

PHOTOLYSE DE CHFCl_2 DANS L'UV PROCHE

S. HAUTECLOQUE

E.R.A. 718, Laboratoire de Chimie Physique, Université Paris-Sud, 91405 Orsay (France)

(Reçu le 2 mai 1979)

Résumé

La photolyse de CHFCl_2 seul ou en présence de Br_2 a été effectuée à $\lambda = 190$ nm, $\lambda \geq 185$ nm et $\lambda \geq 170$ nm pour des pressions variant de 10 à 130 Torr. Parallèlement à la rupture C—Cl, des processus d'élimination de HCl et Cl_2 interviennent. Malgré la difficulté de capter les diradicaux sous forme de produits analysables (importante addition de HCl), on peut observer que l'élimination de HCl dépend de la pression: son rendement aux faibles pressions est environ 15% de celui de la rupture C—Cl. La formation des radicaux CHF n'intervient que très faiblement.

Summary

The gas phase photolysis of CHFCl_2 , pure or with added Br_2 , has been studied at $\lambda = 190$ nm, $\lambda \geq 185$ nm and $\lambda \geq 170$ nm over a pressure range from 10 to 130 Torr. In addition to C—Cl bond rupture, molecular eliminations of HCl and Cl_2 occur. In spite of the difficulty of intercepting the diradicals to form analysable products (large addition of HCl), it is possible to observe a variation of the HCl elimination with pressure: $\phi_{\text{HCl}}/\phi_{\text{Cl}} \approx 15\%$ at low pressure. The formation of CHF radicals is much less important than that of CFCl.

1. Introduction

Les photolyses de divers méthanes perhalogénés [1 - 6] ayant mis en évidence plusieurs modes de dissociation compétitifs dès l'absorption d'une lumière de longueur d'onde susceptible d'induire la transition $n \rightarrow \sigma^*$, il était intéressant d'observer le processus mis en jeu dans un méthane halogéné contenant un atome H, tel que CHFCl_2 .

Cette molécule a été étudiée à $\lambda \geq 170$ nm par photolyse éclair [7, 8], en présence de O_2 et N_2O , dans le but de stimuler des émissions laser de HF. Les auteurs suggèrent que le processus de photodécomposition forme CHF par élimination de deux atomes de chlore.

Une étude récente de Rebbert *et al.* [9] effectuée en présence de divers capteurs de radicaux à 213,9, 163,3 et 147 nm montre que le processus dissociatif



intervient avec un rendement de 0,9 - 1,0 aux deux premières longueurs d'onde, tandis qu'à 147 nm apparaissent les espèces CFCl, CHF et CF. Au cours de la photolyse de CH₃Cl, Shold et Rebbert [10] mettent nettement en évidence la réaction



Tandis qu'à 163,3 nm la rupture C-Cl est presque exclusivement responsable de la photodécomposition, les éliminations de HCl et de H₂ croissent en importance au détriment de la réaction (2) à 147 et 123,6 nm.

Remarquons que la photolyse des molécules contenant à la fois des atomes H et des halogènes est accompagnée, dès l'absorption d'une lumière de grande longueur d'onde, d'une formation importante de HX consécutive à la réaction secondaire d'arrachement d'hydrogène à la molécule parente par l'atome X. Il est alors difficile d'observer les diradicaux CHX ou CX₂ car une addition de HX intervient rapidement, comme l'ont signalé Smail et Rowland [11] et comme le suggère Rebbert *et al.* [9]. Le rôle de HCl comme intercepteur de diradicaux a été également constaté dans une étude récente concernant CH₃CCl₃ [12]. Cette insertion de HX est beaucoup plus rapide que celle de Br₂, qui dans ces conditions n'est pas un bon capteur de diradicaux halogénés.

Dans ce contexte, nous nous sommes proposés d'examiner la photodécomposition de la molécule CHFCl₂ pour $\lambda \geq 170$ nm, $\lambda \geq 185$ nm et à $\lambda = 190$ nm afin d'observer si des éliminations moléculaires peuvent intervenir aux faibles pressions, comme nous l'avons déjà constaté pour CF₂Cl₂, CFCl₃ et CCl₄ [5].

L'étude de la photolyse de CHFCl₂ par Rebbert *et al.* [9] a été effectuée soit à des pressions totales supérieures à 100 Torr, en présence de CH₄, soit en présence de quelques torr de Br₂, HBr ou HCl, mais une étude systématique de l'effet de pression n'a pas été entreprise en dessous de 100 Torr.

