

## INTRODUCTION

La méthode de calcul de l'indice de réfraction  $n$ , la plus couramment utilisée est basée sur l'équation de Lorentz-Lorentz [1] :

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = R \cdot \frac{\rho}{M} \quad (1)$$

où  $\rho$ ,  $R$  et  $M$  représentent respectivement la masse volumique, la réfraction molaire et la masse moléculaire, à une température donnée, du composé.

Pour un grand nombre de produits organiques, le calcul de  $R$  s'effectue de manière additive pour les atomes ou groupements présents dans la molécule [2]. Cette loi n'est toutefois utilisable, que si l'on connaît  $\rho$ .

Albert et col. [3] transforment l'équation (1) en (2) pour des molécules de faibles densités et sans interaction dipôle-dipôle [4]

$$n-1 = \frac{f \cdot N_a \cdot \rho \cdot e^2/m}{2\pi M (\nu_0^2 - \nu^2)} \quad (2)$$

où  $\nu_0$  est la fréquence caractéristique d'absorption de l'atome ou de la molécule considérés,  $\nu$  la fréquence de la lumière utilisée pour la mesure ;  $f$ ,  $e$  et  $m$  sont respectivement le nombre, la charge et la masse de l'électron,  $N_a$  le nombre d'Avogadro.

Cette équation peut se mettre sous la forme  $n = K_\alpha \cdot \rho + 1$  (3) et les auteurs montrent que le terme

$$K_\alpha = \frac{N_a \cdot \frac{e^2}{m}}{\pi (\nu_0^2 - \nu^2)}$$

est une constante pour une famille donnée de composés, comme les  $n$ -alcane par exemple.

Récemment, Hoshino et col. [6] ont proposé une nouvelle méthode, appelée "méthode de contribution des groupes" dans laquelle  $n$  est donné par la formule :

$$n = \frac{M}{\sum \Delta d_i} \quad (4)$$

Received: February 21, 1984; accepted: April 25, 1984

**NOUVELLE METHODE de DETERMINATION des INDICES de REFRACTION d'ALCANES PERHALOGENES**

D.BOSC

Centre National d'Etudes des Télécommunications Lannion B  
Route de Trégastel - Lannion (France)

Y.PIETRASANTA ,G.RIGAL et A.ROUSSEAU

Laboratoire de Chimie Appliquée  
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier  
8, rue Ecole Normale - 34075 Montpellier Cedex (France)**RESUME**

Nous proposons une nouvelle loi du type  $n = \frac{\sum K_i N_i}{\sum N_i}$  pour calculer les indices de réfraction  $n$  des alcanes perhalogénés, à une température donnée, et comportant  $N_i$  atomes  $i$  (C, F, Cl ou Br). Les contributions  $K_i$  de chaque élément sont déterminées à plusieurs températures. Cette méthode, testée sur une série de composés dont les valeurs expérimentales de l'indice de réfraction sont données dans la littérature conduit à des résultats beaucoup plus proches de la réalité que les diverses méthodes connues jusqu'ici.

**SUMMARY**

We propose a new formula such as  $n = \frac{\sum K_i N_i}{\sum N_i}$  in order to calculate the refractive index ( $n$ ) of perhalogenated alkanes containing  $N_i$  atoms  $i$  (C, F, Cl or Br), at a given temperature. The contributions  $K_i$  of each element are determined at different temperatures. This method which has been tested on a series of compounds whose experimental values of the refractive index are given in the literature, leads to results which are much nearer reality than those given by different methods known so far.

où  $\Delta d_i$  est la contribution correspondante du groupement  $i$  {6,7,8}. Dans le cas des perhalogénoalcanes qui nous intéressent, il suffit de connaître la formule brute pour déterminer l'indice de réfraction. En effet, les incréments relatifs à ces composés sont mesurés à 20°C

Atomes	$\begin{array}{c}   \\ -\text{C}- \\   \end{array}$	F	Cl	Br
$\Delta d_i$	3,610	17,180	25,083	52,895

Ainsi que nous le verrons ci-après, cette méthode ne donne pas des résultats assez précis pour les perhalogénoalcanes, c'est pourquoi nous nous sommes intéressés à un autre procédé.

## RESULTATS et DISCUSSION

En ce qui nous concerne, nous proposons la formule suivante :

$$n = \frac{\sum K_i \cdot N_i}{\sum N_i} \quad (5)$$

Dans celle-ci  $n$  représente l'indice de réfraction des perhalogénoalcanes à une température donnée,  $i$  respectivement les atomes  $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}- \\ | \end{array}$ , F, Cl ou Br,  $N_i$  leur nombre et  $K_i$  la contribution correspondante de chaque atome à l'indice de réfraction.

