracée à la figure 8, laquelle nous donne le rendement quantique en trans-butène-2 en fonction du nombre de photons/seconde, montre que

l'intensité, c'est-à-dire le nombre de photons par seconde, joue un rôle important en ce qui concerne le rendement quantique de trans-butène-2 formé. En effet, avec une lampe plus intense de l'ordre de  $10^{13}$  photons/seconde, le rendement quantique en trans-butène-2 diminue de presque 50%. Donc, les conditions d'irradiation, en particulier l'intensité de la lampe, sont très importantes pour pouvoir faire une bonne relation entre les résultats. Toutefois, on remarque à la figure 9, qu'en traçant la courbe du  $\Phi$ (trans-butène-2) vs  $1/\sqrt{I}$ , on obtient une droite. En fait, en faisant correspondre certaines relations, le mécanisme proposé par Hummel obéit à une telle loi:



En utilisant la loi de quasistationnarité des espèces réactives appliquée aux espèces  $R^+$ ,  $e^-$ ,  $SF_6^-$ ,  $A^-$ , on trouve que:

la vitesse de l'isomérisation =  $v_{25} = v(\text{trans})$

$$\frac{d [e^-]}{dt} = 0, \quad v_{22} = v_{23}$$

$$\frac{d [R^+]}{dt} = 0 = v_{22} - v_{26}$$

$$\frac{d [A^-]}{dt} = 0 = v_{24} - v_{25} - v_{-24}$$

$$v_{22} = I_+ = k_{26} [SF_6^-] [R^+]$$

où

$I_+$  = Intensité de la formation des ions positifs

et  $v_i$  = vitesse de la réaction (i)

En supposant que le temps de vie de l'espèce  $A^-$  est beaucoup plus court que le temps entre deux collisions réactives de la réaction (26), les concentrations  $[SF_6^-]$  et  $[R^+]$  sont égales. Donc

$$I_+ = k_{26} [SF_6^-]^2$$

$$\text{où } [SF_6^-] = \sqrt{\frac{I_+}{k_{26}}}$$

La vitesse de l'isomérisation,

$$v(\text{trans}) = v_{24} - v_{-24}$$

$$v(\text{trans}) = k_{24} [SF_6^-] [\text{cis}] - k_{-24} [A^-]$$

$$k_{24} [SF_6^-] [\text{cis}] = k_{25} [A^-] + k_{-24} [A^-]$$

$$[A^-] = \underline{k_{24} [SF_6^-] [\text{cis}]}$$

$$k_{25} + k_{-24}$$

$$v(\text{trans}) = k_{24} [SF_6^-] [\text{cis}] \left( 1 - \frac{k_{-24}}{k_{25} + k_{-24}} \right)$$

$$v(\text{trans}) = k_{24} [SF_6^-] [\text{cis}] \left( \frac{k_{25}}{k_{25} + k_{-24}} \right)$$

$$v(\text{trans}) = \frac{k_{24} k_{25}}{(k_{25} + k_{-24})} \sqrt{\frac{I_+}{k_{26}}} \quad [\text{cis}]$$

La longueur de chaîne,  $L$ , est alors telle que

$$L = \frac{v(\text{trans})}{\sqrt{I_+}} = \frac{k_{24} k_{25}}{(k_{25} + k_{-24})} \frac{1}{\sqrt{k_{26}}} \quad [\text{cis}]$$

ou encore,

$$L = \alpha \frac{[\text{cis}]}{\sqrt{I_+}}$$

avec  $\alpha = \frac{k_{24} k_{25}}{(k_{25} + k_{-24}) \sqrt{k_{26}}}$

Or la longueur de chaîne est nécessairement proportionnelle au rendement quantique. Donc

$$\Phi(\text{trans}) = \alpha' L = \alpha'' \frac{1}{\sqrt{I_+}}$$

où  $\alpha'$  et  $\alpha''$  sont des constantes de proportionnalité.

