



Doctoral Thesis

Spectroscopie en matrice de xenon des triméthylénemethanes (-h₆ et -d₆) obtenus par thermolyse photo-induite des méthylénecyclopropanes (-h₆ et -d₆)

Author(s):

Carraux, Yves

Publication Date:

1994

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001374337> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

**SPECTROSCOPIE EN MATRICE DE XENON
DES TRIMETHYLENEMETHANES (-H₆ ET -D₆)
OBTENUS PAR
THERMOLYSE PHOTO-INDUITE DES
METHYLENECYCLOPROPANES (-H₆ ET -D₆)**

THESE

présentée à
L'ECOLE POLYTECHNIQUE FEDERALE DE ZUERICH
pour l'obtention du titre de
Docteur ès sciences naturelles

par

YVES CARRAUX

chimiste diplômé de l'Université de Neuchâtel
né le 5 février 1966
originaire de Collombey-Muraz (VS)

acceptée sur proposition
du Professeur Dr. J.F.M. Oth, rapporteur
du Professeur Dr. U.P. Wild, corapporteur



CatE

RESUME

Des centres excimères Xe_2^* peuvent être formés par irradiation de matrices de xénon dans le domaine UV à l'aide d'un laser à gaz (KrF^* , $\lambda=248$ nm). Les énergies nécessaires sont atteintes par un mécanisme d'absorption à deux photons. Les excimères de xénon relaxent ensuite en atomes de xénon libres avec émission dans le VUV ($\lambda=172-178$ nm) et par un processus non-radiatif, l'énergie libre étant transmise au spectre de phonons du réseau cristallin du xénon. Les espèces Xe_n^+H^- et Xe_2^+ ont été détectées par spectroscopie UV et ESR d'une matrice de xénon pur irradiée (4.5 K). Ce sont les espèces résiduelles de ce processus d'absorption à deux photons et de la décomposition des excimères.

Des substances hôtes peuvent capter l'énergie libérée par ce processus et sont isomérisées et/ou décomposées. Les expériences effectuées montrent que ces espèces ne proviennent pas d'une photolyse, mais d'une réaction de type thermique; nous avons donc appelé ce processus thermolyse photo-induite.

La partie principale de ce travail concerne l'investigation du méthylèncyclopropane d'une part par la technique standard de la pyrolyse éclair en phase gazeuse suivie du piégeage en matrice de gaz rare et d'autre part par la thermolyse photo-induite en matrice de xénon.

Les produits de la pyrolyse éclair en phase gazeuse (conduite à 800, 850, 900, 950 et 1000 °C) piégés en matrice d'argon sont le butadiène-1,3, l'acétylène et l'éthylène caractérisés par leurs spectres UV et IR. La thermolyse photo-induite conduit au triméthylèneméthane, au butadiène-1,3 et à des traces d'acétylène et d'éthylène.

Les spectres IR, ESR et UV du triméthylèneméthane- h_6 et les spectres IR et UV du triméthylèneméthane- d_6 ont été enregistrés. Par comparaison entre les spectres IR calculés (MP2/6-31G**) et ceux mesurés, la structure plane du triméthylèneméthane a été prouvée. Par déduction trois bandes d'absorption du spectre UV lui sont attribuées et cette attribution est confirmée par comparaison avec les calculs des transitions électroniques (CNDO-UV). Le spectre ESR à haut champ ($\Delta m=1$) permet de déterminer la constante de couplage électron-électron. Un signal significatif à bas champ ($\Delta m=2$) prouve que son état fondamental est triplet.

La thermolyse photo-induite en matrice de xénon dégrade rapidement le butadiène-1,3. Les produits de cette dégradation n'ont pas été identifiés. La réaction de thermolyse photo-induite en matrice de xénon de l'éthylène conduit à l'acétylène via le radical éthényle caractérisé par une bande d'absorption IR à 891 cm^{-1} . La réaction de thermolyse photo-induite de l'acétylène conduit à des composés non-détectables en IR (vraisemblablement C_2 et H_2). Ces expériences mettent en évidence les différences qualitatives et quantitatives entre les réactions de thermolyse

photo-induite et de pyrolyse éclair en phase gazeuse.

