

PHOTOLYSE UV DE CFCl_3 ET CF_2Cl_2 EN PRÉSENCE DE DIVERS CAPTEURS DE RADICAUX

S. HAUTECLOQUE et A. BERNAS

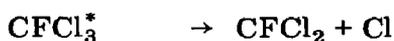
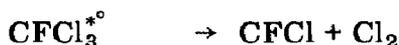
E. R. C.N.R.S. 98, Université Paris-Sud, 91 405 Orsay (France)

(Reçu le 25 octobre 1976)

Résumé

La photolyse de CFCl_3 et CF_2Cl_2 , à des pressions variant de 2 à 200 Torr, a été étudiée dans les domaines de longueur d'onde $\lambda \geq 2300 \text{ \AA}$ et $\lambda \geq 1800 \text{ \AA}$, en présence de Br_2 comme capteur de radicaux, ainsi qu'en présence de diverses molécules susceptibles d'intercepter les atomes de chlore: H_2 , CH_4 , C_2H_6 ou $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$. Deux processus primaires sont observés. L'absorption d'un photon conduit essentiellement à la rupture C—Cl, mais l'élimination moléculaire de Cl_2 est également mise en évidence, favorisée par l'absorption des photons de plus courte longueur d'onde. Cette élimination varie avec la pression et la température; au-delà d'une pression de 100 Torr, l'importance de ce processus diminue, tandis qu'elle croît avec une élévation de température.

Les molécules vibroniquement excitées peuvent être à l'origine de l'élimination moléculaire de Cl_2 :



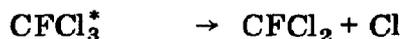
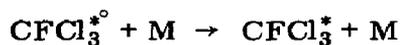
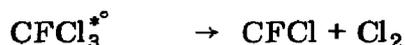
Summary

The photolysis of CFCl_3 and CF_2Cl_2 at pressures from 2 to 200 Torr has been studied in two wavelength ranges, $\lambda \geq 2300 \text{ \AA}$ and $\lambda \geq 1800 \text{ \AA}$, in the presence of bromine used as radical interceptor or in the presence of H_2 , CH_4 , C_2H_6 or $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ used as chlorine atom interceptors.

Two primary processes are observed. The absorption of a photon leads mainly to the detachment of one chlorine atom from CFCl_3 and from CF_2Cl_2 . The molecular elimination of chlorine takes place, and is favoured by increasing photon energy.

The probability of this elimination is also dependent on temperature and pressure; it increases with a rise of temperature and decreases above a pressure of 100 Torr.

An additional vibrational energy might be responsible for the molecular elimination:



Introduction

Avant les études [1, 2] soulignant les risques de photodissociation des chlorofluorométhanes dans la stratosphère et de la destruction corrélative d'ozone par les atomes Cl, la photodissociation de CFCl_3 et CF_2Cl_2 avait fait l'objet d'un nombre restreint de travaux [3]. Depuis, la photolyse de CCl_4 [4], CFCl_3 et CF_2Cl_2 [5] en présence de O_2 et O_3 a été étudiée par Heicklen et ses collaborateurs.

Une étude récente de Rebbert et Ausloos [6] concerne le mécanisme de photodissociation de CFCl_3 et CF_2Cl_2 . Ces auteurs déterminent avec précision les rendements quantiques des photofragments à partir des rendements quantiques de tous les produits formés au cours des réactions de radicaux et donnent une image détaillée des divers processus à des longueurs d'onde choisies dans les limites du domaine d'irradiation de la stratosphère.

Nous avons eu connaissance de cette étude tandis que le travail expérimental présenté ici était en voie d'achèvement. Notre but était de mettre en évidence les processus primaires de photodissociation, rupture attendue de la liaison C—Cl et éventuellement élimination moléculaire de Cl_2 , celle-ci ayant été précédemment caractérisée dans le cas de divers hydrocarbures aliphatiques chlorés [4, 7 - 9].

Notre étude présente un certain nombre de points communs avec celle de Rebbert et Ausloos, notamment l'utilisation d'hydrocarbures comme capteurs de Cl. Les divers mécanismes de réactions secondaires que nous envisageons alors, bien que moins détaillés par suite de l'utilisation d'une méthode d'analyse moins précise, sont en accord. Nous mettons également en évidence deux mécanismes primaires, le plus important étant la rupture C—Cl; cependant pour le second processus, favorisé par les photons de plus courte longueur d'onde, nous pensons qu'il s'agit d'une élimination de Cl_2 plutôt que deux Cl, étant données nos conditions d'excitation.