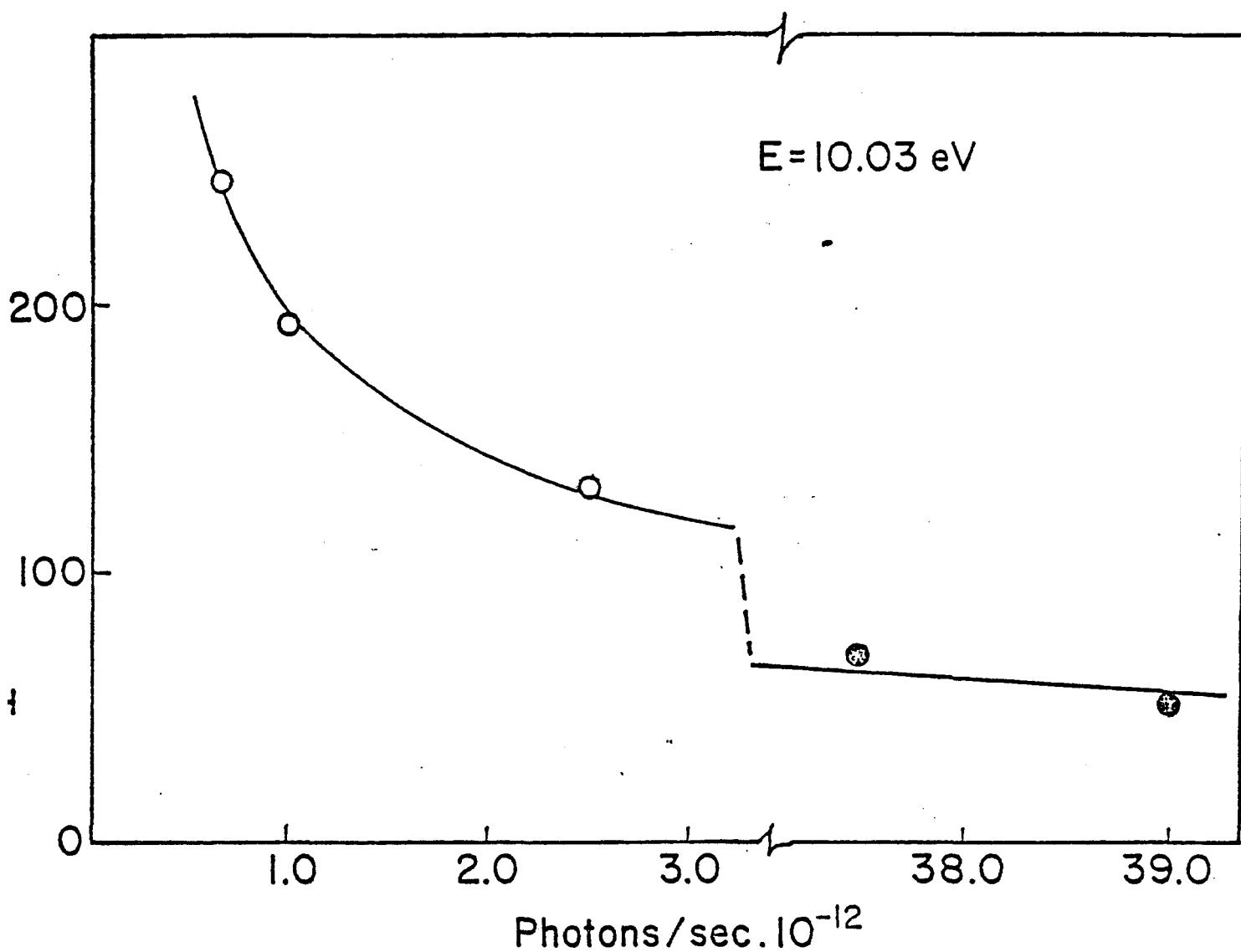


Figure 8. Influence du nombre de photons par seconde sur le rendement quantique en trans-butène-2.

O, ●; différence dans l'intensité de la lampe d'un facteur 10.

