

RÉACTIONS DES RADICAUX CH_3 AVEC LES MOLÉCULES CCl_4 , CFCl_3 ET CF_2Cl_2

S. HAUTECLOQUE

E. R. C.N.R.S. 98, Laboratoire de Chimie Physique, Université Paris-Sud, 91405 Orsay (France)

(Reçu le 13 janvier 1977)

Résumé

Les réactions d'arrachement de chlore aux molécules CCl_4 , CFCl_3 et CF_2Cl_2 par les radicaux CH_3 sont étudiées entre 20 et 150 °C. Deux sources de radicaux sont utilisées: la photolyse de l'acétone aux longueurs d'ondes $\lambda \geq 3130 \text{ \AA}$ et la décomposition thermique du di-t-butylperoxyde. La réactivité est accrue par la présence du fluor et des vitesses dans le rapport 1:24:126 sont obtenues à 128 °C pour ces trois réactions. Les effets polaires sont discutés.

Summary

The Cl abstraction reactions from CCl_4 , CFCl_3 and CF_2Cl_2 by CH_3 radicals have been investigated within the temperature range 20 - 150 °C. Two radical sources were used: the photolysis of acetone at $\lambda \geq 3130 \text{ \AA}$ and the thermal decomposition of di-t-butylperoxide. An important increase of the reactivity is observed for the fluorinated molecules at 128 °C; the rates obtained for these three reactions are in the ratio 1:24:126. The polar effects are discussed.

Introduction

La dégradation troposphérique des hydrocarbures aliphatiques chlorés s'effectue par réaction avec quelques atomes et radicaux tels que Cl, $\text{O}(^3\text{P})$, OH, l'arrachement d'un atome H par ces espèces radicalaires étant rapide. Les différents mécanismes d'oxydation de ces hydrocarbures ont été discutés par Martens [1] et le processus le plus important est initié par la photodissociation de Cl_2 , l'un des principaux composants de l'atmosphère urbaine polluée.

Les molécules perhalogénées sont généralement beaucoup plus difficiles à détruire que les hydrocarbures partiellement halogénés, et particulièrement les molécules CFCl_3 et CF_2Cl_2 . L'attaque de ces molécules par les atomes de

chlore est relativement lente et n'est observable qu'à des températures élevées. Rowland et Molina, qui les premiers avaient dénoncé le danger de destruction d'ozone par les fréons dans la stratosphère [2], considèrent actuellement, par comparaison des quantités analysées présentes et des quantités envoyées dans l'atmosphère jusqu'à ce jour, qu'un processus non négligeable de dégradation troposphérique de la molécule CFCl_3 reste improbable [3].

Un examen de quelques-unes des réactions radicalaires d'arrachement de Cl à CFCl_3 et CF_2Cl_2 nous paraissait intéressant et les résultats expérimentaux que nous avons obtenus pour les radicaux CH_3 sont présentés ici. On sait que les répulsions coulombiennes jouent un grand rôle dans les réactions d'arrachement d'halogène et que la présence d'un ou plusieurs atomes F, très électronégatifs, sur le carbone lié à l'atome susceptible d'être détaché modifie la densité électronique au voisinage de cet atome; en fonction de l'électronégativité du radical attaquant, la réaction est alors facilitée ou ralentie. Dans le cas des radicaux CH_3 , nucléophiles [4], on s'attend à ce que la présence de l'atome F facilite la réaction. L'étude de la cinétique d'arrachement par les atomes H de Cl lié à divers méthanes halogénés parmi lesquels CFCl_3 [5] met en évidence une légère augmentation de réactivité des composés fluorés. Les réactions des radicaux CH_3 avec CCl_4 et CFCl_3 ont été étudiées en phase gazeuse par Tomkinson et Pritchard [6] qui observent à 130 °C le rapport de vitesse $k_{\text{CCl}_4}/k_{\text{CFCl}_3} \approx 10$. Plus récemment, les paramètres cinétiques obtenus par Tedder *et al.* [7] et concernant la réaction d'arrachement de Cl à CCl_4 par CH_3 ($k = 10^{8,6} \exp(-9100 \text{ cal}/RT)$) diffèrent sensiblement de ceux obtenus par Pritchard et ses collaborateurs ($k = 10^{13,2} \exp(-13400 \text{ cal}/RT)$) en montrant cette réaction comme un processus difficile.

La cinétique de la réaction de CH_3 avec CF_2Cl_2 n'a pas été étudiée à notre connaissance. Dans le but d'observer l'effet du fluor sur la cinétique d'arrachement de Cl à CFCl_3 et CF_2Cl_2 par les radicaux CH_3 , les vitesses de ces réactions ont été mesurées et comparées à celle de la réaction



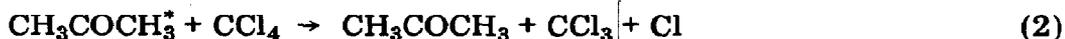
Conditions expérimentales

Deux sources de radicaux CH_3 ont été utilisées: la photolyse de l'acétone et la décomposition thermique du di-t-butylperoxyde [8].