D'autre part, nous avons essayé de préciser la nature de l'état excité conduisant à l'une ou l'autre photodissociation en observant les vitesses de formation des produits issus des fragments en fonction de la pression de CFCl_3 ainsi que de la température. Br_2 a été utilisé comme capteur de radicaux et diverses molécules (H_2 , C_2H_6 , CH_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$) susceptibles de céder un atome H aux chlores issus de l'acte photochimique primaire nous ont permis d'accroître le rendement en produits finaux stables.

Expérience

Les photolyses sont effectuées dans des cellules en quartz de forme cylindrique de 10 cm de longueur. Un dispositif classique permet l'introduction des divers composés dans la cellule, puis la récupération des produits formés, ces derniers étant analysés par chromatographie en phase gazeuse. Les identifications sont obtenues par analyse IR. Les composés sont purifiés et soigneusement séchés avant photolyse de façon à éviter toute catalyse des réactions d'abstraction d'hydrogène [10] par les molécules d'eau. De même la cellule est préalablement évacuée à 400 °C.

Deux sources de lumière ont été utilisées: d'une part un brûleur à vapeur de Hg (Philips, type H.P.K., 125 W) émettant dans le domaine de longueur d'onde $\lambda \geq 2300 \text{ \AA}$; d'autre part une lampe à deutérium qui, compte tenu de l'absorption de la cellule, nous a permis de couvrir le domaine $\lambda \geq 1800 \text{ \AA}$. Le premier de ces domaines correspond à la région de faible absorption qui constitue la limite, vers les grandes longueurs d'onde, de la dernière bande du spectre UV de CFCl_3 et CF_2Cl_2 [11]. Le domaine des plus courtes longueurs d'onde couvre la région du spectre qui s'étend jusqu'au maximum d'intensité de la dernière bande d'absorption dans le cas de CFCl_3 et à moins de 100 Å du maximum dans le cas de CF_2Cl_2 .

Résultats

Photolyse de CFCl_3

La photodécomposition de CFCl_3 aboutit essentiellement à la formation de deux produits: $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_4$ et $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$. Le produit principal $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_4$ met en évidence la rupture C—Cl et résulte de la combinaison de deux radicaux CFCl_2 . Le second produit formé en faible quantité, souvent à peine décelable dans le cas des irradiations par les photons de faible énergie ($\lambda \geq 2300 \text{ \AA}$), proviendrait de la combinaison des radicaux CFCl , résultant d'une élimination moléculaire de Cl_2 . Ces radicaux sont en effet présents dans le cas où les radicaux CFCl_2 sont captés par Br, et la réaction $\text{CFCl}_2 + \text{CFCl}_2 \rightarrow \text{CFCl} + \text{CFCl}_3$ ne peut pas être seule responsable de leur formation.

Pour des pressions de CFCl_3 variant de 0 à 160 Torr, la vitesse de formation de $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_4$ croît et tend rapidement vers un palier au-delà de 100 Torr, tandis que celle de $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$ atteint un palier à 15 Torr et décroît au-delà de 100 Torr (Fig. 1).

Le rendement de décomposition observée est très faible. Une importante réaction secondaire reformant CFCl_3 intervient, comme l'avait souligné Heicklen [1]. Le mécanisme suivant rend compte des observations:



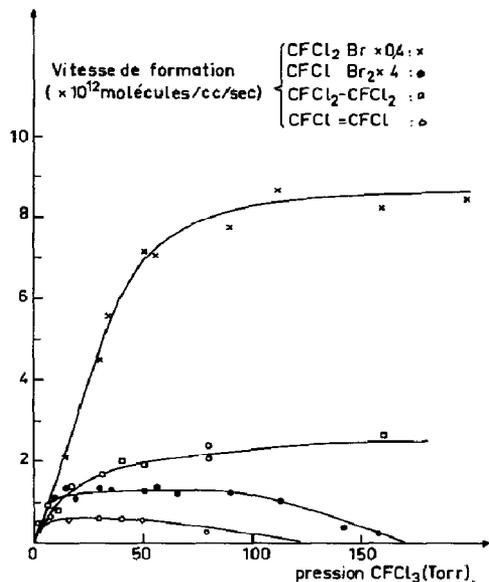
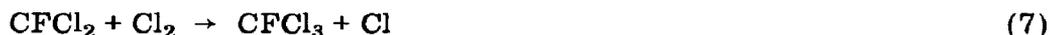


