

REACTIVITE DES PERFLUOROIODODOALCANES AVEC LES CARBONATES ET PYROCARBONATES D'ALCOYLES EN PRESENCE DE COUPLE METALLIQUE ZINC-CUIVRE

S. BENEFICE,* H. BLANCOU et A. COMMEYRAS

Laboratoire de Chimie Organique Associé au C.N.R.S., ERA 555, Intermédiaires réactionnels et mécanismes de réaction, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place E. Bataillon, 34060—Montpellier Cedex, France

(Received in France 7 April 1983)

Résumé—Les perfluoriododoalcanes $R_F I$ réagissent en présence de couple métallique zinc-cuivre avec les carbonates et pyrocarbonates d'alcoyles utilisés comme solvants. Ces réactions font apparaître la réactivité particulière des perfluoroorganozinciques intermédiaires ($R_F ZnI$) adsorbés à la surface du métal. Des acides et différents esters perfluorocarboxyliques sont ainsi obtenus.

Abstract—Perfluoroalkyl iodides $R_F I$, in dissociating solvents, in the presence of zinc-copper couple give perfluoroorganic compounds $R_F ZnI$, which react with alkyl carbonates and pyrocarbonates to give perfluorocarboxylic acids and perfluorocarboxylic esters of industrial interest.

Dans des travaux antérieurs, nous avions mis en évidence la réactivité particulière des perfluoriododoalcanes ($R_F I$) vis à vis de divers substrats, en présence de couple métallique zinc-cuivre, dans des solvants aprotiques dissociants diméthylsulfoxyde (DMSO), NN-diméthylformamide (DMF).

Dans ces cas, la mise en oeuvre de ces réactions est extrêmement aisée: elle consiste à additionner simultanément le $R_F I$ avec le réactif (nucléophile,^{1a} CO_2 , SO_2 ,^{1b} ou halogénure d'alcoyle^{1c}) au couple métallique zinc-cuivre très divisé, dispersé dans le solvant.

En fait, la réactivité observée est apparue comme étant celle d'un perfluoroorganozincique ($R_F ZnI$) particulier, adsorbé et de ce fait, activé à la surface du métal.^{1a} Il est vrai que jusqu'alors, les perfluoroorganozinciques solvatés dans les solvants de type étheroxyde s'étaient montrés peu réactifs.²

De telles réactions en milieu hétérogène sur le zinc peuvent être rapprochées de celles mises en évidence en série perhydrogénée.³

Au cours de ce travail, nous nous sommes proposés d'étudier ce type de réaction dans d'autres solvants aprotiques dissociants, en particulier dans le carbonate d'éthylène ($\epsilon = 89.6$) et nous avons constaté que ce solvant devenait lui-même réactif. Cette étude a ensuite été étendue au carbonate d'éthyle et au diéthylpyrocarbonate. Nous en rapportons ici les résultats.

RESULTATS

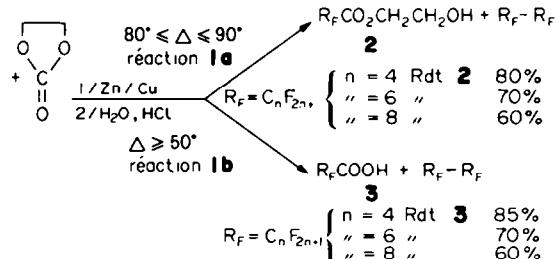
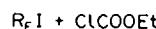
Réaction avec le carbonate d'éthylène

L'addition de perfluoriododoalcanes ($R_F = C_4F_9, C_6F_{13}, C_8F_{17}$), additionné préalablement de très faibles quantités de chloroformate d'éthyle ($ClCO_2Et$), au carbonate d'éthylène utilisé comme solvant, en présence de couple métallique zinc-cuivre conduit, après hydrolyse acide, à la formation de deux produits différents, suivant la température à laquelle est effectuée la réaction et à un produit secondaire.