Pour les perhalogénoalcanes, la formule (5) s'écrit donc sous la forme :

$$n = \frac{1}{3n+2} \{ K_C \cdot N_C + K_F \cdot N_F + K_{Cl} \cdot N_{Cl} + K_{Br} \cdot N_{Br} \} \quad (6)$$

lorsque ces composés contiennent, à la fois, F, Cl et Br.

Nous effectuons l'étude en deux temps. Tout d'abord, nous déterminons les  $K_i$  à partir de molécules modèles, ensuite, nous testons la validité de cette formule sur des composés dont les indices de réfraction sont connus.

Nous nous intéressons à une série de composés d'addition d'halogénométhanes sur des monomères chlorofluorés préparés pour la plupart, par réaction de télomérisation par catalyse redox. Il s'agit des produits  $\text{Cl}_3\text{C}-(\text{CF}_2-\text{CFCl})_n-\text{Cl}$  1 ( $n=1$ ), 2 ( $n=2$ ), et 3 ( $n=3$ ) obtenus par addition de  $\text{CCl}_4$  sur  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$  [9] ;  $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CF}_2-\text{CFClBr}$  4 par addition de  $\text{CCl}_3\text{Br}$  sur  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$  [10] ;  $\text{BrCl}_2\text{C}-\text{CF}_2-\text{CFClBr}$  5 par addition de  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$  sur  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$  [10] ;  $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{Cl}$  6 par addition de  $\text{CCl}_4$  sur  $\text{C}_2\text{F}_4$ . Enfin, on étudie également les composés 7  $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CF}_2-\text{CCl}_3$  [11] et 8  $\text{ClF}_2\text{C}-\text{CFCl}_2$ .

Les indices de réfraction de ces huit composés ont été mesurés respectivement à 25, 30, 35 et 40°C. Les résultats sont reportés dans le tableau I.

TABLEAU I

Mesure de l'indice de réfraction de composés perhalogénés à différentes températures

Composés	$n_D^{25}$	$n_D^{30}$	$n_D^{35}$	$n_D^{40}$
$\text{Cl}_3\text{C}-\text{CF}_2-\text{CFCl}_2$ <u>1</u>	1,4360	1,4341	1,4319	1,4290
$\text{Cl}_3\text{C}-(\text{CF}_2-\text{CFCl})_2-\text{Cl}$ <u>2</u>	1,4325	1,4310	1,4290	1,4275
$\text{Cl}_3\text{C}-(\text{CF}_2-\text{CFCl})_3-\text{Cl}$ <u>3</u>	1,4320	1,4307	1,4286	1,4270
$\text{Cl}_3\text{C}-\text{CF}_2-\text{CFClBr}$ <u>4</u>	1,4621	1,4600	1,4575	1,4550
$\text{CCl}_2\text{Br}-\text{CF}_2-\text{CFClBr}$ <u>5</u>	1,4857	1,4835	1,4810	1,4789
$\text{Cl}_3\text{C}-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{Cl}$ <u>6</u>	1,4000	1,3980	1,3950	1,3921
$\text{Cl}_3\text{C}-\text{CF}_2-\text{CCl}_3$ <u>7</u>	1,4775	1,4752	1,4730	1,4701
$\text{ClF}_2\text{C}-\text{CFCl}_2$ <u>8</u>	1,3558	1,3535	1,3505	1,3475

La formule (6) s'applique à une température donnée T. Nous avons chaque fois effectué une régression multilinéaire à partir des résultats précédents et obtenu les différentes valeurs des contributions  $K_i^T$ , que nous reportons dans le tableau II. Celles-ci sont déterminées avec une précision supérieure à 5% et les coefficients de corrélation relatifs à chaque détermination sont tous supérieurs à 0,99999.

TABLEAU II

Valeurs des contributions  $K_i^T$  à différentes température T

$K_i^T$ \ T	25°C	30°C	35°C	40°C
$K_C$	2,639	2,650	2,664	2,685
$K_F$	0,7109	0,7051	0,6944	0,6840
$K_{Cl}$	1,151	1,144	1,136	1,124
$K_{Br}$	1,421	1,413	1,404	1,395

Nous constatons que l'influence d'un atome de brome sur l'indice de réfraction est supérieure à celle d'un atome de chlore, elle-même supérieure à celle d'un atome de fluor, en effet :

$$K_{Br}^T > K_{Cl}^T > K_F^T$$

Nous constatons, en outre, que la variation des contributions d'un atome donné, en fonction de la température T, est linéaire. Les équations obtenues par régression linéaire et donnant la variation des  $K_i$  en fonction de T sont données dans le tableau III. Elles sont obtenues avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,99.

