REACTIONS DES RADICAUX ORGANIQUES À L'ÉTAT SOLIDE ENTRE 90 ET 273°K

M. MAGAT

*Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences de Paris, France**

INTRODUCTION

Pendant de longues années, les physico-chimistes admettaient tacitement que dans les solides moléculaires, en particulier à des basses températures inférieures à 200°K, aucune réaction chimique n'était possible. En effet, dans ces conditions, deux facteurs se conjuguent pour rendre les réactions peu probables: d'une part, les molécules sont immobilisées dans le réseau, d'autre part elles ne peuvent que très exceptionnellement acquérir l'énergie d'activation nécessaire, même si celle-ci n'est que de quelques kilocalories.

Depuis moins de 10 ans, deux observations ont démontré que ces conceptions étaient trop simplistes. D'une part, en 1954, Mesrobian, Ballantine, Morawetz et coll.¹ ont montré que des polymérisations en phase cristalline étaient possibles, au moins à température ambiante. D'autre part, le groupe de chercheurs du Bureau of Standards dirigé par Broida a constaté que des atomes supposés immobilisés dans des verres ou des cristaux pouvaient se recombinaient même à de très basses températures. Ainsi, les atomes d'hydrogène se recombinaient dans H₂ solide à 4,2°K, avec une durée de vie de 19 heures².

Toutefois, dans ces deux cas, seule l'immobilisation était à vaincre, les polymérisations en question s'effectuant vers 25–45° et la recombinaison des atomes n'exigeant pas d'énergie d'activation. En outre, vu la dimension des atomes, leur diffusion dans le réseau était possible. Mais peu de temps après, Bensasson³ et Tabata et Sobue⁴ arrivaient à polymériser l'acrylonitrile cristallin à des températures de l'ordre de 145°K. Or, dans ce cas, l'énergie d'activation de la réaction de propagation proprement dite est probablement de l'ordre de 5 kcal. Ce résultat est peut-être plus inattendu. Depuis, toute une série de travaux dus à de nombreux auteurs ont démontré que non seulement tous les types de réactions de radicaux connus par ailleurs pouvaient se produire dans les solides à basse température, mais que des réactions nouvelles faisaient leur apparition. Une nouvelle direction de recherches se dessinait: l'étude des réactions radicalaires à l'état solide et à basse température. Cette branche de la cinétique est jeune, elle est handicapée par le peu de connaissances que nous avons par ailleurs des solides moléculaires, mais elle existe et il paraît utile d'établir un bilan provisoire. Vu l'espace qui nous est imparti, il n'est pas possible de citer ici tous les résultats obtenus. Nous nous en excusons d'avance, tant auprès des auteurs qu'auprès des lecteurs.

* Present address: Laboratoire de Chimie-physique, Faculté des Sciences, Orsay (Seine-et-Oise).

Nous allons examiner successivement les différents types de réaction des radicaux, à savoir les réactions:

- (a) de recombinaison;
- (b) d'addition sur les liaisons doubles (polymérisation incluse);
- (c) les réactions d'isomérisation;
- (d) d'oxydation;
- (e) de transfert de valence libre;
- (f) avec des intercepteurs; et enfin
- (g) les réactions consécutives à l'ouverture de cycles qui n'ont été observés qu'à l'état solide.