Fig. 1. Variations des vitesses de formation de $\text{CFCl}=\text{CFCl}$ et $\text{CFCl}_2-\text{CFCl}_2$ dans le cas de la photolyse de CFCl_3 , et de CFClBr_2 et CFCl_2Br dans le cas de la photolyse de $\text{CFCl}_3 + \text{Br}_2$, en fonction de la pression de CFCl_3 .



la réaction (7) étant beaucoup plus rapide que la réaction (3), dès que la concentration de Cl_2 devient appréciable.

L'élimination moléculaire de Cl_2 par la réaction (2) est envisagée plutôt que celle de deux Cl considérée par Rebert et Ausloos [6] car, dans le cas présent, l'énergie associée aux photons ($\lambda \geq 2300 \text{ \AA}$) n'est pas suffisante pour provoquer la rupture de deux liaisons $\text{C}-\text{Cl}$. Un réarrangement intramoléculaire précéderait l'élimination de Cl_2 .

Des additions de 100 à 160 Torr de N_2 ont été effectuées pour des pressions croissantes de CFCl_3 . Nous constatons alors qu'un processus de désactivation intervient et le rendement en $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_4$ (réaction (3)) décroît. Les réactions (5), (6) et (7) sont favorisées. Cet effet diminue lorsque la pression de CFCl_3 s'élève et au-delà de 200 Torr il n'est pas observé. On peut en conclure que les molécules CFCl_3 conduisent elles-mêmes à une désactivation par collisions.

Photolyse de $\text{CFCl}_3 + \text{Br}_2$

La présence de quelques torr de Br_2 dans la cellule élimine la formation de $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_4$, car les radicaux disparaissent essentiellement par les réactions



CFCl_2Br étant le produit principal. Les vitesses de formation de CFCl_2Br et CFClBr_2 suivent, en fonction de la pression de CFCl_3 , des variations analogues à celles observées pour les dimères issus des mêmes radicaux dans le cas où Br_2 n'est pas présent (Fig. 1). Au-delà de 200 Torr on n'observe plus CFClBr_2 .

Le rendement en radicaux interceptés est accru, les réactions (7) et (8) étant en compétition, et il augmente avec la pression de Br_2 . Le rapport des vitesses observées pour les réactions (9) et (8) à une pression de 15 Torr de CFCl_3 et pour $\lambda \geq 2300 \text{ \AA}$ est multiplié par 1,4 lorsque l'irradiation est effectuée par les photons de plus courtes longueurs d'onde ($\lambda \geq 1800 \text{ \AA}$). L'élimination moléculaire est donc bien favorisée par les photons de plus grande énergie. En présence d'un excès de Br_2 , si l'on admet que tous les radicaux sont captés sous forme de CFCl_2Br et CFClBr_2 et proviennent des actes primaires (1) et (2), le rapport des deux modes de rupture (2)/(1) est de l'ordre de 5% pour une pression de 15 Torr de CFCl_3 et pour $\lambda \geq 1800 \text{ \AA}$. Ce rapport diminue rapidement au-delà de cette pression.

Rebberth et Ausloos [6] ont déterminé avec précision les rendements des deux modes de dissociation en fonction de la longueur d'onde d'excitation; les pressions de CFCl_3 restant inférieures à 100 Torr, ces auteurs n'observent pas de variation significative de ces rendements en fonction de la pression.

Les deux formes de courbes observées pour CFClBr_2 et CFCl_2Br (Fig. 1) suggèrent l'existence de deux types de molécules CFCl_3 excitées. L'addition de N_2 pour quelques expériences a montré un effet analogue à celui observé en l'absence de Br_2 : effet de diminution du rendement des produits issus des radicaux CFCl_2 , mais effet d'autant plus faible que la réaction (8) est importante et tendant à s'annuler lorsque la pression de Br_2 croît.