TABLEAU III

Variation de  $K_i^T$  en fonction de la température T

$K_i$	$K_i = f(T)$
$K_C$	$3,035 \cdot 10^{-3}T + 2,561$
$K_F$	$-1,826 \cdot 10^{-3}T + 0,758$
$K_{Cl}$	$-1,773 \cdot 10^{-3}T + 1,196$
$K_{Br}$	$-1,691 \cdot 10^{-3}T + 1,463$

Ces équations nous permettent donc de calculer les contributions à 20°C. On trouve les valeurs suivantes :  $K_C^{20} = 2,622$  ;  $K_F^{20} = 0,7215$  ;  $K_{Cl}^{20} = 1,161$  et  $K_{Br}^{20} = 1,429$ . On constate, en outre, que la variation  $|dK_i/dT|$  est plus élevée pour l'atome de fluor, que pour celle de Cl, puis pour celle de Br.

#### Tests de validité de la méthode proposée

Nous avons testé notre méthode à 20°C sur 13 composés dont les valeurs des indices de réfraction ont été mesurées et sont données dans la littérature (Tableau IV - colonne 2). Nous comparons ces valeurs à celles calculées par la méthode des contributions de groupes à partir de l'équation (4) (colonne 3) et à celles calculées par notre méthode à partir de l'équation (5) (colonne 4). Dans le premier cas, on constate que les écarts entre valeurs expérimentales et valeurs calculées ont une valeur moyenne de 1,27% tandis que, dans la méthode que nous proposons ici, la valeur moyenne des écarts n'est que de 0,30%. Remarquons également que la précision des calculs effectués à partir de l'équation (5) est meilleure que celle obtenue avec l'équation (1) de Lorentz-Lorentz pour laquelle les écarts calculés sur 5 valeurs, pour des composés dont nous connaissons la masse volumique, sont de 1,2%. Ce résultat confirme donc la validité de la loi donnée par l'équation (5), dans le cas d'alcanes perhalogénés.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Le contrôle de la pureté des divers composés préparés a été réalisé par analyse "chromatographie en phase vapeur" et par résonance magnétique nucléaire.

Le chromatographe utilisé est un appareil Perkin Elmer F30 équipé d'un détecteur à ionisant de flamme (colonnes OV1 ou OV17 à 25% de graisse de silicone sur chromosorb G : longueur égale à 1 mètre et diamètre égal à 1/8 de pouce). Le débit du gaz vecteur (azote) est égal à 30m<sup>3</sup> par minute.

Les spectres de RMN du <sup>19</sup>F ont été enregistrés sur un appareil Varian EM390 et ceux de masse sur un appareil CEC 21110C.

TABLEAU IV

Indices de réfraction mesurés et calculés à 20°C pour une série d'alcanes perhalogénés

Composés	$n_D^{20}$ exp.	$n_D^{20}$ calc. (4)	$n_D^{20}$ calc. (5)	$n_D^{20}$ calc. (1)	Réf.
$\text{BrF}_2\text{C-CFClBr}$	1,4270	1,4569	1,4285		[12]
$\text{ClF}_2\text{C-CFCl-CF}_3$	1,3029	1,3465	1,3197		[13]
$\text{Cl}_2\text{FC-CF}_2\text{-CCl}_3$	1,4389	1,4394	1,4395		[14]
$\text{ClF}_2\text{C-CFCl-CCl}_3$	1,4392	1,4394	1,4395		[14]
$\text{Cl}_2\text{FC-CFCl-CFCl}_2$	1,4387	1,4394	1,4395		[14]
$\text{Cl}_3\text{C-CF}_2\text{-CF}_2\text{Cl}$	1,3961	1,4111	1,3996		[14]
$\text{ClF}_2\text{C-CFCl-CFCl}_2$	1,3960	1,4111	1,3996		[14]
$\text{ClF}_2\text{C-CCl}_2\text{-CF}_2\text{Cl}$	1,3958	1,4111	1,3996	1,3820	[14]
$\text{F}_3\text{C-CFCl-CCl}_3$	1,4000	1,4111	1,3996		[14]
$\text{ClF}_2\text{C-CFCl-CF}_2\text{Cl}$	1,3512	1,3803	1,3596	1,3307	[15]
$\text{Cl}_2\text{FC-CFCl-CF}_3$	1,3530	1,3803	1,3596	1,3323	[15]
$\text{BrF}_2\text{C-CFBr-CF}_2\text{Cl}$	1,4028	1,4336	1,4084	1,3907	[15]
$\text{BrF}_2\text{C-CBrCl-CF}_2\text{Cl}$	1,4471	1,4554	1,4484	1,4397	[15]

