

## PHOTOLYSE DE $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ DANS L'UV PROCHE

S. HAUTECLOQUE

E.R.A. 718, Université Paris-Sud 91405 Orsay (France)

(Reçu le 16 mars 1979)

### Résumé

La photolyse de  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  gazeuse a été étudiée à température ambiante pour  $\lambda = 190$  nm,  $\lambda \geq 185$  nm et  $\lambda \geq 220$  nm à des pressions variant entre 10 et 75 Torr. Les éliminations de Cl, HCl et  $\text{Cl}_2$  interviennent, la rupture C—Cl étant le processus primaire dominant. Deux types de molécules excitées aboutissent à la formation soit de  $\text{CH}_2\text{CCl}_2$  par un processus sensible à la pression pour les excitations de plus haut niveau, soit de  $\text{CHClCHCl}$  pour tout le domaine d'excitation. De même, deux processus correspondant à des niveaux d'excitation différents semblent être à l'origine de l'élimination de  $\text{Cl}_2$ . Cette dernière réaction n'est pas observée pour  $\lambda \geq 220$  nm.  $\text{Br}_2$  et  $\text{I}_2$  sont utilisés comme capteurs de radicaux.

### Summary

The photolysis of the gas  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  was studied in the pressure range 10 - 75 Torr at  $\lambda = 190$  nm,  $\lambda \geq 185$  nm and  $\lambda \geq 220$  nm. Elimination of Cl, HCl and  $\text{Cl}_2$  occur. Rupture of the C—Cl bond is the dominant primary process. The shortest excitation wavelengths produce  $\text{CH}_2\text{CCl}_2$  in a pressure-dependent process. Formation of *trans*- $\text{CHClCHCl}$  is observed at every wavelength. In addition two excited molecules with different energy levels seem to be responsible for the elimination of  $\text{Cl}_2$ . These reactions are not observed at  $\lambda \geq 220$  nm.  $\text{Br}_2$  and  $\text{I}_2$  were added as free radical interceptors.

### 1. Introduction

Divers éthanes halogénés ont été récemment étudiés et en particulier leur décomposition photochimique, dans l'UV vide [1 - 8]. Le rôle des halogènes sur les processus primaires est encore mal connu. On a tenté d'établir un lien entre les différentes voies dissociatives observées et les transitions électroniques induites par les photons [9, 10]. Les états de

Rydberg favorisent les éliminations moléculaires de  $X_2$  ou  $HX$ , tandis que les états de valence consécutifs à l'excitation d'un électron non liant de l'halogène conduisent essentiellement à la rupture de la liaison  $C-X$ .

Cependant, dès l'absorption de photons de grandes longueurs d'onde pour lesquels des états de Rydberg ne peuvent pas être invoqués, il y a compétition entre plusieurs processus d'élimination d'atomes et de molécules. Ainsi, dans le cas des fréons  $CF_2Cl_2$  et  $CFCl_3$  [11] et de  $CCl_4$  [12] les éliminations de  $Cl_2$  procèdent par différentes voies suivant la longueur d'onde d'excitation.

Nous nous sommes proposés d'étudier la molécule  $CH_3CCl_3$  pour laquelle les éliminations de  $Cl$ ,  $HCl$  et  $Cl_2$  sont susceptibles d'entrer en compétition. D'autre part un rôle analogue à celui des fréons, à savoir, la destruction d'ozone dans la stratosphère, a été attribué récemment à ce composé [13] dont, par ailleurs, l'usage industriel se développe.

Salomon *et al.* [14] ont photolysé  $CH_3CCl_3$  à 147 nm, longueur d'onde pour laquelle l'élimination de  $HCl$  est le processus dominant. Les auteurs observent aussi l'élimination de chlore moléculaire ainsi que la rupture  $C-C$ , mais n'observent plus la rupture  $C-Cl$ . La photolyse du 1,1-dichloroéthane avait permis à Fujimoto et Wijnen [1] d'observer parallèlement les éliminations de  $Cl$ ,  $HCl$  et  $H_2$  pour  $\lambda > 220$  nm, et l'élimination de  $Cl_2$  pour  $\lambda < 220$  nm.