RECOMBINAISON DE RADICAUX

Le moyen le plus simple de production des radicaux dans les solides à basse température, c'est l'irradiation des solides par des rayons γ . Dans le cas des hydrocarbures, les radicaux formés correspondent le plus souvent à la rupture d'une liaison C—H, les ruptures des liaisons C—C étant le plus souvent suivies de la recombinaison immédiate des fragments qui, vu leur encombrement, n'arrivent pas en général à sortir de la "cage". Dans le cas de liaison C—H, il est probable qu'il existe une énergie excédentaire qui apparaît sous la forme de l'énergie translationnelle des fragments. Vue la grande différence de masse, cette énergie translationnelle est emportée par les atomes d'hydrogène. Cette énergie de translation permet à l'atome d'hydrogène "chaud" H^* soit d'extraire un atome H d'une molécule adjacente selon $RH + H \longrightarrow R + H_2^\dagger$, soit de quitter la cage et d'occuper une position interstitielle dans le réseau, éventuellement à une certaine distance du radical complémentaire qui, d'après les recherches de Whiffen et Gosh⁵, occupe la position de la molécule initiale et possède pratiquement la même orientation dans le réseau. L'atome interstitiel d'hydrogène peut diffuser ensuite par le mécanisme interstitiel, exigeant une énergie d'activation de diffusion inconnue mais probablement voisine de 0,5–1 kcal⁶. La diffusion des atomes d'hydrogène à travers le cristal est donc assez rapide même à basse température et leur durée de séjour à chaque interstice très courte. Ceci permet d'expliquer les observations de nombreux auteurs selon lesquelles la signal de résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) de H disparaît le premier au cours du réchauffement, et ceci sans que l'intensité du signal du radical complémentaire soit modifiée. Ceci implique que la disparition des atomes d'hydrogène se fait presque exclusivement par leur recombinaison mutuelle. En effet, étant donné que l'énergie d'activation de la réaction exothermique $RH + H \longrightarrow R + H_2$ est de l'ordre de 8–9 kcal, cette réaction ne saurait se produire (sauf avec les atomes d'hydrogène "chauds" mentionnés plus haut et qui échappent à l'observation). Ce qui est plus difficile à expliquer, c'est l'absence de la réaction de recombinaison $R + H \longrightarrow RH$ avec les radicaux complémentaires

[†] Cette réaction est possible à toute température, car elle n'exige pas d'énergie d'activation, à condition: (a) qu'elle soit exothermique; (b) qu'elle ait lieu au cours d'une des premières collisions effectuées par H^* .

présents dans le milieu et qui n'exige aucune énergie d'activation. Nous pensons que ceci est dû à un facteur stérique et que la probabilité pour qu'un atome d'hydrogène rencontre, au cours de sa diffusion, un radical complémentaire convenablement orienté avant de rencontrer un autre atome H, est très faible.

La situation est différente dans le cas des halogénures. Il existe plusieurs indications^{6,7,35} que, tout comme en phases gazeuse et liquide, c'est la liaison C—X qui est rompue préférentiellement. La masse des atomes Cl, Br, I étant comparable à ou plus grande que celle du radical complémentaire, l'énergie cinétique qu'ils pourront acquérir sera en général plus faible que celle de l'atome d'hydrogène de l'hydrocarbure correspondant. Comme en outre leur rayon Van der Waals est sensiblement plus grand, on peut prévoir que si (comme c'est le cas pour le chlore et parfois pour le brome) ils peuvent occuper une position interstitielle, la position interstitielle occupée sera voisine du site du radical complémentaire. On peut donc prévoir que dans la série chlorure, bromure, iode de cyclohexane, malgré la radiosensibilité croissante, le nombre de radicaux "gelés" va décroître. C'est ce qui a été effectivement trouvé^{7,35}. De plus, la vitesse de diffusion des atomes d'halogènes sera plus petite que celle des atomes H. Il en résulte que dans le cas du chlore, pour lequel l'énergie d'activation de la réaction de transfert $RH + Cl \longrightarrow R\cdot + HCl$ est assez faible, $\lesssim 6$ kcal, on peut s'attendre à la formation importante de HCl plutôt que de Cl_2 . Effectivement, dans le cas de chlorocyclohexane irradié à l'état solide comme d'ailleurs à l'état liquide, Bouby⁸ n'a pas observé de formation de Cl_2 , mais uniquement celle de HCl. Evidemment, la réaction de transfert (ou d'arrachement d'hydrogène) pour les atomes Br et I étant endothermique exige une grande énergie d'activation et ne pourra pas se produire. On doit s'attendre dans ces cas soit à la recombinaison avec le radical parent, soit à la formation de Br_2 et de I_2 .