Photolyse de $\text{CFCl}_3 + \text{H}_2$ ou D_2

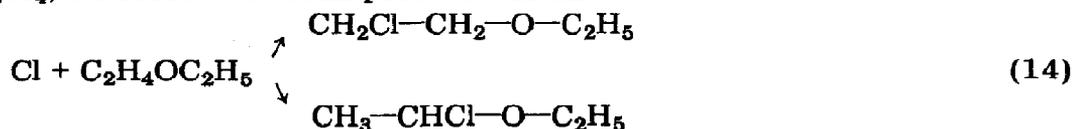
Tous les Cl formés initialement disparaissent rapidement par formation de ClH, dès que le rapport des concentrations $[\text{H}_2]/[\text{CFCl}_3]$ atteint 10%. ClH et $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_4$ sont les principaux produits de la photolyse. C_2Cl_6 et $(\text{CFCl})_2$ sont également identifiés. Aux réactions (1), (2), (3) et (4) s'ajoutent les suivantes:



L'effet isotopique $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ que nous observons pour la réaction (10) dans des conditions telles que cette réaction soit dépendante des concentrations de Cl et de H_2 ou D_2 est beaucoup faible qu'attendu [12], ce qui peut être attribué à la participation d'atomes Cl chauds.

L'addition de N_2 ne modifie pas les vitesses de formation des divers produits de photolyse, ce qui confirme le rôle des réactions (5), (6) et (7) dans le cas où l'addition de N_2 est effectuée au cours de la photolyse de $CFCl_3$ seul.

Parmi les autres capteurs de chlore utilisés, $C_2H_5OC_2H_5$ permet d'observer la même vitesse de formation de $C_2F_2Cl_4$, les radicaux $CFCl_2$ disparaissant essentiellement par la réaction (3). En plus de la formation de ClH et de $C_2F_2Cl_4$, on observe les deux produits suivants:



Photolyse de $CFCl_3 + C_2H_6$

La disparition des radicaux $CFCl_2$ ne se fait plus qu'en partie par la réaction (3). Les vitesses de formation de $C_2F_2Cl_4$ sont comparées (Fig. 2) pour les différents capteurs de chlore. Notre technique d'analyse ne nous a pas permis d'établir un schéma réactionnel aussi complet que celui proposé par Rebbert et Ausloos [6]. Parmi les produits formés nous avons identifié ClH , $C_2H_5CFCl_2$, $C_2F_2Cl_4$, $CFClCH_2$ ainsi que des traces de $C_2F_2Cl_2$. Aux réactions (1), (2), (3) et (4) s'ajoutent



Rebbert et Ausloos attribuent la présence de $CFClH_2$ à la réaction



Les vitesses des réactions (3) et (17) sont examinées (Fig. 3) en fonction de la pression de $CFCl_3$ pour les deux domaines d'irradiation. Le produit issu de $CFCl$ est plus important pour les courtes longueurs d'onde.

Des concentrations croissantes de C_2H_6 font apparaître une nette diminution du rendement de formation de $C_2F_2Cl_4$, tandis que celui de la réaction (17) reste inchangé. Ceci nous conduit à admettre la participation de la réaction



Dans le cas où la photolyse de $CFCl_3$ est effectuée en présence de CH_4 , une partie des radicaux $CFCl_2$ forment $C_2F_2Cl_4$ avec un rendement comparable à celui observé avec C_2H_6 . D'après les produits identifiés, nous sommes amenés à considérer les réactions suivantes:



Les produits issus de $CFCl$ n'ont pas été analysés dans ces expériences.