Mentionnons également les travaux de Clark *et al.* [15] concernant l'élimination de  $HCl$  à partir d'éthanes chlorés excités vibrationnellement.

Nous nous proposons d'étudier la photodécomposition de  $CH_3CCl_3$  pour  $\lambda \geq 185$  nm,  $\lambda \geq 220$  nm et  $\lambda = 190$  nm.

Le rendement des éliminations moléculaires croît avec l'énergie des photons et nous nous plaçons ainsi dans les conditions correspondant à un faible rendement et pour lesquelles des molécules excitées stabilisables par collisions peuvent apparaître [1, 12]. Les processus non stabilisables, insensibles aux variations de pression bien que présents dans tout le domaine d'absorption, sont plutôt induits par les photons de haute énergie (UV vide).

L'étude des rendements quantiques de processus dissociatifs en fonction de l'énergie du photon absorbé a mis en évidence des domaines d'énergie bien définis correspondant à des processus différents pour la même réaction [12, 16]. Une transition brutale apparaît entre ces domaines, et la région spectrale précédant immédiatement cette transition est intéressante du point de vue cinétique. Les molécules excitées de grande durée de vie pour lesquelles des réarrangements internes interviennent avant la dissociation sont en effet observables dans cette région par la technique des collisions.

Notre but est d'observer les processus dissociatifs de  $CH_3CCl_3$  en fonction de la pression aux longueurs d'onde précitées.

## 2. Conditions expérimentales

Le trichloroéthane est purifié par distillation fractionnée et atteint une pureté de 99,99%. Tous les produits, y compris l'iode et le brome, sont introduits parfaitement secs dans la cellule.

Les photolyses sont effectuées à température ambiante à l'aide d'un dispositif classique déjà décrit [11]. Des cellules cylindriques de 1 cm ou 10 cm de passage optique sont utilisées.

La source lumineuse est une lampe à deutérium (200 W). Un filtre (190N ARC) à bande passante de 20 nm de largeur transmet essentiellement  $\lambda = 190$  nm. Un certain nombre d'expériences correspondent à l'émission non filtrée  $\lambda \geq 185$  nm, et l'élimination des plus courtes longueurs d'onde permet l'excitation à  $\lambda \geq 220$  nm. L'absorption de  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  commence très faiblement vers 250 nm et présente un maximum vers 208 nm. Les coefficients d'extinction suivants ont été déterminés (Tableau 1).

TABLEAU 1

| $\lambda(\text{nm})$                                  | 235 | 230 | 220  | 208 | 200 | 190 | 147 |
|---|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|
| $\epsilon(\text{atome}^{-1} \text{ cm}^{-1})$<br>[14] | 8,9 | 22  | 67,2 | 381 | 280 | 179 | 475 |

Pour  $\lambda \geq 185$  nm la plus grande partie des photons absorbés sont compris entre 190 et 220 nm, domaine correspondant au maximum d'émission de la lampe à deutérium.

L'intensité absorbée est proportionnelle à la concentration de  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  dans tout le domaine étudié. Les durées de photolyse sont de l'ordre de 10 - 30 min.

Les produits sont analysés par un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur à catharomètre; deux colonnes SE30 et Porapak T sont utilisées. Les identifications sont réalisées au moyen d'un spectromètre de masse couplé à un chromatographe (Hewlett Packard).

Les vitesses de formation des produits de photolyse sont suffisantes dans ces conditions pour qu'une assez bonne précision soit obtenue par analyse. Chaque point des courbes (Figs. 1 et 2) correspond à la moyenne de 2 - 5 expériences identiques. Des rendements quantiques, bien que correspondant à des bandes d'énergie (très étroite dans le cas de  $\lambda = 190$  nm), sont donnés à titre indicatif pour comparaison.