Examinons maintenant dans quelles conditions se produit la recombinaison des radicaux polyatomiques complémentaires, dont la diffusion se fait probablement par le mécanisme de lacunes. Deux cas peuvent se présenter :

(i) Le solide ne possède pas de point de transition (changement de phase) entre la température d'irradiation (en général 77°K) et le point de fusion. Dans ce cas, il est souvent possible de maintenir les radicaux polyatomiques jusqu'au voisinage du point de fusion⁹, surtout s'il s'agit de macroradicaux (observations de Marx et Bensasson¹⁰ sur l'acrylonitrile irradié vers 180°K†).

(ii) Le solide possède un point de transition de 1^{er} ordre. Ce cas a été étudié très en détail par Leibler⁷ et par Szwarc¹¹ dans notre laboratoire sur les exemples de cyclohexane et de ses dérivés (cyclo $C_6H_{11}Cl$, $C_6H_{11}Br$, $C_6H_{11}I$, $C_6H_{11}OH$, thiacyclohexane) et de décaline.

Le comportement est différent si l'échantillon a été soigneusement recuit juste au-dessous du point de transition, de manière à se trouver entièrement dans la forme basse température, ou s'il a été trempé brutalement de manière à "geler" la phase "haute température" au-dessous du point de transition. La Figure 1 montre le comportement de l'intensité du signal R.P.E. au cours d'un réchauffement très lent (environ 1°C/heure à partir de 150°K). On

† Des résultats analogues ont été présentés par M. Vojvodsky au Symposium International sur les Radicaux Libres, Uppsala, Juin 1961.

voit que jusqu'à 184°K, l'intensité du signal est pratiquement la même qu'à 77°K, mais que la recombinaison se produit très rapidement (en quelques minutes) entre 184 et 186°K, température de changement de phase du cyclohexane. Ce résultat est parfaitement reproductible.

Figure 1. Nombre de radicaux à l'équilibre dans le cyclohexane recuit, irradié à 77°K

Le comportement des échantillons trempés est très différent. Les résultats obtenus sont mal reproductibles et dépendent des conditions exactes du réchauffement (Figure 2). Une recombinaison partielle commence vers

Figure 2. Recombinaison de radicaux cyclohexyle dans le cyclohexane trempé

150°K et s'effectue par paliers, la disparition complète ayant de nouveau lieu à la température de transition. Nous pensons que la recombinaison partielle est due à la transformation de domaines métastables, possédant

la structure de la phase " haute température " en domaines " basse température " avant la transformation de l'ensemble du cristal en phase " haute température " au point de transition.

Un tel comportement de cyclo $C_6H_{11}OH$ a d'ailleurs été observé au cours de l'étude de leur dispersion diélectrique par divers auteurs dont Reinisch¹². Si cette interprétation est exacte, on doit conclure que la recombinaison de radicaux peut se faire au cours d'un changement de phase de premier ordre, quel que soit le sens de la transformation. Une recombinaison rapide de radicaux au voisinage du point de transition, parfois à plus de 100°K au-dessous du point de fusion, a déjà été signalée par plusieurs auteurs: " diffusion " de différents radicaux et molécules dans N_2 ¹³, recombinaison des OH dans la glace¹⁴, guérison de défauts créés par irradiation par les neutrons de cristaux de $Pb(NO_3)_2$ ¹⁵, etc. Elle est à rapprocher de la réactivité anormalement élevée de composés minéraux au voisinage de leur point de transformation, signalée dès 1931 par Hedvall¹⁶.

La diffusion anormalement élevée au voisinage de points de transition de 1^{er} ordre doit être liée, à notre avis, aux fluctuations particulièrement élevées de la densité du cristal démontrée par Munster¹⁷.

(iii) Le solide possède un point de transition de 2^{ème} ordre. Là, les données sont plus restreintes. Szwarc¹¹ a observé une recombinaison des radicaux au point de transition de 2^{ème} ordre dans le néopentane†. Il paraîtrait donc que, du point de vue de recombinaison des radicaux, aucune différence ne doit être faite entre les transitions de 1^{er} et de 2^{ème} ordre.

Des expériences sont en cours dans notre laboratoire pour confirmer ce point.

Les produits des réactions n'ont pas été déterminés mais on sait, par les travaux de Klein et Scheer¹⁸ qu'aussi bien les recombinaisons simples que les disproportionnements, exigeant une très faible énergie d'activation, peuvent se produire dans ce domaine de températures.