Si la réaction est conduite à une température comprise entre 80° et 90° , le produit principalement obtenu est le mono-perfluorocarboxylate de

l'éthylène glycol $R_F CO_2CH_2CH_2OH$ (2). Si la température du milieu réactionnel est supérieure ou égale à 150° , le produit obtenu en majeure partie est l'acide perfluorocarboxylique $R_F COOH$ (3).

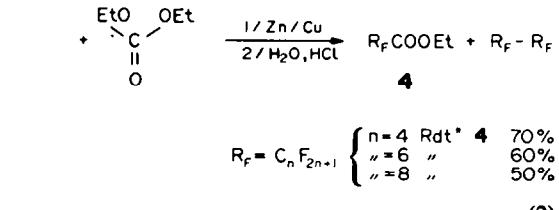
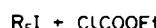
Dans tous le cas, le produit secondaire formé au cours de ces réactions est le perfluoroalcan $R_F - R_F$.



Dans tous les cas, la différence à 100% est due à la formation du perfluoroalcan $R_F - R_F$. (1)

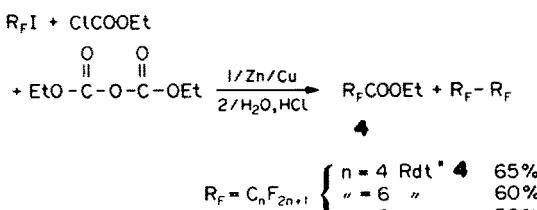
Réaction avec le carbonate d'éthyle

La réaction du même type effectuée en utilisant comme solvant le carbonate d'éthyle conduit, après hydrolyse acide, à la formation d'un ester éthylique perfluoré $R_F COOEt$ (4) accompagné du même produit secondaire que précédemment: le perfluoroalcan $R_F - R_F$. Dans ce cas également, pour que la réaction ait lieu la température du milieu réactionnel doit être supérieure ou égale à 80° .



Réaction avec le diéthyl pyrocarbonate

L'addition, à température ambiante, de perfluoroiodoalcane $R_F I$ (additionné au préalable de faibles quantités de chloroformiate d'éthyle) au diéthyl-pyrocarbonate en présence de couple métallique zinc-cuivre, conduit après hydrolyse acide à la formation de l'ester éthylique perfluoré $R_F COOEt$, ainsi qu'à la formation de perfluoroalcane $R_F - R_F$.

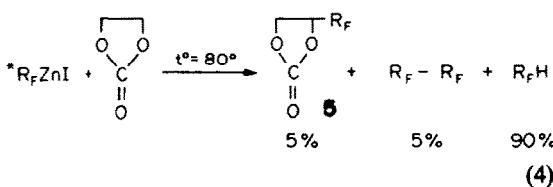


Dans tous les cas, la différence à 100% est due à la formation du perfluoroalcan $R_F - R_E$.

La consommation stoechiométrique du zinc au cours des réactions 1 et 2 nous permet d'envisager la formation d'un intermédiaire organométallique de type R_2ZnI_2 .

D'autre part, les différents milieux étudiés ici, renferment environ 0.5% molaire d'eau. Or, nous n'observons pas la formation de perfluorohydroalcané R_FH , produit qui résulterait d'une hydrolyse du perfluoroiodoorganozincique intermédiaire R_FZnI 1. Aussi, pouvons nous penser que la réaction s'effectue suivant un processus organométallique particulier, où le perfluororganozincique intermédiaire 1 est adsorbé à la surface du métal, comme c'est le cas dans les solvants dissolvent DMSO ou DMF;² dans ces circonstances, cet organométallique est en effet très peu sensible à la teneur en eau du solvant.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons donc, dans un premier temps effectué la réaction suivante en l'absence de couple métallique:



Cette réaction conduit à la formation "quasi exclusive" du perfluorohydroalcane R_FH . Notons toutefois la formation du produit de substitution: le perfluoroalcoyl-2 carbonate d'éthylène, ainsi que l'absence de trace d'acide perfluorocarboxylique R_FCOOH ou d'ester perfluorocarboxylique $R_FCO_2C_2H_5OH$.