### 3. Résultats

#### 3.1. Photolyse de $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ seul

Le trichloroéthane est photolysé à température ambiante à des pressions variant de 10 à 75 Torr. Les principaux produits formés sont les suivants:  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_2\text{CCl}_2$ , *trans*- $\text{CHClCHCl}$ ,  $\text{CH}_2\text{ClCCl}_3$  et  $(\text{CH}_3\text{CCl}_2)_2$ . D'autre part, les espèces radicalaires  $\text{CH}_3\text{CCl}$  et  $\text{CHCl}$  s'associent pour former un composé qui n'a pas pu être identifié et dont la concentration croît avec la durée d'irradiation. Le pic chromatographique correspondant montre un temps de rétention inférieur à celui de  $(\text{CH}_3\text{CCl}_2)_2$  et n'apparaît pas si

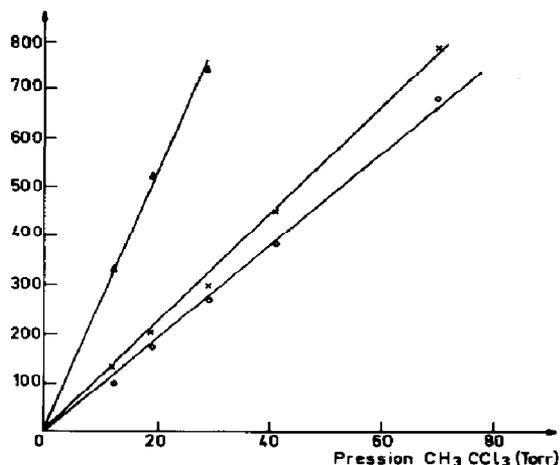


Fig. 1. Vitesses de formation (unités arbitraires) de *trans*-CHClCHCl (○), CH<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> (×) et (CH<sub>3</sub>CCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (△) en fonction de la pression de CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub> et pour  $\lambda \geq 220$  nm. Chaque point représente la moyenne de 4 - 5 expériences identiques.

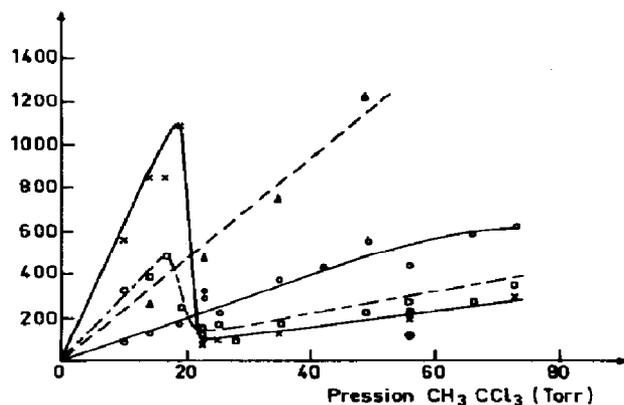


Fig. 2. Vitesses de formation (unités arbitraires) des produits de photolyse de CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub> en fonction de la pression de CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub> et pour  $\lambda \geq 185$  nm: ×, CH<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> (vitesse × 10); ○, *trans*-CHClCHCl; △, (CH<sub>3</sub>CCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; □, produit issu de CH<sub>2</sub>CCl non identifié (seule la variation de sa vitesse est significative); ★, ●, les vitesses de formation de CH<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> et *trans*-CHClCHCl observées en présence de 199 Torr de N<sub>2</sub>.

$\lambda \geq 220$  nm. Parmi les ions présents dans le spectre de masse, aucun ne contient un carbone portant plus d'un chlore.

Les trois éliminations de Cl, HCl et Cl<sub>2</sub> interviennent pour  $\lambda \geq 185$  nm. Pour  $\lambda \geq 220$  nm il n'y a pas élimination de Cl<sub>2</sub>. Le rendement quantique  $\Phi$  de transformation de CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub> ne varie pas sensiblement pour l'ensemble de nos conditions expérimentales. Sa valeur moyenne est  $0,77 \pm 0,03$  (Tableau 2).

