

Thèse No. 5808

**Contribution à l'étude du mécanisme de décomposition
en solutions aqueuses légèrement alcalines du
tétrafluoroborate de chloro-4 benzènediazonium**

THÈSE

présentée à
l'ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE ZÜRICH
pour l'obtention
du titre de Docteur ès sciences techniques

par

JACQUES BESSE
Ing.-Chim. dipl. ETH
né le 26 octobre 1947
de Lens (Canton du Valais)

acceptée sur proposition
du professeur Dr. H. Zollinger, rapporteur
du professeur Dr. P. Rys, corapporteur

aku-Fotodruck Zürich
1976

F. RESUME

On a étudié la cinétique de la décomposition du tétrafluoroborate de p-chlorobenzènediazonium en solutions aqueuses tamponnées entre pH 9,0 et 10,25 en fonction de la composition du milieu réactionnel et de la nature du gaz ambiant (oxygène et azote), à pression ordinaire et à 20°C. L'action du p-chlorophénol sur la cinétique du phénomène a fait l'objet d'une attention particulière. L'analyse des produits de réaction a également été entreprise.

Décomposition sous atmosphère d'azote

- a. La cinétique générale de la décomposition répond à un ordre global apparent zéro. Les courbes concentration-temps présentent toutes une période d'induction inhabituelle dont la nature n'a pas été étudiée dans le détail, mais dont l'importance dépend de la composition du milieu réactionnel.
- b. La réaction est sensible à la catalyse généralisée par les bases. Il existe une relation linéaire très nette entre l'activité catalytique des espèces basiques et leur force comme bases (relation de Brønsted). La participation du contre-ion tétrafluoroborate et de ses produits d'hydrolyse à la vitesse réactionnelle est insignifiante.

- c. L'action d'un trappeur de radicaux (ICH_2COOH) sur la cinétique de la réaction et sur la distribution des produits met en évidence le caractère essentiellement homolytique du processus de scission de la liaison C_1-N_a et permet de préciser la nature de l'intermédiaire réactif, soit le radical p-chlorophényle. Elle trahit en outre un phénomène d'inhibition complexe.
- d. L'analyse des produits formés fait apparaître en ordre principal un produit non identifiable (plus du 50%), deux produits de réduction typiques, soit les chlorobenzène (1%) et dichloro-4,4'diphényle (4%) et un produit d'autocopulation, le dichloro-4,4' hydroxy-2 azobenzène (6%). La présence du p-chlorophénol libre est insignifiante. L'analyse centésimale du produit-goudron met en évidence la présence d'azote (6,5%) et d'oxygène (7%) à l'intérieur de l'édifice structural de la résine, ainsi qu'un important déficit en chlore (23%). La nature des produits confirme le caractère radicalaire du processus de décomposition.
- e. L'interprétation des résultats expérimentaux a été faite au moyen de l'équation générale des réactions en chaînes non ramifiées à grande longueur de chaîne cinétique. Sur les 24 schémas réactionnels possibles, deux seulement ont pu être pris en considération parce que rendant compte de la cinétique formelle du phénomène.

Décomposition sous atmosphère d'oxygène

- f. La décomposition présente dans son mode d'initiation et dans son comportement cinétique les caractéristiques des réactions autocatalytiques. L'évidence de la participation de produits de réaction à l'activation du phénomène a pu être établie avec certitude. Parmi les produits identifiés, présents en proportion notable et susceptibles d'exercer une activité catalytique, le p-chlorophénol semble jouer un rôle de premier plan.
- g. La réaction s'est révélée sensible à la catalyse basique généralisée. L'analyse de l'activité catalytique des bases présentes par la relation de Brönsted est toutefois moins bonne que pour la décomposition sous azote.
- h. L'analyse des produits de réaction fait ressortir la présence en forte proportion (plus du 50%) d'un produit principal non identifiable et dont la composition élémentaire n'a pas été déterminée. Elle met en outre en évidence, en quantités notables, deux produits de réduction typiques, soit les chlorobenzène (12%) et dichloro-4,4' diphényle (4%), le p-chlorophénol (7%) ainsi qu'un produit d'autocopulation, à savoir le dichloro-4,4' hydroxy-2 azobenzène (7%). La nature des produits formés trahit une réaction à caractère principalement radicalaire.

i. L'analyse cinétique des résultats expérimentaux a été réalisée de façon satisfaisante au moyen de l'équation générale de l'autocatalyse d'ordre deux. Une discussion sur la validité et la portée de ce modèle a été faite.

Décomposition en présence du p-chlorophénol

j. La détermination des constantes cinétiques et par tant, des équations de vitesse de la décomposition du tétrafluoroborate de p-chlorobenzènediazonium en présence du p-chlorophénol a été réalisée. La réaction subit fortement l'influence du gaz ambiant.

Sous azote :

$$v = k_{\text{obs}} [\text{ClArN}_2^+]^{0,77} [\text{ClArO}^-]^{0,63}$$
$$k_{\text{obs}} = 4,83 \text{ (l.mol}^{-1}\text{)}^{0,40} \cdot \text{s}^{-1}$$

Sous oxygène :

$$v = k_{\text{obs}} [\text{ClArN}_2^+]^{1,07} [\text{ClArO}^-]^{0,35}$$
$$k_{\text{obs}} = 3,76 \text{ (l.mol}^{-1}\text{)}^{0,42} \cdot \text{s}^{-1}$$

La forme fractionnaire des ordres de réaction et le fait que les ordres initiaux diffèrent des ordres courants ($n_c > n_t$) mettent en évidence un mécanisme complexe à schéma radicalaire.