ADDITIONS SUR LES LIAISONS DOUBLES ET POLYMÉRISATIONS

Klein et Scheer¹⁸ ont montré que les atomes H produits en phase gazeuse pouvaient diffuser à l'intérieur de couches minces solides d'oléfines, maintenues entre 77 et 135°K, et s'additionner aux liaisons doubles en formant des radicaux alkyls. Etant donné que ces réactions n'exigent qu'une faible énergie d'activation et n'impliquent que le déplacement d'atomes H à l'intérieur du réseau, elles ne sont pas inattendues d'après ce qui a été dit plus haut.

Plus inattendue paraît être la possibilité, déjà signalée plus haut, de provoquer par irradiation une polymérisation de monomères solides à des températures voisines de 100°K, car ces réactions exigent une énergie d'activation plus élevée et un déplacement dans le réseau de quelques milliers de molécules vers la chaîne croissante. Or Bensasson³, Tabata et Sobue⁴ pour l'acrylonitrile et Chapiro et Stannett¹⁹ et Chapiro et Amagi²⁰ pour le styrène ont observé que la polymérisation procède 10 à 100 fois

† Voir aussi l'exposé de Semenov au présent Congrès, p. 353.

plus rapidement en phase cristallisée qu'en phase liquide immédiatement au-dessus du point de fusion, comme on le voit sur la *Figure 3*. Une étude plus détaillée a montré que la polymérisation de l'acrylonitrile ne présente un post-effet et ne procède rapidement qu'à partir de 135°K^{19,21} (*Figure 4*). Or c'est à cette température que débute une transformation de 1^{er} ordre ($T_{tr} = 160^\circ\text{K}$) que Dworkin a pu mettre en évidence par des mesures calorimétriques²².

Figure 3. Polymerisation à l'état solide et à l'état liquide

Comme on le voit sur la *Figure 5*, l'existence et la transformation au cours du temps de radicaux produits par irradiation γ d'un certain nombre de monomères solides (acrylonitrile, méthacrylonitrile, acrylate de méthyle et méthacrylate de méthyle) ont été démontrées par R.P.E.²³.

Les spectres des radicaux produits par irradiation à 77°K peuvent être attribués à des radicaux provenant de l'addition d'atomes H aux molécules des monomères. Au réchauffement, ces radicaux primaires sont remplacés par des radicaux secondaires attribuables à des chaînes croissantes. En effet, les spectres observés sont identiques aux spectres observés par Ingram et coll.²⁴, qui ont irradié, par la raie 2537 du mercure, une série de monomères solides en présence de H_2O_2 . En reprenant ces dernières expériences, Marx et Bodard²⁵ ont pu suivre la transformation du signal de OH en signal de la chaîne croissante.

Parmi les monomères non vinyliques polymérisables à l'état solide, à basse température, le formaldéhyde et l'acétaldéhyde ont été les plus étudiés.

Si le formaldéhyde est irradié à 77°K, dans des ampoules d'environ 2 cm de diamètre, avec une dose excédant 10 000 rad, on observe une polymérisation explosive^{26,27} conduisant à une conversion de l'ordre de 100 pour cent. Si cette dose n'est pas atteinte, mais excède 400 rad, l'explosion se produit

au cours du réchauffement, pendant la post-polymérisation. Une étude thermométrique différentielle a montré que l'intérieur de l'échantillon se réchauffe plus rapidement que le bain extérieur, le gradient de température étant maintenu par la mauvaise conductivité thermique du milieu microcristallin. L'explosion se produit quand l'écart entre les deux températures atteint une valeur critique. L'intensité du signal R.P.E. ne varie pas au cours du post-effet, indiquant que la recombinaison mutuelle de chaîne ne se produit pas. L'ensemble des résultats peut être interprété à l'aide de la théorie des chaînes thermiques de Semenoff.

Figure 4. Chaleur spécifique et vitesse de polymérisation de l'acrylonitrile

Cette réaction explosive ne se produit qu'au-dessous de 113°K. Cette température paraît correspondre à un point de changement de phase cristalline, car on observe:

(i) l'apparition de pertes diélectriques en hyperfréquence indiquant l'apparition d'une certaine liberté de rotation²⁸; et

(ii) une modification du spectre infra-rouge²⁹. Toutefois, aucune anomalie prononcée dans les chaleurs spécifiques n'a pu être observée²².