### 3.1.1. Rupture C-Cl

Environ 72 - 77% de la photolyse de CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub> se fait par rupture C-Cl pour l'ensemble du domaine spectral:

TABLEAU 2

Rendements quantiques de quelques produits de photolyse de  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ 

| Pression                            | $\Phi_{\text{CH}_2\text{CCl}_2}$ | $\Phi_{\text{CHClCHCl}}$ | $\Phi_{(\text{CH}_3\text{CCl}_2)_2}$ |
|-------------------------------------|----------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|
| 1 <sup>a</sup> 12                   | 0,07                             | 0,11                     | 0,26                                 |
| 18                                  | 0,068                            | 0,09                     | n.d.                                 |
| 35                                  | 0,04                             | 0,12                     | 0,28                                 |
| 60                                  | 0,035                            | 0,11                     | 0,23                                 |
| 2 <sup>a</sup> 10                   | 0,08                             | 0,123                    | n.d.                                 |
| 14                                  | 0,089                            | 0,131                    | 0,291                                |
| 17                                  | 0,064                            | n.d.                     | n.d.                                 |
| 19                                  | 0,073                            | 0,119                    | n.d.                                 |
| 23                                  | 0,036                            | 0,129                    | 0,21                                 |
| 25                                  | 0,050                            | 0,115                    | n.d.                                 |
| 35                                  | 0,049                            | 0,149                    | 0,298                                |
| 42                                  | n.d.                             | 0,131                    | n.d.                                 |
| 49                                  | n.d.                             | 0,143                    | 0,316                                |
| 56                                  | 0,049                            | 0,109                    | n.d.                                 |
| 56 + (199 Torr<br>de $\text{N}_2$ ) | 0,053                            | 0,029                    | n.d.                                 |
| 66                                  | n.d.                             | 0,118                    | n.d.                                 |
| 73                                  | 0,055                            | 0,122                    | n.d.                                 |
| 3 <sup>a</sup> 12                   | 0,13                             | 0,098                    | 0,29                                 |
| 19                                  | 0,12                             | 0,101                    | 0,30                                 |
| 29                                  | 0,11                             | 0,104                    | 0,29                                 |
| 41                                  | 0,129                            | 0,11                     | n.d.                                 |
| 70                                  | 0,117                            | 0,102                    | n.d.                                 |

n.d., non déterminé.

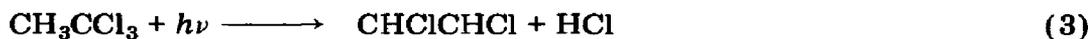
<sup>a</sup>1,  $\lambda = 190$  nm; 2,  $\lambda \geq 185$  nm (absorption maximum à 208 nm); 3,  $\lambda \geq 220$  nm (absorption maximum à 220 nm).

Le dimère  $(\text{CH}_3\text{CCl}_2)_2$  se forme mais son analyse est difficile car il se dépose sur les parois de la cellule et il n'a pas toujours été recueilli entièrement. Des nettoyages fréquents dûs à divers dépôts sont nécessaires.

Le rendement quantique  $\Phi$  de la réaction (1) ne varie pas sensiblement de 185 à 250 nm et vaut approximativement 0,6.

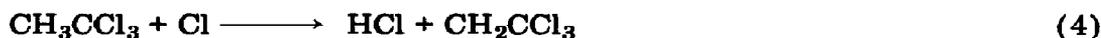
### 3.1.2. Elimination de HCl

Dès les plus grandes longueurs d'onde ( $\lambda \geq 220$  nm) on observe l'élimination de HCl, donnant naissance à deux isomères  $\text{CH}_2\text{CCl}_2$  et *trans*-CHCl-CHCl:



La formation de  $\text{CH}_2\text{CCl}_2$  n'est reproductible que pour une cellule et des réactifs parfaitement exempts de trace d'eau ou d'air. Une réaction parasite rapide peut en effet devenir prédominante. Une autre difficulté réside dans l'intervention de la réaction inverse de (2).

HCl est formé par les réactions (2) et (3) et par la réaction secondaire suivante:



Sa concentration croît au cours de la photolyse.