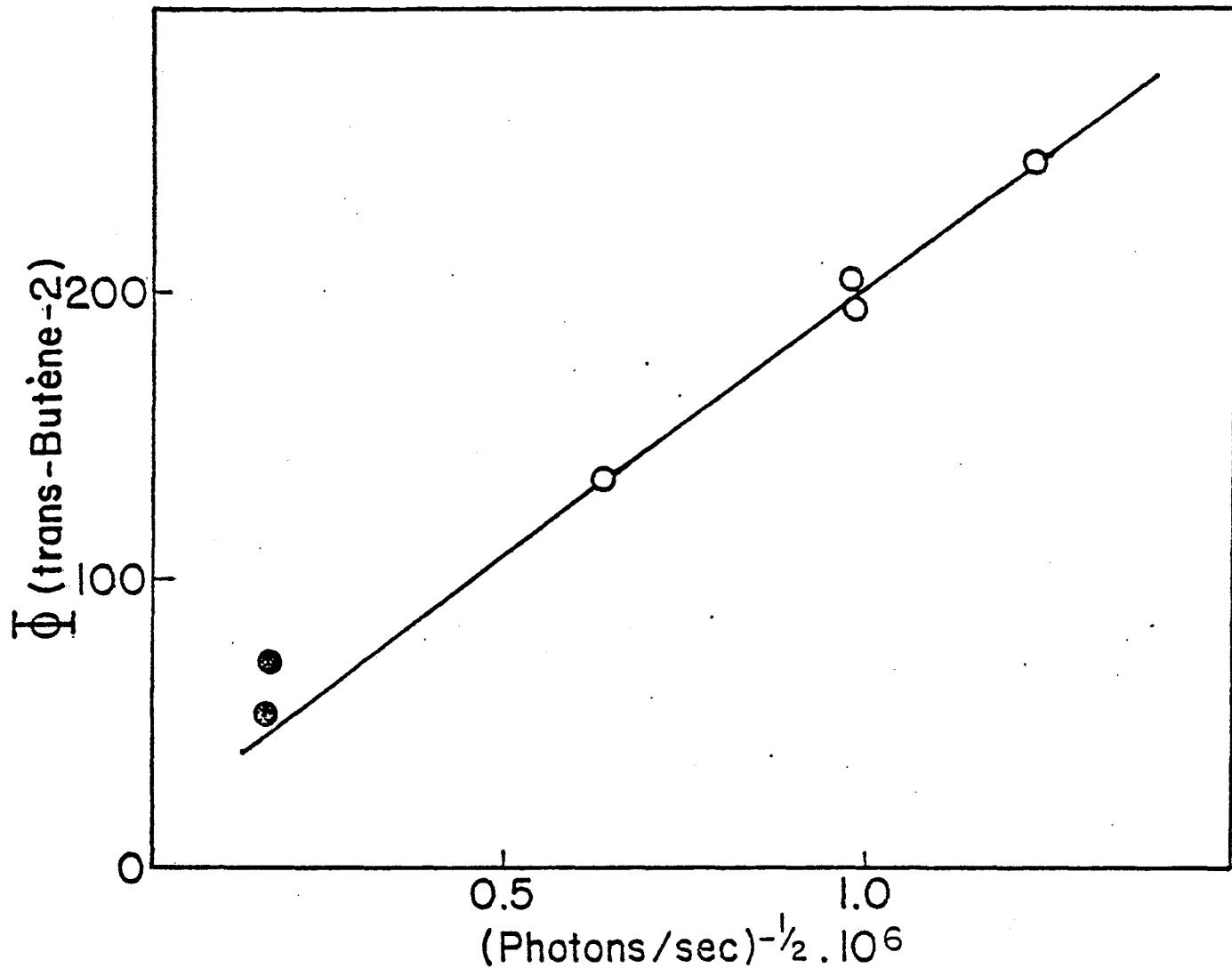
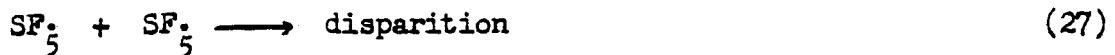


Figure 9. Influence de l'inverse de la racine carrée de l'intensité sur le rendement quantique du trans-butène-2.

○, ●: même signification qu'à la figure précédente.

On peut noter à la suite de ce mécanisme d'isomérisation du cis-butène-2 proposé par Hummel<sup>3</sup>, que celui-ci avait déjà observé lors de ses expériences, l'effet d'inhibition de l'oxygène sur le rendement en trans-butène-2, ce qui s'explique difficilement avec le mécanisme qu'il propose. Si on applique maintenant la loi de quasistationnarité aux espèces réactives du mécanisme proposé par Gawłowski, réactions (22), (23), (2), (18), (19) et la réaction de terminaison suivante,



on obtient une relation similaire:

$$L = \frac{k_{18} k_{19} [\text{cis}]}{\sqrt{I_+} \sqrt{2k_{27}} (k_{-18} + k_{19})} \propto \frac{1}{\sqrt{I_+}} \Phi(\text{trans-butène-2})$$

Ceci implique l'idée, qu'avec des mécanismes du genre de ceux proposés, on trouve la relation:

$$L \propto 1/\sqrt{I_+}$$

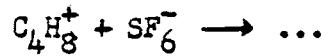
$$\text{ou, } \Phi(\text{trans}) \propto \frac{1}{\sqrt{I_+}}$$

Ces relations correspondent donc à la droite tracé à la figure 9. Par contre, elles ne donnent aucun résultat qui permette de préciser le mécanisme réactionnel, si ce n'est d'indiquer simplement que la chaîne cinétique est interrompue, réactions de terminaison, par une ou plusieurs espèces formées par le rayonnement.