La photodécomposition de CHFCl₂ a été étudiée à température ambiante, soit à l'état pur, soit en présence de Br₂ entre 10 et 130 Torr. Il faut souligner que ce fréon, bien que partiellement dégradable dans la troposphère, est susceptible de participer à la destruction de la couche d'ozone stratosphérique, et en égard à cette éventualité, la photochimie de ce composé présente un intérêt particulier.

2. Conditions expérimentales

Le dichlorofluorométhane, fourni par Platz et Bauer, est rigoureusement purifié et séché ainsi que Br₂ avant introduction dans les cellules qui sont elles-mêmes préalablement séchées sous vide à 500 °C.

Des cellules cylindriques en quartz de 1 cm ou 10 cm de passage optique sont utilisées. La source UV est une lampe à deutérium (200 W). Un filtre à bande passante de 20 nm de largeur (190 N ARC) transmet essentiellement $\lambda = 190$ nm. Dans un certain nombre d'expériences, l'émission globale de la lampe a été utilisée, filtrée seulement par les parois de quartz ordinaire ou de suprasil ($\lambda \geq 185$ nm et $\lambda \geq 170$ nm). En dépit de la faible absorption caractérisant ces longueurs d'onde (à 180 nm, $\epsilon = 21,4 \text{ atm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [13]; à 200 nm, $\epsilon = 0,71 \text{ atm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [13] et à 213,9 nm, $\epsilon = 0,054 \text{ atm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [9]), ce domaine d'excitation est intéressant pour les raisons suivantes:

- d'une part, ces longueurs d'onde se situent dans le domaine d'excitation intervenant dans la stratosphère;
- d'autre part, c'est dans la région de longueurs d'onde correspondant à la première bande d'absorption des alcanes halogénés que des processus d'élimination sensibles aux collisions ont été remarqués [5].

L'intensité absorbée est proportionnelle à la concentration de CHFCl_2 dans tout le domaine étudié. Le taux de transformation de CHFCl_2 est de l'ordre de 1% pour $\lambda \geq 170$ nm et $\lambda \geq 185$ nm et de 0,1% pour $\lambda = 190$ nm. Les conditions d'analyse par chromatographie et spectrométrie de masse ont été données précédemment [12].

3. Résultats

3.1. Photolyse de CHFCl_2 seul

CHFCl_2 est photolysé à température ambiante à des pressions variant de 10 à 110 Torr.

Parmi les produits formés, on observe les dimères suivants: $(\text{CHF})_2$, $(\text{CFCl})_2$, $(\text{CHFCl})_2$ et $(\text{CFCl}_2)_2$, le plus abondant étant $(\text{CHFCl})_2$ formé par la réaction



Le radical CFCl_2 est essentiellement issu de l'arrachement secondaire d'hydrogène à la molécule parente:



$(\text{CFCl})_2$ et $(\text{CHF})_2$ sont formés en très faibles quantités. CFCl peut provenir de la réaction d'élimination de HCl:



CHF peut avoir deux origines



et

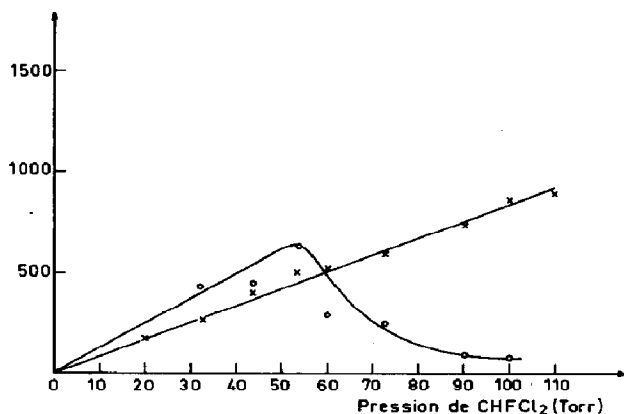


Fig. 1. Vitesses de formation (unités arbitraires) de $(\text{CHFCl})_2$ (X) et de $(\text{CFCl})_2$ (O) (multipliée par 10) en fonction de la pression de CH_2FCl_2 au cours de la photolyse de CH_2FCl_2 seul, $\lambda \geq 170$ nm.



en admettant que le radical CHFCl issu de l'acte primaire (1) contienne une énergie vibrationnelle suffisante pour entraîner la rupture C—Cl.