Un dispositif classique de photolyse en phase gazeuse est utilisé. La cellule cylindrique en quartz de 5 cm de diamètre et 10 cm de longueur est maintenue dans un four thermostaté et reliée à un système à vide. Les analyses sont effectuées par chromatographie en phase gazeuse et les identifications par spectroscopie IR. Le rayonnement émis par une lampe Philips HPK 125 est filtré pour n'admettre dans la cellule que les radiations de longueur d'onde $\lambda \geq 3130 \text{ \AA}$.

La photolyse de l'acétone a été considérée par Steacie *et al.* [9] comme une source de radicaux CH_3 peu souhaitable en présence de certains hydro-

carbures chlorés par suite de la formation d'atomes Cl réagissant rapidement avec l'acétone. Au cours d'une étude de photolyse de CH_3COCH_3 en présence de CCl_4 , et pour $\lambda > 2200 \text{ \AA}$ ou $\lambda > 2800 \text{ \AA}$, ces auteurs concluent à la formation d'atomes Cl, soit par absorption directe d'un quantum, soit par dissociation consécutive à une désactivation par collision avec une molécule d'acétone excitée:



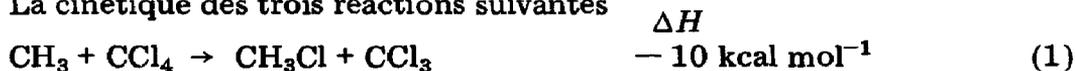
Dans nos conditions expérimentales où $\lambda \geq 3130 \text{ \AA}$ la dissociation C-Cl par absorption directe est exclue et la dissociation indirecte par réaction (2) est minimisée. Une dissociation par transfert d'énergie est possible, l'énergie nécessaire pour la rupture C-Cl étant de l'ordre de 70 kcal, nettement inférieure à l'énergie associée à un photon de 3130 Å. Cependant aucune trace de ClH consécutive à la formation d'atomes Cl n'est décelée au cours de nos expériences. De même, Whittle et Alcock [10], examinant une éventuelle décomposition photosensibilisée de CCl_4 au cours de la photolyse de CF_3COCF_3 , n'ont pas constaté l'intervention d'une réaction analogue à la réaction (2).

L'utilisation d'une autre source de radicaux devait confirmer les résultats obtenus par photolyse de l'acétone. La décomposition thermique du di-*t*-butylperoxyde a été effectuée dans une cellule Pyrex, à 120 et à 138 °C, en présence de CCl_4 , de CFCl_3 ou de CF_2Cl_2 .

La photolyse de l'acétone a permis d'étudier les réactions des radicaux CH_3 à des températures comprises entre 20 et 150 °C.

Résultats

La cinétique des trois réactions suivantes



a été suivie par mesure de la vitesse de formation de CH_3Cl . Cette réaction est en compétition avec la formation d'éthane:



En se référant aux paramètres cinétiques mesurés par Tedder *et al.* [7] pour la réaction (1), nos résultats permettent d'obtenir les courbes d'Arrhenius portées sur la Fig. 1. Les seules considérations d'enthalpie laissent prévoir une réactivité décroissante de (1) à (4). Nos résultats montrent au contraire des réactivités qui varient dans les rapports 1:24:126 pour ces trois réactions, à 128 °C. Les constantes de vitesse obtenues sont les suivantes:

$$k_3 = 10^{9.4} \exp(-8400 \text{ cal}/RT)$$

$$k_4 = 10^{9.1} \exp(-6300 \text{ cal}/RT)$$

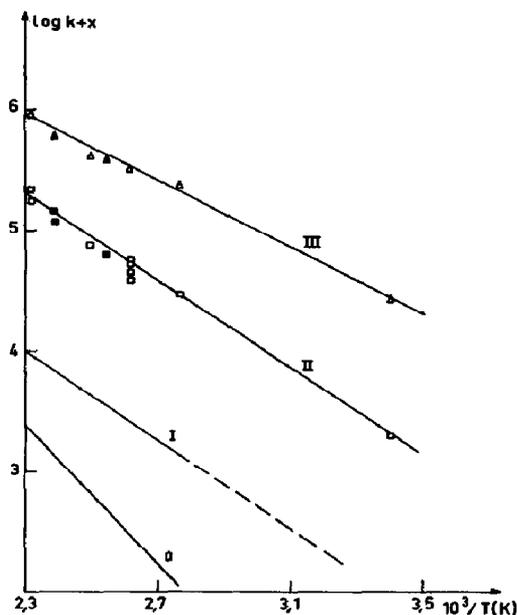


Fig. 1. Réaction des radicaux CH_3 avec: I CCl_4 ; II CFCl_3 ; III CF_2Cl_2 . La courbe 0 correspond aux valeurs obtenues par Tomkinson [8] ($x = -3$). La courbe I correspond aux valeurs obtenues par Tedder [7] ($x = 0$). Les courbes II et III sont relatives à la courbe I ($x = 0$). Les points \blacktriangle et \blacksquare sont obtenus lorsque la décomposition thermique du di-t-butylperoxyde est la source des radicaux CH_3 . Les autres valeurs sont observées à partir de la décomposition photochimique de l'acétone.

D'après la réf. 7

$$k_1 = 10^{8,6} \exp(-9100 \text{ cal}/RT)$$

La formation de CH_3 par décomposition thermique du di-t-butylperoxyde conduit aux mêmes résultats (Fig. 1). On peut donc conclure que la décomposition photosensibilisée de la molécule CCl_4 n'intervient pas sensiblement au cours de la photolyse de l'acétone.

Discussion

Le net accroissement de réactivité pour l'arrachement de Cl par CH_3 , quand on passe de CCl_4 à CFCl_3 puis à CF_2Cl_2 , peut à première vue paraître surprenant. L'énergie de dissociation de la liaison C-Cl augmente de CCl_4 à CFCl_3 puis à CF_2Cl_2 et la réaction devient plus difficile si l'on ne considère que les énergies des liaisons rompues et formées. Mais il est clair que, dans la plupart des réactions radicalaires, d'autres facteurs interviennent, et particulièrement la polarité du radical et du substrat. La présence de substituants électrophiles, soit dans le radical attaquant soit dans la molécule, est un facteur important de la réactivité. Le rôle du fluor, le plus électronégatif des halogènes, est ainsi de réduire la densité électronique au voisinage des atomes

fixés sur le même carbone. Dans le cas présent, d'importantes répulsions coulombiennes interviennent entre le radical CH_3 et l'atome Cl à extraire. Lorsque la charge négative au voisinage de cet atome est réduite, la réaction est facilitée. L'effet est accentué lorsque deux atomes de fluor sont présents. Il faut remarquer que la réaction (3) est thermoneutre, donc plus sensible à l'effet du substituant F, que les réactions (1) et (2). Bien qu'aucune relation ne permette d'estimer quantitativement ce type d'effet, un nombre suffisant de travaux les ont mis en évidence et ont tenté d'en cerner les causes. Pritchard *et al.*

[11] ont été les premiers à montrer une corrélation entre l'électronégativité de l'atome ou du radical attaquant et sa réactivité. Puis Szwarc et Evans [12] ont mis en évidence l'effet des groupes attracteurs d'électrons sur la cinétique des réactions d'arrachement d'halogène par les radicaux CH_3 en solution. La répulsion entre l'électron p du radical et la couche fermée de l'atome d'halogène contribue pour une grande part à l'énergie d'activation du processus. Szwarc et Evans [12] attribuent la décroissance de la répulsion à la polarisation de l'atome d'halogène. Dans de nombreux cas [13 - 15], et en particulier pour les arrachements d'halogènes, Whittle *et al.* ont mis en évidence ces effets compétitifs par des mesures d'énergie d'activation. Les revues d'ensemble rapportant ces effets concernent généralement les réactions de transfert d'hydrogène pour lesquelles existent de nombreuses données [16, 4]. Dans leur ensemble les discussions traitant des effets polaires restent superficielles. Mais leur examen permet de prévoir sinon l'évaluation de ces effets, du moins le sens de leur influence sur la réactivité.

A l'encontre de nos résultats qui donnent $r = k_3/k_1 = 24$, Tomkinson et Pritchard ont rapporté pour les réactions (3) et (1) des vitesses dans le rapport $r = 1/10$ (à la température de 130 °C). Ces résultats laissent supposer une faible répulsion entre CH_3 et Cl, ce qui peut surprendre si l'on considère la plupart des données existantes concernant ce type de réactions.

D'autre part, la vitesse de la réaction (1), réévaluée par Tedder *et al.* [7], est environ 100 fois plus faible à la même température que celle précédemment rapportée par Tomkinson.

Les réactions d'enlèvement de Cl à CCl_4 et CFCl_3 par les atomes H [5]



ont montré une variation analogue à celle que nous observons, bien que beaucoup plus faible. D'après les seules données thermochimiques, la réaction avec CCl_4 , plus exothermique, devrait être la plus rapide, or les auteurs observent des vitesses dont le rapport est $k_7(\text{CFCl}_3)/k_6(\text{CCl}_4) = 2/1,3$.