Dans un deuxième temps, nous avons ajouté au couple métallique zinc-cuivre, dispersé dans le solvant carbonate d'éthylène, une quantité stoechiométrique de R_FZnI (préparé au préalable dans le dioxane). Le perfluoroiodoorganozincique (R_FZnI) a été préparé dans le dioxane suivant la méthode décrite dans la littérature.^{2a} Nous avons alors observé la formation, (suivant la température à

laquelle est effectuée la réaction) d'acide perfluorocarboxylique R_FCOOH , ou d'ester perfluorocarboxylique $R_FCO_2CH_2CH_2OH$.

Ces réactions montrent donc, que la présence de couple métallique zinc-cuivre est absolument nécessaire pour que l'organozincique formé (R_FZnI) soit réactif sur le carbone sp^2 du carbonate d'éthylène. Ces résultats sont donc en accord avec l'hypothèse de l'adsorption de cet organométallique R_FZnI à la surface du métal dans la réaction 1.

En ce qui concerne le produit secondaire R_F-R_F , sa formation ne peut résulter que de la duplication du radical R_F ; sans que l'on comprenne encore les raisons de cette orientation vers la rupture homolytique de la liaison R_F-ZnI . En fait, la formation de R_F-R_F n'a été que très peu observée jusqu'à présent dans les réactions des perfluoroiodoalcanes avec le couple métallique zinc-cuivre en présence des solvants DMSO ou DMF.¹ Suite à cette remarque, nous avons alors émis l'hypothèse selon laquelle le solvant interviendrait pour orienter la rupture de la liaison R_F-ZnI de façon homolytique ou hétérolytique, et nous avons repris les réactions précédentes en présence de quantités variables de DMSO ou de DMF. Le résultat a été décevant puisque dans tous les cas le même quantité de R_F-R_F a été obtenue.

même quantité de R_F ZnI a été obtenue.

Réaction avec le carbonate d'éthylène. La formation de deux produits différents obtenus suivant la température réactionnelle, nous paraît cohérente avec l'existence de deux réactions consécutives la réaction 1a effectuée à une température comprise entre 80° et 90° serait la véritable réaction sur l'organométallique R_F ZnI 1, avec abolition et réarrangement de l'intermédiaire obtenu; l'hydrolyse acide, conduisant au monoperfluorocarboxylate de l'éthylène glycol $R_FCO_2CH_2CH_2OH$ 2, la réaction 1b conduite à une température plus élevée ($\geq 150^\circ$) concerne la réactivité *in situ*, de ce perfluorocarboxylate de l'éthylène glycol, qui sous forme d'alcoolate de zinc: $R_FCO_2CH_2CH_2O^-Zn^+$ se dégraderait en perfluorocarboxylate de zinc et époxyéthane (ce type de fragmentation a été observé au cours d'une réaction de pyrolyse d'ester de type $RCO_2CH_2CH_2OR'$). L'hydrolyse acide donne dans ce cas l'acide perfluorocarboxylique R_FCOOH 3.