Au-dessus de 113°K, on observe aussi une recombinaison assez rapide des chaînes croissantes²⁷. On a donc l'impression que dans la phase "basse température", correspondant à une structure rigide du cristal, la polymérisation procède rigoureusement le long d'un certain axe cristallin et les chaînes croissantes, toujours parallèles, ne peuvent pas se rencontrer et se terminer mutuellement. Dans la phase haute température, la croissance serait plus désordonnée.

La question se pose de savoir s'il s'agit dans ce cas d'une polymérisation ionique ou radicalaire. Nous optons pour cette dernière hypothèse, car la

polymérisation du formaldéhyde solide peut être également amorcée par l'irradiation du monomère avec la raie 2537 Å, le spectre R.P.E. étant le même qu'après irradiation par des rayons γ . D'autre part, la polymérisation par irradiation γ du formaldéhyde liquide au voisinage du point de fusion est inhibée par le DPPH et O_2 ^{26,30}. Enfin, une polymérisation du n-butyraldéhyde peut être amorcée par le peroxyde de benzoyle³¹.

Figure 5

En ce qui concerne la polymérisation de l'aldéhyde acétique, il paraissait bien établi que sa polymérisation se faisait exclusivement au point de fusion³² et à l'état liquide^{32,33}. Nous savons maintenant que, là aussi, la polymérisation peut se produire à l'état solide, quelque 25 à 30° au-dessous du point de fusion³⁴; le taux de conversion étant d'autant plus élevé que les cristaux ont été mieux recuits. Les spectres R.P.E. correspondent à des radicaux

Signalons enfin que, pour toutes les polymérisations pour lesquelles les énergies d'activation de propagation ont pu être évaluées, elles se trouvent être du même ordre de grandeur qu'à l'état liquide, allant de 2,3 kcal/mol pour le formaldéhyde à >11,6 kcal/mol pour le styrène. Par contre, le facteur de fréquence paraît être sensiblement plus élevé à l'état solide qu'à l'état liquide.

RÉACTIONS D'ISOMÉRISATION

En irradiant les chlorures, bromures et iodures de l'isobutyle à 77°K et en maintenant les produits à cette température, Ayscough *et al.*³⁵ ont observé une isomérisation des radicaux isobutyle en radicaux tertio-butyle; la transformation suit une cinétique de 1^{er} ordre et est probablement monomoléculaire. Les constantes de vitesse sont de l'ordre de 0,10/jour (ou $\sim 10^{-6}$ sec⁻¹). Si l'on suppose que le facteur d'Arrhénius est du même ordre que pour les réactions monomoléculaires en phase fluide, à savoir $\sim 10^{13}$, on trouve pour l'énergie d'activation ~ 7 kcal. Les mêmes auteurs ont observé une isomérisation relativement rapide du n-propyle en iso-propyle, et une isomérisation plus lente du n-butyle en isobutyle.

RÉACTIONS D'OXYDATION

Les réactions entre les atomes d'hydrogène et les molécules d'oxygène ont été observées par de nombreux auteurs, à de très basses températures, même à 4,2°K³⁶.

En ce qui concerne l'oxydation des radicaux plus complexes, Vojevodsky *et al.*³⁷ ont pu observer l'addition de l'oxygène à des macroradicaux du polyfluorotétraéthylène.

D'un autre côté, Leach et Grajcar³⁸, en irradiant avec la raie 2537 Å à 77°K le chlorure de benzyle dans un verre organique aéré, ont observé successivement la formation du radical benzyle et son oxydation en benzaldéhyde. Cette oxydation du radical benzyle n'a pu, par contre, être observée si les produits de départ étaient le toluène et le dibenzyle. Aucune explication sûre de cette différence n'est encore possible.

Enfin, aucune formation de peroxyde par une réaction en chaîne n'a pu être observée dans le cumène solide saturé d'oxygène³⁹.