Ainsi la vitesse apparente de formation de  $\text{CH}_2\text{CCl}_2$  diminue avec la durée d'irradiation; cette diminution devient sensible au-delà de 10 min d'irradiation. Par contre cette durée est sans effet sur la vitesse de la réaction (3). Les plus courtes longueurs d'onde favorisent la réaction (3) par rapport à la réaction (2).

La réaction (2) dépend de la pression, sa vitesse étant accrue aux pressions inférieures à 20 Torr; pour  $\lambda \geq 220$  nm cette dépendance n'a pas été décelée (Figs. 1 et 2).

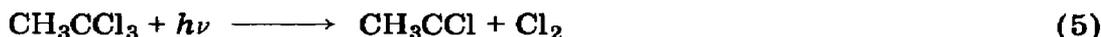
La réaction (3) ne montre une dépendance de la pression qu'au-delà de 50 Torr. Une addition de  $\text{N}_2$  réduit la formation de *trans*- $\text{CHClCHCl}$  (Fig. 2).

Pour  $\lambda < 220$  nm la présence de molécules issues des fragments  $\text{CHCCl}$  laisse supposer qu'une décomposition de  $\text{CH}_2\text{CCl}_2$  peut intervenir par élimination de HCl. Des traces d'acétylène  $\text{CHCCl}$  sont également présentes.

Des expériences complémentaires effectuées en présence de  $\text{Br}_2$  et  $\text{I}_2$  ont permis de préciser les mécanismes d'élimination de HCl. Ces résultats sont rapportés au paragraphe 3.2.

### 3.1.3. Elimination de $\text{Cl}_2$

La réaction



paraît intervenir pour  $\lambda = 190$  nm et  $\lambda \geq 185$  nm. Le radical  $\text{CH}_3\text{CCl}$  serait à l'origine de deux produits, d'une part  $\text{CH}_2\text{CHCl}$  détecté dans un certain nombre d'expériences en quantité très faible et irreproductible



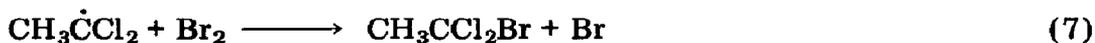
d'autre part un produit non identifié à chaîne carbonée qui ne semble pas être un simple polymère de ce radical. Ce dernier produit apparaît en quantité proportionnelle à la durée de l'irradiation. Sa vitesse de formation suit, en fonction de la pression de  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ , une variation analogue à celle observée pour  $\text{CH}_2\text{CCl}_2$  (Fig. 2). Il est permis de supposer que ces variations traduisent celles de la réaction (5).

### 3.2. Photolyse de $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ en présence de $\text{Br}_2$ ou de $\text{I}_2$

$\text{Br}_2$  étant présent, les produits observés après irradiation à  $\lambda \geq 185$  nm, outre  $\text{CH}_2\text{CHCl}$ ,  $\text{CH}_2\text{CCl}_2$  et *trans*- $\text{CHClCHCl}$ , en faible quantité, sont essentiellement les deux composés  $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{Br}$  et  $\text{CH}_2\text{BrCCl}_2\text{Br}$ .

En présence de  $I_2$  on n'observe pas  $CH_2I CCl_2I$  analogue au composé bromé.  $CH_2CCl_2$ ,  $(CH_3CCl_2)_2$  et  $CH_3CCl_2I$  sont présents: les radicaux  $CH_3CCl_2$  ne sont pas tous captés par l'iode. Les quantités de  $CH_2CCl_2$  recueillies ne rendent pas compte de toutes les éliminations de  $HCl$ , par comparaison avec les expériences effectuées sur  $CH_3CCl_3$  pur ou en présence de  $Br_2$ ; il semble que les molécules lourdes diiodées n'aient pas été recueillies. Les produits analysés ne rendant pas compte de toutes les dissociations, les expériences avec capteurs n'ont pas pu donner lieu à une étude quantitative.