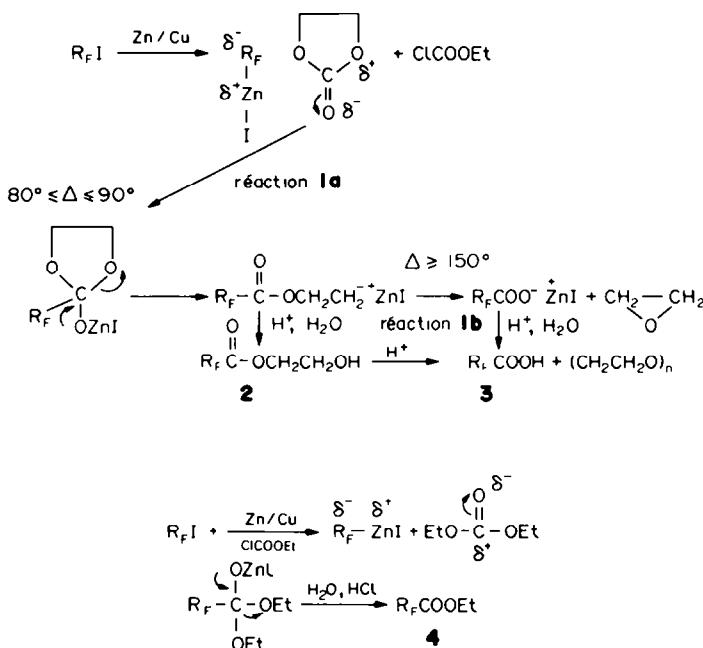
Il est à noter que, pour diverses températures s'échelonnant entre 90° et 150°, nous obtenons un mélange en proportions variables de 2 et de 3 après hydrolyse acide.

Nous avons par ailleurs constaté que si 2 est stable à l'état pur, en présence de traces d'acide il se décompose spontanément en acide perfluorocarboxylique (3) et époxyéthane, qui polymerise dans le milieu.

Nous avons pu assurer une très bonne reproductibilité de ces réactions en ajoutant aux conditions initiales des traces de chlorofromiate d'éthyle, sans que l'on connaisse le rôle exact de ce composé. Dans les réactions des perfluoroiodoalcanes (R_FI) en présence de couple métallique Zn/Cu, il induit la formation et la réactivité des perfluoroiodoorganozinciques.¹⁴

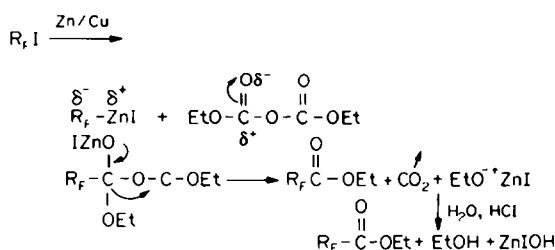
Réaction avec le carbonate d'éthyle. Dans ce cas, la température de réaction doit être supérieure ou égale à 80°.

La réaction ne se poursuit pas, contrairement à celle observée avec les organomagnésiens (en série hydrogénée) où celle-ci évolue pour donner l'alcool



tertiaire. Il est à noter que, dans ce cas, le perfluorocarboxylate d'éthyle R_FCOOEt est insoluble dans le milieu.

Réaction avec le diéthyl pyrocarbonate. Nous pouvions envisager à priori un mécanisme réactionnel identique à celui avancé pour les réactions précédentes.



Toutefois, la consommation du zinc au cours de la réaction ne représente que 65% de la quantité stoechiométrique pour une transformation totale du perfluorooiodoalcan (R_F_I) de départ, ce qui paraît impliquer que la réaction ne passe pas exclusivement par un processus organométallique, mais concurremment par un processus radicalaire (nous pouvons rapprocher ce mécanisme de celui observé au cours de la réaction catalytique des perfluorooiodoalcanes avec les trithiocarbonates alcalins en présence de couple métallique zinc-cuivre).¹⁴

CONCLUSION

Cette étude nous a permis de mettre en évidence la réactivité de certains solvants aprotiques dissociant (carbonate d'éthylène) ou peu dissociant (carbonate d'éthyle) avec les perfluorooiodoalcanes R_F_I en présence de couple métallique zinc-cuivre. Cette nouvelle voie de synthèse, qui apparaît comme une voie organométallique particulière, nous permet d'obtenir

en une seule étape des produits d'importance industrielle, tels que les acides et les esters carboxyliques perfluorés, et en particulier, les monoperfluorocarboxylates de l'éthylène glycol.