CONCLUSION:

Bref, les résultats obtenus lors des photolyses à 146.96 nm avec la lampe au xénon montrent un faible rendement quantique pour le trans-butène-2 qui serait dû à l'émission secondaire de cette lampe à 9.56 ev, potentiel supérieur au potentiel d'ionisation du cis-butène-2. Par la suite, des photolyses à 123.6 nm du système cis-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-2:SF<sub>6</sub> ont été faites, et l'augmentation appréciable du rendement quantique en trans-butène-2 conduit à l'idée que le mécanisme réactionnel est amorcé par voie ionique.

Alors, en étudiant plusieurs types de réactions, telles le transfert de charge entre l'hexafluorure de soufre et le tétrachlorure de carbone, l'effet des méthyl-amines, de l'oxygène et du pentadiène-1,3 sur le rendement quantique de l'isomérisation, le mécanisme réactionnel qui se déduit des observations faites est un mécanisme en chaîne amorcé ioniquement, où certains ions positifs et négatifs sont nécessaires comme,



Les réactions de propagation sont du type proposé par Gawłowski et Niedzielski. Toutefois, d'après les résultats des expériences de Herman et Gawłowski<sup>22</sup>, il ne s'agit pas de l'espèce radicalaire SF<sub>5</sub><sup>+</sup>. Quant à l'étape de terminaison, on peut toujours supposer qu'il y a réaction entre les radicaux porteurs de chaîne, ou bien avec un autre radical.

Notre étude montre donc que le mécanisme d'isomérisation du cis-butène-2 sensible par l'hexafluorure de soufre comporte des espèces ioniques et des espèces radicalaires, mais il reste encore à identifier cette, ou ces espèces radicalaires qui dérivent probablement de l'hexafluorure de soufre.

BIBLIOGRAPHIE

1. G.J. Collin et  
P.M. Perrin  
Can. J. Chem., 50, 2823 (1972)
2. G.J. Collin et  
P.M. Perrin  
Can. J. Chem., 50, 2400 (1972)
3. R.W. Hummel  
Nature, 218, (1968)
4. J. Niedzielski et  
J.G. Gawlowski  
J. Phys. Chem., 77, 2853 (1973)  
et les références citées.
5. P. Auloos,  
L. Hellner,  
S-G. Lias,  
L.W. Siek  
J. Res. N.B.S., 76A, 115 (1972)
6. C. Vermeil  
Israel J. Chem., 8, 147 (1970)
7. G.J. Collin,  
P.M. Perrin et  
C.M. Gaucher  
Can. J. Chem., 50, 2391 (1972)
8. R. Gorden, Jr,  
R.E. Rebbert et  
P. Auloos  
NSRDS-NBS, tech. Note 496,  
(1969) et les références qui y  
sont citées.
9. H.A. Hively et  
R.E. Hinton  
J. Gas chromatog., 6, 203 (1968)
10. P. Auloos  
S.G. Lias  
Rad. Res. Rev., 1, 82 (1968)
11. J.L. Franklin,  
J.G. Dillard,  
H.M. Rosenstock,  
J.T. Herron,  
K. Dralx et  
F.H. Field  
NSRDS-NBS, 26, (1969)
12. J.G. Calvert et  
J.N. Pitts, Jr  
"Photochemistry", p. 493,  
J. Wiley & Sons, Inc., N-Y  
(1967)
13. J.G. Dillard  
Chem. Rev., 73, 589 (1973)

14. W.J. Holtslander et  
G.R. Freeman J. Phys. Chem., 71, 2562 (1967)
15. T.O. Tiernan  
C. Lifshitz,  
B.M. Hugues J. Chem. Phys., 59, 3182 (1973)
16. G.R. Freeman Rad. Res. Rev., 1, 1 (1968)
17. J.M.S. Henis et  
C.A. Mabie J. Chem. Phys., 53, 2999 (1970)  
et les références citées.
18. L.W. Sieck,  
S.K. Searles et  
P. Auloos J. Amer. Chem. Soc., 91, 7627  
(1969)
19. P. Auloos Progr. React. kinet., 5, 113  
(1969)
20. J.W.F. Van Ingen et  
W.A. Cramer J. Phys. Chem., 74, 1134 (1970)
21. H.W. Sidebottom,  
J.M. Tedder,  
J.C. Walton Trans. Faraday Soc., 65, 2103 (1969)
22. J.A. Herman et  
J. Gawlowski Can. J. Chem., 52, 3631 (1974)
23. K. Mori,  
K. Ito et  
Y. Hatano J. Chem., 79, 2093 (1975)
24. C. Bertrand,  
G.J. Collin et  
H. Gagnon J. de chimie physique, 72, 719  
(1975)
25. N. Fenimore et  
C. Jones Comb. Flame, 8, 231 (1964)