La mesure des indices de réfraction a été effectuée sur un réfractomètre universel O.P.L. commercialisé par la Société SOPELEM. Pour des valeurs comprises entre 1,3 et 1,7, la précision est de  $\pm 0,00015$ .

Par régressions multilinéaires sur un microordinateur APPLE II, nous avons calculé les divers coefficients relatifs à la contribution de chacun des atomes.

#### Télomérisation de $CF_2=CFCI$ par catalyse redox

Les réactions sont effectuées dans les mêmes conditions que celles décrites dans la littérature [9]. La purification de chaque composé a été réalisée essentiellement par distillation. Les caractéristiques des produits isolés sont identiques à celles décrites dans la littérature [9 à 11].

#### Télomérisation de $CF_2=CF_2$ avec $CCl_4$ par catalyse redox

Dans un autoclave en acier, on introduit 1620g de  $CCl_4$ , 500ml de  $CH_3CN$ , 1,46g de  $FeCl_3$  et 1,91g de benzoïne. On ajoute alors 336,7g de  $C_2F_4$  et on chauffe à  $140^\circ C$ . Le degré d'avancement de la réaction est suivi par contrôle de la pression.

Après traitement du brut réactionnel par lavages successifs à HCl (10%), à l'eau et avec une solution saturée de  $Na_2CO_3$ , nous avons isolé les produits par distillation.

#### Tétrachloro-1,3,3,3 tétrafluoro-1,1,2,2 propane 6

$Eb_{760} = 112-114^\circ C$

RMN  $^{19}F$  : système  $A_2B_2$ . La partie A (2F) est centrée à  $61,7 \cdot 10^{-6}$  et la partie B à  $108,8 \cdot 10^{-6}$  (2F)

Masse : 217(50), 182(6), 163(13), 147(19), 132(25), 117(55),  
101(22), 85(100), 82(35), 47(16).



## CONCLUSION

L'analyse de diverses théories reliant la variation de l'indice de réfraction à la composition d'halogénoalcane nous a permis de donner une loi simple qui permet de déterminer, a priori, l'indice de réfraction à diverses températures et, ceci, avec une bonne précision.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 N.A.Lanze, ed., Handbook of Chemistry, 10th ed, Mc Graw-Hill, New York, 1967, p 1403.
- 2 Handbook of Chemistry and Physics, The Chemical Rubber Co, 51<sup>st</sup> ed, (1970-1971).
- 3 R. Albert et W. Malone, J. Macromol. Sci. Chem, A6 (2), 347-374 (1972).
- 4 G. Joos et I.M. Freeman, Theoretical Physics, 3rd ed, Hafner, N-Y, 450-455 (1950).
- 5 D. Hoshino, K. Nagahama et M. Hirata, J. Japan. Petrol. Inst., 24 (3), 197 (1981).
- 6 D. Hoshino, K. Nagahama et M. Hirata, J. Japan. Petrol. Inst., 22 (1), 32 (1979).
- 7 D. Hoshino, K. Nagahama et M. Hirata, J. Japan. Petrol. Inst., 22 (4), 218 (1979).
- 8 "Technical Data Book. Petroleum Refining", Am. Petrol Inst, New York, (1966).
- 9 B. Boutevin et Y. Piétrasantà, Tetrahedron Letters, 12, 887 (1973).
- 10 J. Cals, Mémoire Ingénieur CNAM, Montpellier, 1974.
- 11 B. Boutevin, J. Cals et Y. Piétrasantà, Tetrahedron Letters, 12, 939 (1974).
- 12 B. Kakac et M. Hudlicky, Coll. Czech. Chem. Comm., 30, 745 (1965).
- 13 E.E. Lewis et M.A. Naylor, J. Amer. Chem. Soc., 69, 1968 (1947).
- 14 R.N. Haszeldine, J. Chem. Soc., 1, 588 (1951).
- 15 W.T. Miller, Jr et A.H. Fainberg, J. Amer. Chem. Soc., 79, 4164 (1957).