RÉACTIONS DE TRANSFERT

Les réactions de transfert figurent parmi les réactions les plus caractéristiques des radicaux libres. Toutefois, elles exigent souvent des énergies d'activation très appréciables et on ne doit s'attendre à observer, à basses températures, que les réactions de transfert plus ou moins fortement exothermiques.

Ainsi, il n'est pas inattendu que le radical OH puisse arracher un atome d'hydrogène à l'atome du carbone α de l'éthanol, cette réaction étant exothermique d'environ 20 kcal⁴⁰.

Mais divers auteurs ont observé toute une série de réactions d'arrachement d'hydrogène par des radicaux méthyle et éthyle, comme le montre le tableau suivant, qui ne sont pas dues à des radicaux chauds, étant donné qu'elles se produisent longtemps après le fin de l'irradiation.

Tableau 1

Réaction	Référence
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{CHOH}$	(41)
$\text{CH}_3 + \text{Zn}(\text{CH}_3)_2 \longrightarrow \text{CH}_4 + \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{ZnCH}_3$	(42)
$\text{CH}_3 + \text{Hg}(\text{CH}_3)_2 \longrightarrow \text{CH}_4 + \dot{\text{C}}\text{H}_2\text{HgCH}_3$	(43)
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4\text{Br} \cdot$ (?)	(35)

Toutefois, de telles réactions paraissent plutôt être des exceptions, au moins entre 77 et 150°K. Rappelons par exemple que les réactions du type $\text{H} + \text{RH} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{R} \cdot$ n'ont pas encore été observées.

RÉACTIONS AVEC LES INTERCEPTEURS

Etant donné que l'interception de radicaux suppose la mobilité, soit du radical, soit de l'intercepteur, il n'est pas étonnant que des intercepteurs du type DPPH soient inefficaces, même dans les cas où ils forment une solution solide. Par contre, des réactions avec des radicaux tels que I_2 et Fe Cl_3 ont été observées par Collinson et Dainton⁴⁴. Pour la plupart des composés étudiés avec des intercepteurs de ce type, le rendement à l'état solide est plus faible qu'à l'état liquide, même au voisinage immédiat du point de fusion. Toutefois, la consommation de l'intercepteur à l'état solide, au voisinage du point de fusion, est dix fois plus importante qu'à l'état liquide; elle décroît ensuite avec la température. Il paraît difficile, dans l'état actuel de nos connaissances, de donner une interprétation de ces observations.

OUVERTURE DES CYCLES

Après avoir passé en revue les réactions radicalaires classiques, il nous paraît indispensable de mentionner des réactions d'un type nouveau, que l'on n'observe qu'à l'état solide. Il s'agit de réactions d'ouverture de cycles.

La photolyse du benzène dans un verre rigide à 77°K, par la raie 2537 Å, conduit à un produit qui a été identifié par divers auteurs⁴⁵⁻⁴⁷ comme étant l'hexatriène-1,3,5 résultant de l'ouverture du cycle et de la stabilisation du biradical hexatriényle par arrachement d'atomes d'hydrogène aux molécules voisines⁴⁵⁻⁴⁷. Or, les expériences plus détaillées de ces derniers auteurs⁴⁸ ont montré que les différences entre les spectres de l'hexatriène préparé par voie chimique, et ceux des produits photochimiques préparés dans des verres organiques de différentes compositions, ne pouvaient

s'expliquer ni par l'effet de stéréoisomérie, ni par l'influence physique du solvant. L'isolation chromatographique du produit photochimique et son étude spectroscopique ont montré que le produit obtenu dans un verre composé du méthanol était un heptatriénol, tandis que le produit obtenu dans l'éthanol était un octatriénol avant le passage sur la colonne chromatographique et un octatétraène après.

On est donc amené à supposer la séquence suivante de réaction :

C'est-à-dire que l'ouverture du cycle est accompagnée d'une réaction simultanée à trois centres, un atome H s'additionnant à une extrémité du biradical, tandis que le reste de la molécule se fixe à l'autre extrémité. Une telle réaction doit posséder une entropie d'activation assez élevée, mais l'abaissement important de l'énergie d'activation, vue son exothermicité, la rend possible aux basses températures avec un rendement quantique assez bas ($\phi = 0,02$).