Les vitesses de formation de $(\text{CHFCl})_2$ et $(\text{CFCl})_2$ sont proportionnelles à la durée d'irradiation. Par contre, celles de $(\text{CHF})_2$ et $(\text{CFCl})_2$ diminuent avec cette durée. HCl, formé par les réactions (4) et (6), est sans doute responsable de cette observation, en s'insérant rapidement aux diradicaux:



Un produit (P) non identifié, dont le temps de rétention sur la colonne chromatographique se situe entre celui de $(\text{CHFCl})_2$ et celui de $(\text{CFCl})_2$, est formé à une vitesse qui croît avec l'énergie des photons et décroît avec la durée d'irradiation. Le spectre de masse n'a pas permis l'identification de ce composé qui semble formé à partir des fragments CFCl , CHCl , CHF , CF et CH . Les fragments CHF et CFCl disparaîtraient par les réactions (9) et (10), par dimérisation et par formation du produit P. En comparant les résultats obtenus pour $\lambda = 190$ nm, $\lambda \geq 185$ nm et $\lambda \geq 170$ nm, on constate que les photons les plus énergétiques favorisent l'apparition des fragments CHF et CFCl .

En ne considérant que les diradicaux CFCl présents sous forme de $(\text{CFCl})_2$, on observe pour les conditions 51 Torr de CH_2FCl_2 , 8 min d'irradiation et $\lambda \geq 170$ nm, que la vitesse d'élimination de HCl suivant la réaction (6) est environ 15% de celle de l'atome de chlore (réaction (1)). Ce pourcentage est une limite inférieure étant donné que les radicaux CFCl disparaissent par d'autres réactions que la dimérisation.

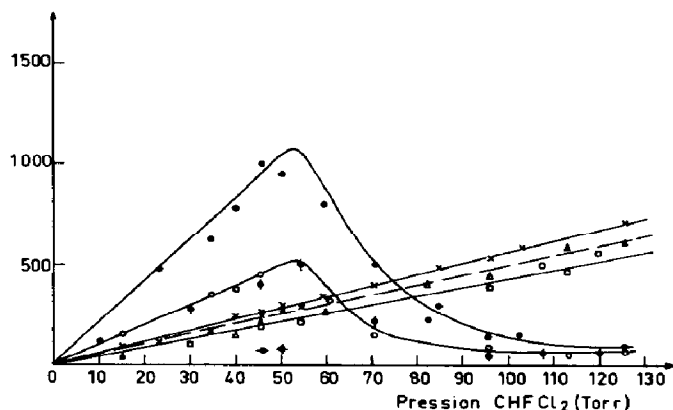


Fig. 2. Vitesses de formation (unités arbitraires) de CHFCIBr pour $\lambda \geq 170 \text{ nm}$ (\times), pour $\lambda \geq 185 \text{ nm}$ (\triangle) et pour $\lambda = 190 \text{ nm}$ (\square), et du produit P pour $\lambda \geq 170 \text{ nm}$ (\bullet), pour $\lambda \geq 170 \text{ nm}$ avec addition de 200 Torr de N_2 (\blacklozenge), pour $\lambda \geq 170 \text{ nm}$ avec addition de 10 Torr de O_2 ($\text{---}\bullet\text{---}$), pour $\lambda \geq 185 \text{ nm}$ (\circ), pour $\lambda = 190 \text{ nm}$ (\circ), au cours de la photolyse de CHFCI_2 en présence de Br_2 . Pour $\lambda = 190 \text{ nm}$ les vitesses sont multipliées par 10.

Pour des pressions supérieures à 100 Torr, la vitesse de formation de $(\text{CHFCl})_2$ n'est pas modifiée tandis que celle de $(\text{CFCl})_2$ est réduite (Fig. 1).

Les résultats obtenus sont dans l'ensemble assez peu reproductibles, à l'exception de ceux concernant la formation de $(\text{CHFCl})_2$. La répétition des expériences et l'élimination des points aberrants ont permis d'observer une décroissance rapide de la vitesse de formation de $(\text{CFCl})_2$ au-delà de 50 Torr de pression.

L'analyse de $(\text{CHF})_2$ formé en très faible quantité, n'a pas permis d'observer des variations significatives de sa vitesse de formation.

3.2. Photolyse de CHFCI_2 en présence de Br_2

Les radicaux CHFCl sont interceptés et forment CHFCIBr :



Une bonne correspondance existe entre le rendement de CHFCIBr et celui de $(\text{CHFCl})_2$ observé pour la photolyse de CHFCI_2 seul.