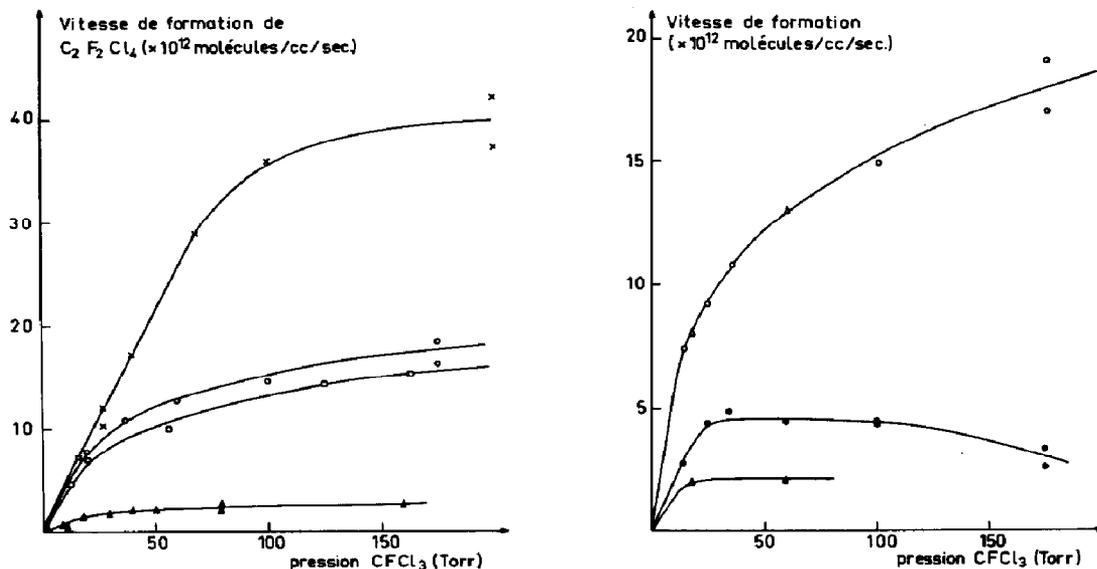


Fig. 2. Comparaison des vitesses de formation de $C_2F_2Cl_4$ en fonction de la pression de $CFCl_3$, la photolyse de $CFCl_3$ étant effectuée, soit sans addition (\blacktriangle), soit en présence de l'un des capteurs de Cl suivants: \times , H_2 ou D_2 ; \circ , C_2H_6 ; \square , CH_4 ou CD_4 .

Fig. 3. Photolyse de $CFCl_3 + C_2H_6$. Comparaison des vitesses de formation de $C_2F_2Cl_4$ et $CFCl=CH_2$, l'irradiation étant effectuée soit par des radiations $\lambda \geq 1800 \text{ \AA}$ (\circ , \bullet), soit par des radiations $\lambda \geq 2300 \text{ \AA}$ (\triangle , \blacktriangle).

Photolyse de CF_2Cl_2

Un travail expérimental restreint portant sur la photolyse de cette molécule a montré qu'elle présentait de nombreuses analogies avec celle de $CFCl_3$. Effectuée dans les mêmes conditions, la photolyse de CF_2Cl_2 met en évidence l'élimination d'un atome Cl, suivie de la combinaison des radicaux CF_2Cl formant $C_2F_4Cl_2$:



Un faible rendement est observé mais, lorsque les atomes de chlore sont captés, soit par H_2 , soit par C_2H_6 , la formation secondaire de CF_2Cl_2 est limitée et le rendement global de photodécomposition croît. La réaction (10) est suivie par

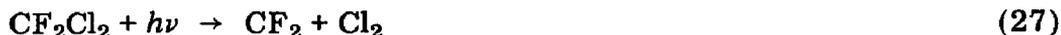


En présence de C_2H_6 , la réaction (15) est suivie essentiellement par



Cette réaction étant plus rapide que la combinaison des radicaux CF_2Cl .

L'analyse partielle des produits recueillis après photolyse n'a pas permis de caractériser les composés formés à partir de CF_2 , notamment C_2F_4 . La présence de ces radicaux formés par



a cependant été mise en évidence par des additions de Br_2 , CF_2Br_2 et CF_2ClBr sont en effet formés.

Conclusion

De l'ensemble des résultats nous pouvons conclure à l'existence de deux modes de photodissociation. L'importance relative des deux processus dépend de la longueur d'onde de la lumière absorbée, les courtes longueurs d'onde augmentant la probabilité de l'élimination moléculaire, et elle dépend également de la pression. Dans nos conditions expérimentales, la rupture C—Cl reste dominante mais les deux types de dissociation interviennent, même pour $\lambda \geq 2300 \text{ \AA}$, ce qui nous permet de conclure à la formation de Cl_2 plutôt que de deux Cl, la formation de deux Cl n'étant pas énergétiquement possible.