Cette ouverture du cycle, suivie d'une réaction à trois centres, n'est pas une particularité du benzène, car elle a été également observée par de Kock dans le cas du cyclohexadiène.

S'apparentent peut-être à ce type de réactions les réactions de polymérisation radiochimique de monomères cycliques tels que le trioxane⁴⁹, le β -propiolactone⁵⁰, le dicétène⁵¹, l'hexaméthylcyclotrisiloxane⁵², le 3,3-bis(chlorométhyl)cyclo-oxabutane⁵³, etc., qui conduisent à des polymères linéaires, et qui se produisent uniquement si le monomère est irradié à l'état solide. En effet, s'il est généralement admis que ces réactions procèdent par un mécanisme ionique, des récentes expériences de Sack⁵⁴ ont montré que, dans le cas du trioxane au moins, un amorçage radicalaire n'était

pas exclu. Si ce mécanisme radicalaire était confirmé, on pourrait légitimement admettre que les réactions radicalaires à l'état solide peuvent nous ouvrir des horizons sur de nouvelles et passionnantes possibilités.

Bibliographie

- ¹ R. B. Mesrobian, P. Adler, D. S. Ballantine, et G. J. Diennes. *J. Chem. Phys.* **22**, 565 (1954).
- ² L. A. Wall, D. W. Brown, et R. E. Florin. *J. Phys. Chem.* **63**, 1762 (1959).
- ³ R. Bensasson, d'après Magat. *Makromol. Chem.* **35**, 159 (1960).
- ⁴ H. Sobue et Y. Tabata. *J. Polymer Sci.* **43**, 459 (1960).
- ⁵ D. K. Gosh et D. H. Whiffen. *Mol. Phys.* No. **3**, 285 (1959).
- ⁶ R. H. Luebbe Jr. et J. E. Willard. *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 761 (1959); estiment l'énergie nécessaire pour la sortie de la "cage" de C_2H_5 , dans C_2H_5I , à 1,8 kcal.
- ⁷ K. Leibler et H. Szwarc. *J. chim. phys.* 1109 (1960);
K. Leibler. *J. chim. phys.* 1111 (1960).
- ⁸ L. Bouby. Communication privée.
- ⁹ Ya. S. Lebedev, V. K. Ermolagev, Yu. D. Tanetkov, Yu. N. Molin, N. Ya. Buben, et V. V. Vojedovsky. *Vth Intern. Symposium on Free Radicals*, Uppsala (1961).
- ¹⁰ R. Marx et R. Bensasson. Communication privée.
- ¹¹ H. Szwarc. Communication privée.
- ¹² L. Reinisch. *J. chim. phys.* **56**, 108 (1959).
- ¹³ G. C. Pimentel, dans *Formation and Trapping of Free Radicals*, p. 77, Academic Press, New York (1960).
- ¹⁴ M. S. Matheson et B. Smaller. *J. Chem. Phys.* **23**, 521 (1955).
- ¹⁵ A. G. Maddock et S. R. Mohanty. *Discussions Faraday Soc.* No. 31, 193 (1961) (à paraître).
- ¹⁶ J. A. Hedvall et P. S. Sjoman. *Z. Elektrochem.* **37**, 130 (1931).
- ¹⁷ A. Munster. *Changements de Phase* p. 21, Paris (1952).
- ¹⁸ R. Klein et M. D. Scheer. *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1007 (1958); *J. Phys. Chem.* **62**, 1011 (1958); **63**, 1517 (1959); *Vth Intern. Symposium on Free Radicals*, Uppsala (1961).
- ¹⁹ A. Chapiro et V. Stannett. *J. chim. phys.* **57**, 35 (1960).
- ²⁰ A. Chapiro et Y. Amagi à paraître dans *J. Chim. Phys.*
- ²¹ R. Bensasson. Communication privée.
- ²² A. Dworkin. Communication privée.
- ²³ R. Marx et R. Bensasson. *J. chim. phys.* **57**, 673 (1960).
- ²⁴ D. J. E. Ingram, M. C. R. Symons, et M. G. Townesend. *Trans. Faraday Soc.* **54**, 409 (1958).
- ²⁵ R. Marx et M. Bodard. Communication privée.
- ²⁶ C. Chachaty, M. Magat, et L. Ter-Minassian. *Proc. Intern. Symposium Makromol. Chem. Moscou*, sect. I, p. 427 (1960).
- ²⁷ Y. Tsuda. *J. Polymer Sci.* **39**, 369 (1961).
- ²⁸ R. Marx et C. Chachaty. *J. chim. phys.* **58**, 527 (1961).
- ²⁹ W. G. Schneider et H. J. Bernstein. *Trans. Faraday Soc.* **52**, 13 (1956).
- ³⁰ S. Okamura. *Isotopes and Radiations* **3**, 242 (1960).
- ³¹ M. G. Gonikberg, V. M. Julin, et B. S. Elianov. *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.* **132**, 353 (1960).
- ³² M. Letort. *Compt. rend.* **20**, 767 (1936);
M. Letort et J. Petry. *Compt. rend.* **231**, 519 (1950);
M. Letort et P. Mathis. *Compt. rend.* **249**, 274 (1959).
- ³³ J. Furukawa, T. Saegusa, T. Tsuruta, H. Fujui, et T. Tatro. *J. Polymer Sci.* **36**, 546 (1959).
- ³⁴ C. Chachaty. *Compt. rend.* **251**, 385 (1960).
- ³⁵ P. B. Ayscough, K. J. Ivin, J. M. O'Donnell, et C. Thomson. *Vth Intern. Symposium on Free Radicals*, Uppsala (1961).
- ³⁶ J. W. Edwards et J. S. Hashman. d'après *Formation and Trapping of Free Radicals*, p. 290, New York (1960).
- ³⁷ V. V. Vojedovsky. *IVth Intern. Symposium on the Stabilization of Free Radicals*, Washington (1959).
- ³⁸ S. Leach et L. Grajcar. *Vth Intern. Symposium on Free Radicals*, Uppsala (1961).
- ³⁹ M. Durup. Communication privée.
- ⁴⁰ J. F. Gibson, D. J. E. Ingram, M. C. R. Symons, et M. G. Townesend. *Trans. Faraday Soc.* **53**, 914 (1957).