CFCl_2Br est également présent, la réaction (4) étant suivie de



Nous n'observons pas CFClBr_2 et CHFBr_2 . Les diradicaux CFCl et CHF doivent participer à des réactions plus rapides que les additions de Br_2 , vraisemblablement les réactions (9) et (10), car HCl est un meilleur intercepteur de ces espèces que Br_2 . De plus, HBr peut jouer le même rôle que HCl . Par contre, le produit P qui apparaissait au cours des photolyses de CHFCI_2 seul et qui contient les fragments CFCl et CHF , est formé en quantité accrue. La vitesse de formation de ce produit montre en fonction de la durée d'irradiation une décroissance analogue à celle observée précédemment pour $(\text{CFCl})_2$ et qui confirme l'intervention des réactions (9) et (10).

TABLEAU 1

λ (nm)	Pression CHFCl_2 (Torr)	$\phi_1(\text{CHFCl})$	$\phi_2(\text{CHFCl})$	ϕ_{CFCl}
190	< 50	0.79	0.81	0.10
190	90	0.80	0.82	0.011

La formation de P est très sensible aux traces d'air et d'eau qui la réduisent. Néanmoins, les vitesses de sa formation ont été mesurées parallèlement à celles de CHFClBr (Fig. 2).

La vitesse de formation de CHFClBr est constante dans tout le domaine de pression, tandis qu'un maximum apparaît au voisinage de 50 Torr pour la vitesse de formation de P. Pour les pressions inférieures à 50 Torr, les photons les plus énergétiques correspondent aux plus grandes vitesses de formation de P. On peut remarquer que les variations de vitesse de formation du produit P en fonction de la pression sont analogues à celles de $(\text{CFCl})_2$ (Fig. 1).

Un addition d'oxygène de 10 Torr (Fig. 2) élimine presque entièrement la formation de P. Une addition de 200 Torr de N_2 a le même effet, tandis qu'en présence de l'un ou l'autre de ces gaz la formation de CHFClBr reste inchangée.

4. Discussion

4.1. Formation de CHFCl

Ce fragment est formé par la réaction primaire (1) avec un rendement élevé et constant dans tout le domaine de pression. Ce rendement n'est pas affecté par l'addition de N_2 ou O_2 , ce qui exclut une participation importante de radicaux excités vibrationnellement CHFCl° à des réactions secondaires.

Les valeurs moyennes des rendements mesurés pour ce fragment, à partir, soit de la formation de $(\text{CHFCl})_2$ (ϕ_1), soit de la formation de CHFClBr (ϕ_2), ainsi que pour les fragments CFCl à partir de $(\text{CFCl})_2$ sont rassemblées dans le Tableau 1. Ce tableau illustre les remarques faites précédemment: $\phi_1 = \phi_2$, indépendant de la pression tandis que ϕ_{CFCl} n'est pas négligeable aux pressions inférieures à 50 Torr.

4.2. Formation de CFCl et CHF

La réaction (6) d'élimination de la molécule HCl semble être la seule source possible des radicaux CFCl . Il est difficile en effet d'envisager l'intervention d'une élimination à partir d'une molécule excitée vibrationnellement formée par une réaction secondaire:



suivie de



Ces réactions sont peu probables, d'une part parce que les atomes de chlore disparaissent rapidement par la réaction (4) et d'autre part parce que la molécule CHFCl_2 doit contenir une énergie au moins égale à l'énergie de dissociation de la liaison C—Cl.

La formation de CHF peut être attribuée, soit à l'élimination de la molécule Cl_2 par l'acte primaire (réaction (7)), soit à l'éjection successive de deux atomes de chlore (réaction (8)). Les deux réactions sont possibles du point de vue énergétique dans nos conditions expérimentales.

Quant aux fragments composant le produit P (CFCl, CHF, CF etc.), ils peuvent avoir des origines diverses, soit formation directe par les réactions (6), (8), (17), (18) etc, soit décomposition de molécules vibrationnellement excitées, telles que



Cependant ce dernier mécanisme ne peut pas être important puisque le rendement en CHFCl n'est pas affecté par la pression. On peut aussi remarquer que la formation de ce produit P croît considérablement en présence de Br_2 , situation où les radicaux CHFCl sont captés et où le dimère $(\text{CHFCl})_2$ ne peut pas se former.