Les méthylène-4-pyrazoline-1, chloro-3-(chlorométhyl)-2-propène, iodo-3-(iodométhyl)-2-propène et l'organométallique (η_4 -méthylène-2-propanediyl-1,3) tricarbonyle de fer ont été étudiés par pyrolyse éclair et/ou par thermolyse photo-induite en matrice de xénon. Le triméthylèneméthane n'a pas été détecté dans ces expériences, mais le méthylènegyrclopropane a été mis en évidence. L'hexadiène-1,5 possédant beaucoup plus de degrés de liberté que les autres molécules étudiées est inerte à la thermolyse photo-induite en matrice de xénon; ce résultat confirme que la thermolyse photo-induite est bien une thermolyse et non pas une photolyse.

Ce travail s'achève par la caractérisation par spectroscopies IR et UV de quatre cyclopropènes en matrice d'argon et/ou de néon: le cyclopropène, le tetrachlorocyclopropène, le chloro-3-cyclopropène et le biscyclopropényl-3,3'.

SUMMARY

Xe₂* excimer centres can be generated in xenon matrices by UV irradiation with a gas laser (KrF*, $\lambda=248$ nm). The energy required is provided by a two-photon absorption process. Excimers relax in non-bonded Xe atoms with light emission in the VUV ($\lambda=172-178$ nm) as well as with non-radiation decay and the liberated energy couples with the phonon spectrum of the xenon crystal lattice. Xe_n⁺H⁻ and Xe₂⁺ species are detected by UV and ESR spectroscopy of an irradiated pure xenon matrix (4.5 K). These are the residual species of the two-photon absorption process and excimer decay.

Host compounds may acquire the energy liberated from this process and are decomposed and/or isomerised. The experiments show that these species do not come from a photolysis but from a thermal reaction. We call this process, therefore, photo-induced thermolysis.

The main part of this work concerns the investigation of methylenecyclopropane with standard flash pyrolysis technique and trapping in a rare gas matrix, as well as with photo-induced thermolysis in a xenon matrix

Products of the flash pyrolysis in the gas phase (conducted at 800, 900, 950 and 1000 °C) trapped in the argon matrix are 1,3-butadiene, acetylene and ethylene, characterised by IR and UV spectroscopy. Photo-induced thermolysis gives trimethylenemethane, 1,3-butadiene and traces of acetylene and ethylene.

The IR, ESR and UV spectra of trimethylenemethane-h₆ and IR and UV spectra of trimethylenemethane-d₆ have been recorded. The planar structure of trimethylenemethane is proved by comparison of the calculated (MP2/6-31G**) and measured IR spectra. By deduction three absorption bands in the UV spectrum were assigned to trimethylenemethane and this assignation is confirmed by comparison with the calculation of the electronic transitions (CNDO-UV). From the high field ESR spectrum ($\Delta m=1$) it was possible to determine the electron-electron coupling constant. A significant signal at low field ($\Delta m=2$) proved that the ground state was a triplet.

Photo-induced thermolysis in a xenon matrix quickly decomposed the 1,3-butadiene. Products of this degradation were not identified. Photo-induced thermolysis in a xenon matrix of ethylene gave acetylene via the ethenyl radical, characterised by the IR absorption band at 891 cm⁻¹. Photo-induced thermolysis in a xenon matrix of acetylene gave IR non-detectable compounds (probably C₂ and H₂). These experiments display qualitative and quantitative differences between the results of flash pyrolysis and photo-induced thermolysis of methylenecyclopropane

The 4-methylene-1-pyrazoline, 3-chloro-2-(chloromethyl)-propene, 3-iodo-2-(iodomethyl)-propene and the organometallic (η_4 -2-methylene-1,3-propanediyl) tricarbonyl iron have been studied by flash pyrolysis

and/or by photo-induced thermolysis. Trimethylenemethane has not been detected in these experiments but methylenecyclopropane has been observed. 1,5-Hexadiene has many more degrees of freedom than the other molecules studied and is not affected by photo-induced thermolysis in the xenon matrix. This result confirms that the photo-induced thermolysis is really thermolysis and not photolysis.

This work concludes with the characterisation by IR and UV spectroscopy of cyclopropene and three substituted cyclopropenes: tetrachlorocyclopropene, 3-chlorocyclopropene and 3,3'-biscyclopropenyl, in argon and neon matrices