La formation de  $CH_2BrCCl_2Br$  n'est pas attribuable à une addition de  $Br_2$  sur la molécule  $CH_2CCl_2$ ; en effet, des expériences mettant en présence ces molécules dans des conditions identiques d'irradiation, de température et de concentration ont montré que cette addition n'intervient pas. La formation de  $CH_2BrCCl_2Br$  pourrait être attribuée à des attaques de  $CH_3CCl_3$  ou de  $CH_3CCl_2Br$  par des atomes  $Br$  ou  $Cl$ , suivies d'addition de brome; cependant ni la concentration de brome, ni la durée d'irradiation ne paraissent avoir d'effet sur la formation de ce composé. On peut alors admettre qu'il s'agit d'une réaction radicalaire analogue à celle formant  $CH_3CCl_2Br$



c'est-à-dire



ce qui implique une élimination de  $HCl$  n'entraînant pas simultanément la formation de la double liaison  $C=C$ . Des considérations énergétiques peuvent rendre compte de ces observations.

#### 4. Discussion

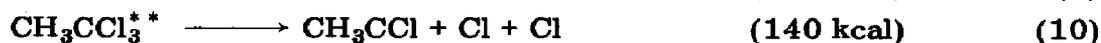
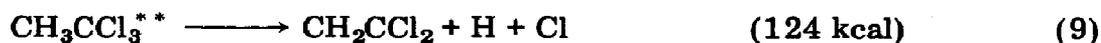
L'ensemble des résultats indique la présence de plusieurs types de molécules excitées de durées de vie différentes.

Tandis que la réaction (1) de rupture  $C-Cl$  intervient dans tous les domaines de longueur d'onde et de pression étudiés, quelles que soient les additions de  $Br_2$ ,  $I_2$ ,  $N_2$  ou  $O_2$  par un processus unique, les éliminations de  $HCl$  et  $Cl_2$  paraissent être dues à au moins deux mécanismes.

D'une manière analogue, la photolyse de  $CCl_4$  [12] avait montré la présence de deux espèces de molécules excitées précurseurs de l'élimination de  $Cl_2$ , l'une d'elle ne pouvant intervenir qu'aux très faibles pressions. Nous pensons être en présence d'un phénomène comparable pour les éliminations moléculaires à partir de  $CH_3CCl_3^*$ .

##### 4.1. Elimination de $HCl$ et $Cl_2$

Les énergies apportées par les photons de 185 à 240 nm sont comprises entre 154,6 et 119,3 kcal. Les résultats nous permettent ainsi d'envisager les réactions suivantes:



Les valeurs entre parenthèses sont les énergies minima nécessitées par les réactions en ne considérant que les données thermochimiques concernant les ruptures et formations de liaisons. Les réactions (9) et (10) ne peuvent intervenir, d'après les énergies nécessitées, que pour  $\lambda \leq 230 \text{ nm}$  et  $\lambda \leq 204 \text{ nm}$ .

Les réactions suivantes peuvent par contre avoir lieu à des énergies inférieures:



Un photon de 230 nm est encore porteur de 130 kcal. Un important excès d'énergie doit donc être réparti entre les fragments des réactions (11) et (12) dans tout le domaine de longueur d'onde étudié. Ainsi  $\text{CH}_2\text{CCl}_2$  porteur d'énergie vibrationnelle peut s'isomériser



ou former la molécule  $\text{CH}_2\text{CCl}_2$  par désactivation



Ces réactions peuvent toutes intervenir pour  $\lambda \geq 185 \text{ nm}$ . La vitesse d'isomérisation croît avec l'énergie des photons.

Aux pressions inférieures à 18 Torr, toutes ces réactions interviennent et tous les produits des réactions (9) - (14) sont présents. Au-delà de cette pression, la vitesse de formation de  $\text{CH}_2\text{CCl}_2$  diminue rapidement, ce que nous attribuons à la désactivation vibrationnelle par collision de la molécule excitée précurseur de la réaction (9), en supposant qu'il s'agit d'une molécule excitée de grande durée de vie. Les réactions (9) et (10) suivent la même variation avec la pression, ce qui laisse supposer qu'elles ont la même molécule parente.