4.3. Formation des fragments CF

Ces fragments n'apparaissent que dans le produit P. Ils peuvent être dûs à la réaction (16) et, à partir de la forme CFCF, donner des composés d'addition avec les autres fragments. On peut également envisager la décomposition du radical CHFCl° :



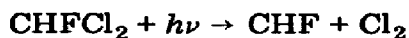
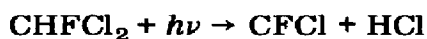
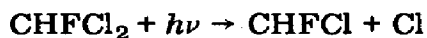
Un autre processus est énergétiquement possible dans nos conditions d'irradiation:



5. Conclusion

Bien que les résultats présentés ici soient plutôt qualitatifs, ils permettent par la considération du paramètre pression de préciser le mécanisme de la photolyse de CHFCl_2 .

Dans nos conditions expérimentales, les actes photochimiques primaires sont essentiellement, et par ordre d'importance décroissante



L'élimination de HCl n'est pas négligeable aux pressions inférieures à 50 Torr; elle correspond à environ 15% de la rupture C—Cl; à 90 Torr, le rapport n'est plus que de 1,3% et décroît encore au-delà de cette pression. Aux pressions élevées, le rendement obtenu pour les radicaux CFCl est alors comparable à celui observé par Rebbert *et al.* [9]. Nous supposons qu'un des modes de production des radicaux CFCl et CHF disparaît quand la pression augmente. Nous suggérons qu'il s'agit d'éliminations moléculaires à partir de molécules excitées électroniquement de grande durée de vie, plutôt que de formations secondaires de radicaux CFCl et CHF à partir de molécules excitées vibrationnellement et résultant de réactions secondaires.

Les plus courtes longueurs d'onde favorisent ces éliminations moléculaires qui résulteraient d'un état excité d'énergie plus élevée que celui entraînant la rupture C—Cl.

Un phénomène analogue a été observé pour CFCl_3 , CF_2Cl_2 et CCl_4 [1, 5]; des états prédissociatifs sont mis en cause. Dans le cas de CHFCl_2 , comme dans celui des méthanes perhalogénés, des formations de diradicaux induites par des transitions $n \rightarrow \sigma^*$ interviennent parallèlement à la rupture C—Cl par un processus différent de celui qui découle de transitions de type Rydberg [14].

La photodissociation de CHFCl_2 ainsi que celles de CF_2Cl_2 et CFCl_3 dans des conditions de pression et d'irradiation voisines de celles existant dans la stratosphère n'aboutit donc pas exclusivement à des ruptures C—Cl. L'incidence des différents mécanismes d'élimination moléculaire sur la destruction d'ozone par les fréons reste cependant difficile à préciser actuellement. En effet, l'une des voies dissociatives responsables de ces éliminations est sensible à la pression et paraît dépendre de la présence d'oxygène qui agit soit directement sur le processus primaire, soit sur les photofragments.

Références

- 1 D. D. Davis, J. F. Schmidt, C. M. Neeley et R. J. Hanrahan, *J. Phys. Chem.*, **79** (1975) 11.
- 2 R. E. Rebbert et P. J. Ausloos, *J. Photochem.*, **6** (1976/77) 265.
- 3 R. E. Rebbert et P. J. Ausloos, *J. Photochem.*, **4** (1975) 419.
- 4 S. Hauteclouque et A. Bernas, *J. Photochem.*, **7** (1977) 73.
- 5 S. Hauteclouque, *J. Photochem.*, **9** (1978) 385 - 398.
- 6 R. E. Rebbert, *J. Photochem.*, **8** (1978) 363 - 373.
- 7 R. G. Shortridge et M. C. Lin, *IEEE J. Quantum Electron.*, **12** (1974) 873.

- 8 R. J. Gordon et M. C. Lin, *Chem. Phys. Lett.*, **22** (1973) 107.
- 9 R. E. Rebbert, S. G. Lias et P. Ausloos, *J. Photochem.*, **8** (1978) 17 - 27.
- 10 D. M. Shold et R. E. Rebbert, *J. Photochem.*, **9** (1978) 499 - 517.
- 11 T. Smail et F. S. Rowland, *J. Phys. Chem.*, **74** (1970) 1866.
- 12 S. Hauteclouque, *J. Photochem.*, **12** (1980) 187.
- 13 R. G. Green et R. P. Wayne, *J. Photochem.*, **6** (1976/77) 375 - 377.
- 14 C. Sandorfy, *Z. Phys. Chem.*, **101** (1976) 307.