Un effet moins marqué de la substitution du chlore par le fluor s'explique dans le cas des réactions d'atome H car il s'agit de réactions très exothermiques (20 kcal de plus que pour les réactions analogues de CH_3). Les répulsions entre H et Cl sont beaucoup plus faibles que les répulsions entre CH_3 et Cl et, dans le complexe, l'atome Cl est plus éloigné du radical halogéné donc moins influencé par l'effet du fluor.

D'autres données expérimentales qui peuvent être rapprochées de nos résultats sont relatives à l'enlèvement d'un H aux molécules CH_4 , CH_3F , CH_2F_2 , CHF_3 par les radicaux CH_3 [17]. La formation de CH_4 à partir de ces quatre molécules nécessite une énergie d'activation, de 14,8; 11,4; 10,2 et 11,4 kcal, tandis que les énergies de dissociation de la liaison C-H sont de 104, 101, 101 et 106 kcal. Une compétition intervient entre effet polaire et effet dû aux différences d'énergie de dissociation. Le radical CH_3 étant nucléophile, la présence de F facilite la réaction en réduisant la charge sur l'atome H transféré, et cependant la légère augmentation d'énergie d'activation observée dans le cas de CHF_3 est due à l'accroissement de l'énergie de dissociation de la liaison C-H: les deux effets sont dus à l'électronégativité du fluor.

Conclusion

Il semble bien que les effets polaires particulièrement importants que nous observons pour les réactions (1), (2) et (3) soient attribuables au caractère électronégatif de F, à l'importance des répulsions $\text{CH}_3 \cdots \text{Cl}$, ainsi qu'au caractère nucléophile des radicaux CH_3 .

Dans la troposphère, les radicaux CH_3 sont formés essentiellement par réaction des radicaux Cl et OH [18, 19] avec CH_4 , et leur concentration, liée aux diverses réactions de disparition avec les atomes, radicaux et molécules présents, est difficile à estimer.

En dépit de l'accroissement de réactivité que nous observons pour les réactions (2) et (3) par rapport à la réaction (1), la destruction des fréons CFCl_3 et CF_2Cl_2 par les radicaux CH_3 reste une réaction lente en comparaison de la destruction des hydrocarbures partiellement halogénés par les atomes de chlore.

Bibliographie

- 1 G. J. Martens, *L'Actualité Chimique*, Nov. (1975) 8.
- 2 M. J. Molina et F. S. Rowland, *Nature* (London), 249 (1974) 810.
- 3 F. S. Rowland et M. J. Molina, *J. Phys. Chem.*, 80 (1976) 2049.
- 4 J. M. Hay, *Reactive Free Radicals*, Academic Press, New York, 1974, p. 135.
- 5 D. T. Clark et J. M. Tedder, *Trans. Faraday Soc.*, 518 (1) (1966) 393; 518 (2) (1966) 399; 518 (3) (1966) 405.
- 6 D. M. Tomkinson et H. O. Pritchard, *J. Phys. Chem.*, 70 (1965) 1579.
- 7 J. Currie, H. Sidebotton et J. Tedder, *Int. J. Chem. Kinet.*, 6 (1974) 481.
- 8 D. M. Tomkinson, J. P. Galvin et H. O. Pritchard, *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 541.
- 9 R. J. Cvetanovic, F. A. Raal et E. W. R. Steacie, *Can. J. Chem.*, 31 (1959) 171.
- 10 W. G. Alcock et E. Whittle, *Trans. Faraday Soc.*, 62 (1966) 134.
- 11 H. O. Pritchard, J. B. Pycke et A. F. Trotman-Dickenson, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 2629.
- 12 F. W. Evans et M. Szwarc, *Trans. Faraday Soc.*, 57 (1) (1961) 1905.
- 13 A. M. Tarr, J. W. Coomber et E. Whittle, *Trans. Faraday Soc.*, 61 (1965) 1182.

- 14 W. G. Alcock et E. Whittle, *Trans. Faraday Soc.*, 62 (1966) 134.
- 15 W. G. Alcock et E. Whittle, *Trans. Faraday Soc.*, 62 (1966) 665.
- 16 P. Gray, A. A. Herold et A. Jones, *Chem. Rev.*, 71 (1971) 247.
- 17 R. D. Giles, L. M. Quick et E. Whittle, *Trans. Faraday Soc.*, 63 (1967) 662.
- 18 S. C. Wolfsy, J. C. Mc Connell et M. B. Mc Elroy, *J. Geophys. Res.*, 77 (1972) 4477.
- 19 H. Levy, *Planet. Space Sci.*, 20 (1972) 919; 21 (1973) 575.