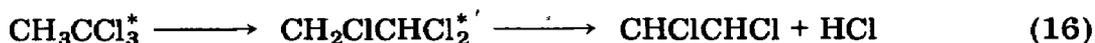
Au-delà de 25 Torr, l'élimination de HCl aboutit essentiellement à la formation de *trans*-CHClCHCl mais également à la formation de  $\text{CH}_2\text{CCl}_2$  (vitesse de formation CHClCHCl/vitesse de formation  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\dot{\text{C}}\text{Cl}_2 = 27$ ): une répartition d'énergie interne au sein du biradical  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\dot{\text{C}}\text{Cl}_2$  conduirait à l'isomérisation. Cette vitesse reste constante jusqu'à 45 Torr et diminue au-delà de cette pression. Une addition de  $\text{N}_2$  (Fig. 2) réduit la vitesse de la réaction (13). Cependant la formation de  $\text{CH}_2\text{CCl}_2$  n'est que très légèrement accrue par cette addition, ce qui laisse supposer que les biradicaux  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\dot{\text{C}}\text{Cl}_2$  participent à d'autres réactions que la réaction (14), telles que la dissociation



ou à des réactions radicalaires.

Outre le processus faisant intervenir la réaction (11) comme intermédiaire dans la formation de *trans*-CHClCHCl, une autre explication serait

une modification de la structure de  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  excité, avant l'élimination de  $\text{HCl}$ :



Pour  $\lambda \geq 220$  nm (Fig. 1), les vitesses de formation de  $\text{CHClCHCl}$  et  $\text{CH}_2\text{CCl}_2$  sont du même ordre de grandeur. Les réactions (9) et (10), si elles interviennent, ne sont pas décelables. A 147 nm [14], le processus dominant la photolyse de  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  est l'élimination de  $\text{HCl}$  accompagnée de la formation de  $\text{CH}_2\text{CCl}_2$  (60% de l'ensemble des photodécompositions alors que dans nos conditions elle est de l'ordre de 25%). Les photons les plus énergétiques favorisent les éliminations moléculaires. Salomon *et al.* [14] n'observent pas la formation de *trans*- $\text{CHClCHCl}$ , et en dépit de l'énergie élevée associée aux photons de 147 nm,  $\text{CH}_2\text{CCl}_2$  formé avec un rendement constant pour des pressions croissantes ne montre qu'une légère décomposition. En conséquence, les auteurs supposent que cette molécule est formée pour la plus grande part dans un état excité électroniquement.

Nos résultats sont obtenus pour des énergies beaucoup plus faibles et il n'est pas surprenant que les réactions d'élimination de  $\text{HCl}$  et  $\text{Cl}_2$  à partir de molécules excitées de grande durée de vie n'interviennent plus à 147 nm où d'autres voies dissociatives rapides sont responsables de ces éliminations.

#### 4.2. Rupture C—Cl

L'élimination d'atome  $\text{Cl}$  constitue le processus dominant dans tout le domaine de longueurs d'onde étudié. Elle est indépendante de la pression ainsi que des additions de  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{N}_2$  ou  $\text{O}_2$ . L'excitation des électrons non liants des atomes  $\text{Cl}$  induit les états anti-liants  $n\sigma^*$  qui conduisent rapidement à la rupture C—Cl, selon un mécanisme bien connu qui caractérise les molécules halogénées excitées par les photons les moins énergétiques. Pour  $\lambda = 147$  nm, Salomon *et al.* [14] n'observent plus cette rupture. L'élimination de  $\text{HCl}$  devient alors le processus dominant.

Nous n'avons pas observé de variation déterminante concernant la dissociation C—Cl en fonction de la longueur d'onde dans le domaine que nous avons étudié.