RADICAUX À L'ÉTAT SOLIDE ENTRE 90 ET 273°K

- ⁴¹ N. N. Boubnov, Fock, et Chelimov cité d'après une communication privée de V. V. Vojedovsky.
- ⁴² W. Gordy et C. C. McCormick. *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 3243 (1956).
- ⁴³ B. Smaller et M. S. Matheson. *J. Chem. Phys.* **28**, 1169 (1958).
- ⁴⁴ E. Collinson et F. S. Dainton. Communication privée.
- ⁴⁵ G. E. Gibson, N. Blake, et M. Kalm. *J. Chem. Phys.* **21**, 100 (1953).
- ⁴⁶ I. Norman et G. Porter. *Proc. Roy. Soc. (London)* **A230**, 399 (1955).
- ⁴⁷ S. Leach et E. Migirdicyan. *J. chim. phys.* **54**, 643 (1957).
- ⁴⁸ S. Leach et E. Migirdicyan. *J. chim. phys.* **58**, 409 (1961) et communication privée.
- ⁴⁹ S. Okamura, K. Hayashi, et Y. Nakamura. *Isotopes and Radiation (Tokyo)* **3**, 416 (1960).
- ⁵⁰ S. Okamura, K. Hayashi, Y. Kitanishi, et M. Mishii. *Isotopes and Radiation (Tokyo)* **3**, 510 (1960).
- ⁵¹ S. Okamura, K. Hayashi, et Y. Kitanishi. *Isotopes and Radiation (Tokyo)* **3**, 346 (1960).
- ⁵² E. J. Lawton, W. T. Grubb, et J. S. Balwit. *J. Polymer Sci.* **19**, 455 (1956).
- ⁵³ S. Okamura, K. Hayashi, et H. Watanabe. Communication privée.
- ⁵⁴ H. Sack. Communication privée.