Nos observations relatives aux effets de pression (Fig. 1) laissent supposer que des états vibroniques différents sont à l'origine des deux ruptures C—Cl et C— Cl_2 . Le rapport des concentrations de radicaux $[\text{CFCl}]/[\text{CFCl}_2]$ diminue lorsque la pression de CFCl_3 augmente et la concentration des radicaux CFCl est nulle au-delà de 180 Torr (Fig. 1). La réaction qui pourrait expliquer ce résultat



est très improbable, d'après les travaux de Rebbert et Ausloos [6]. On est alors tenté de faire appel à une désactivation par collision avec CFCl_3 des molécules excitées donnant naissance aux radicaux CFCl.

L'effet de pression observé sur la formation des molécules issues de CFCl_2 est difficilement attribuable à une désactivation de CFCl_3^* excitée par l'absorption d'un photon, car aux pressions élevées de CFCl_3 l'addition de N_2 reste sans effet. D'autre part, une dissociation rapide C—Cl doit intervenir, consécutive à la transition $n \rightarrow \sigma^*$. Aussi, l'interprétation qui paraît la plus vraisemblable fait appel à la présence de fragments chauds issus de cette dissociation. Les réactions (5), (6) et (7) sont facilitées par une augmentation de pression. Ainsi la réduction du rendement apparent de photolyse par la compétition entre (3) et (6), (7) est accentuée par l'addition de N_2 . Ceci semble confirmé par le fait qu'en présence de H_2 , c'est-à-dire lorsque tous les Cl formés sont captés, la vitesse de formation de $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_4$ n'est pas modifiée par la présence de N_2 .

Les suggestions faites par Davis [13], concernant l'acte photophysique primaire dans le cas de la photolyse de CCl_4 à différentes longueurs d'onde, nous paraissent pouvoir également s'appliquer au cas de CFCl_3 et CF_2Cl_2 . L'absorption dans tout le domaine de longueurs d'onde utilisées conduit vrai-

semblablement à la même transition $n \rightarrow \sigma^*$. L'excitation électronique par les radiations de courte longueur d'onde, associée à une énergie vibrationnelle, caractériserait un état excité de relativement grande durée de vie et pouvant se désactiver



Cette conclusion semble confirmée par le fait qu'un apport d'énergie thermique favorise l'élimination moléculaire de Cl_2 . Nous avons effectué des photolyses de CFCl_3 en présence de Br_2 à différentes températures comprises entre 293 et 473 K; les résultats ont montré un accroissement de l'importance du processus (2) par rapport au processus (1) avec l'élévation de température, compte étant tenu des variations d'absorption ainsi que des réactions secondaires intervenant dans ces conditions expérimentales.

Remerciements

Nous tenons à remercier le Professeur T. M. Donahue d'avoir inspiré ce travail en attirant notre attention sur le problème de la nocivité des fréons.

References

- 1 M. J. Molina et F. S. Rowland, *Nature (London)*, **249** (1974) 810.
- 2 A. L. Hammond et T. H. Maugh, *Science*, **186** (1974) 335,
- 3 D. Marsh et J. Heicklen, *J. Phys. Chem.*, **69** (1965) 4410.
- 4 R. K. M. Jayanty, R. Simonaitis et J. Heicklen, *J. Photochem.*, **4** (1975) 203.
- 5 R. K. M. Jayanty, R. Simonaitis et J. Heicklen, *J. Photochem.*, **4** (1975) 381.
- 6 R. E. Rebbert et P. J. Ausloos, *J. Photochem.*, **4** (1975) 419.
- 7 T. Fujimoto et M. H. J. Wijnen, *J. Chem. Phys.*, **56** (1972) 4032.
- 8 R. Ausubel et M. H. J. Wijnen, *J. Photochem.*, **4** (1975) 241; *J. Photochem.*, **5** (1976) 233.
- 9 J. R. Majer, J. P. Simons, W. A. Noyes, G. S. Hammond et T. N. Pitt, *Adv. Photochem.*, **2** (1964) 137.
- 10 S. Hauteclouque, *J. Chim. Phys.*, **67** (1970) 771.
- 11 J. Doucet, P. Sauvageau et C. Sandorfy, *J. Chem. Phys.*, **58** (1973) 3708.
- 12 J. Bigeleisen, F. S. Klein, R. E. Weston, Jr., et M. Wolfsberg, *J. Chem. Phys.*, **30** (1959) 1340.
- 13 D. D. Davis, J. F. Schmidt, C. M. Neeley et R. J. Hanrahan, *J. Phys. Chem.*, **79** (1975) 11.