### 5. Conclusion

Des processus complexes interviennent au cours de la photolyse de  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ . La répartition d'énergie vibrationnelle, soit au sein de la molécule excitée, soit dans les fragments, semble être la cause de cette complexité. Les éliminations moléculaires procèdent par des mécanismes différents selon les domaines de longueur d'onde d'excitation. La représentation de  $\Phi(\text{Cl}_2)$  en fonction de  $\lambda$  pour les molécules  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CCl}_3\text{F}$  et  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  [12] fait apparaître une discontinuité aux alentours de 185 nm pour  $\text{CCl}_4$  et entre 165 et 147 nm pour  $\text{CCl}_3\text{F}$  et  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , impliquant que deux types d'éliminations de  $\text{Cl}_2$  caractérisent les deux régions spectrales ainsi délimitées. Dans la région spectrale des plus grandes longueurs d'onde, il y a possibilité, aux

faibles pressions pour lesquelles l'énergie vibrationnelle peut jouer un rôle, pour qu'apparaissent des modes supplémentaires d'élimination. Il en va de même pour l'élimination de HCl à partir de  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ .

La nature des états excités rend compte de la plupart des processus photochimiques primaires. Les états de valence correspondent à la rupture C—Cl tandis que les états de Rydberg conduisent aux éliminations moléculaires. Cependant l'expérience montre que les états de valence conduisent également à des éliminations moléculaires. Il existe pour ces états des niveaux vibroniques élevés pour lesquels le caractère anti-liant C—Cl est réduit. Les réactions impliquant un réarrangement interne n'apparaissent que si la molécule excitée a la durée de vie correspondante.

Pour  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ , comme pour l'ensemble des alcanes halogénées, l'évolution photochimique directe conduisant à la rupture carbone-halogène après absorption d'un photon de grande longueur d'onde peut être en compétition avec une évolution indirecte mettant en jeu une répartition d'énergie au sein de la molécule et conduisant à divers chemins dissociatifs, tels que l'élimination de fragments moléculaires ou de plusieurs atomes.

En ce qui concerne la destruction d'ozone atmosphérique par les atomes de chlore issus de la décomposition photochimique de  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ , la présence des éliminations moléculaires que nous observons pour des conditions voisines de celles de la stratosphère ne réduit pas sensiblement le danger que présente une telle éventualité.

## Remerciements

Une aide expérimentale nous a été apportée par le laboratoire des Carbocyles (M. Cognac). Nous remercions particulièrement J. M. Dedieu pour sa participation à l'analyse des produits par couplage chromatographie-spectrométrie de masse.

## Références

- 1 T. Fujimoto et M. H. J. Wijnen, *J. Chem. Phys.*, **56** (1972) 4032.
- 2 L. Cremieux et J. A. Herman, *Can. J. Chem.*, **52** (1974) 3098.
- 3 T. Ichimura, A. W. Kirk, G. Kramer et E. Tschuikow-Roux, *J. Photochem.*, **6** (1976) 77.
- 4 T. Ichimura, A. W. Kirk et E. Tschuikow-Roux, *Int. J. Chem. Kinet.*, **9** (1977) 743.
- 5 T. Ichimura, A. W. Kirk et E. Tschuikow-Roux, *J. Phys. Chem.*, **81** (1977) 1153.
- 6 D. Salomon, A. W. Kirk et E. Tschuikow-Roux, *Int. J. Chem. Kinet.*, **9** (1977) 619.
- 7 T. Ichimura, A. W. Kirk et E. Tschuikow-Roux, *J. Phys. Chem.*, **81** (1977) 2040.
- 8 A. J. Frank et R. J. Hanrahan, *J. Phys. Chem.*, **82** (1978) 2194.
- 9 C. Sandorfy, *Z. Phys. Chem.*, **101** (1976) 307.
- 10 J. R. Majer et P. J. Simons, *Adv. Photochem.*, **2** (1964) 137.
- 11 S. Hauteclouque et A. Bernas, *J. Photochem.*, **7** (1977) 73.
- 12 S. Hauteclouque, *J. Photochem.*, **9** (1978) 385.
- 13 McConnell et H. J. Schiff, *Science*, **199** (1978) 174.
- 14 D. Salomon, A. W. Kirk et E. Tschuikow-Roux, *J. Photochem.*, **7** (1977) 345.
- 15 W. G. Clark, D. W. Setser et E. E. Siefert, *J. Phys. Chem.*, **74** (1970) 1670.
- 16 A. Wieckowski et G. J. Collin, *J. Phys. Chem.*, **81** (1977) 2592.