PARTIE EXPERIMENTALE

Matières premières

Les perfluorooiodoalcanes R_F_I sont fournis par la Société des Produits chimiques Ugine Kuhlmann.

Mesures

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés sur un appareil Varian T60 (travaillant à 56.5 MHz (^{19}F) et 60 MHz (1H) ainsi que sur un appareil Varian EM390 travaillant à 84.7 MHz (^{19}F) et 90 MHz (1H). Les déplacements chimiques dans le cas de la RMN du (^{19}F) sont comptés positivement à partir de CCl_3F à champ croissant. Les déplacements chimiques dans le cas de la RMN du (1H) sont comptés positivement à partir de $Si(Me)_4$. Ils sont exprimés en ppm. Les spectres de masse ont été obtenus au moyen d'un appareil Jeol JMS D100. Les spectres infra-rouges ont été enregistrés sur un spectromètre Perkin-Elmer modèle 257.

Préparation du couple métallique zinc-cuivre

200 mg d'acétate de cuivre (10^{-3} mole) sont dissous dans 10 cm³ d'acide acétique bouillant; 6.5 g de zinc en poudre sont alors ajoutés par petites fractions; le mélange étant agité vigoureusement. La réaction de réduction du cuivre est rapide et exothermique. Après refroidissement, le couple est lavé à l'acide acétique, plusieurs fois. Le couple métallique est obtenu par décantation. L'acide acétique est évaporé sous pression réduite. Le couple est alors utilisé, ainsi fraîchement préparé, en dispersion dans 30 cm³ de solvant.

Réaction avec le carbonate d'éthylène

0.05 mole de R_F_I (soit: 17.3 g pour $R_F = C_4F_9$, 22.3 g pour $R_F = C_6F_{13}$, 27.3 g pour $R_F = C_8F_{17}$) contenant 0.1 ml de $CICOOEt$ est additionnée goutte à goutte sur 3.25 g de couple métallique zinc-cuivre (0.05 mole) dispersé dans 30 ml de carbonate d'éthylène. Le mélange réactionnel, porté à une température de 80° pour la réaction 1a ou 150° pour la réaction 1b, est vigoureusement agité. Après hydrolyse avec une solution HCl 20%, le produit est extrait à

l'éther. L'éther est distillé sous pression réduite. Le produit secondaire $R_F - R_F$ est extrait des produits de la réaction, par précipitation dans le tétrachlorure de carbone. Ceux-ci sont par la suite distillés sous pression réduite.

Caractéristiques des produits obtenus

Quand la température de réaction est comprise entre 80° et 90° (réaction 1a), le produit obtenu est $R_F CO_2 CH_2 CH_2 OH$. $R_F = C_4F_9$; Rdt.: 80%. Teb. 20 mm Hg: 110°. RMN ^{19}F (réf. ext. CF_3COOH , solvant CH_3COCD_3) $CF_2CO_2C_2H_4OH$ δ (ppm) 117.9. RMN 1H (réf. ext. TMS, solvant CD_3COCD_3) (CH_2CH_2 δ (ppm) 4.8; OH δ (ppm) 6 (échangeable avec D_2O). Masse: 7 eV, m/e (les fragmentations en spectrométrie de masse sont données par ordre d'intensité décroissante): 308 (M $^+$); 291 (M-17); 263 (M-45); 289 (M-9); 219 (M-89); fragmentations correspondant à une chaîne perfluorée en C_4F_9 (119-69-169-100-200). IR (cellules NaCl, produit pur): ν_{C-O} 1785 cm^{-1} ; ν_{OH} 3500 cm^{-1} ; ν_{CF} 1250-1000 cm^{-1} .

$R_F = C_6F_{13}$; Rdt.: 70%. Teb. 20 mm Hg: 128°. RMN ^{19}F (réf. ext. CH_3COOH , solvant CD_3COCD_3) $CF_2CO_2C_2H_4OH$ δ (ppm) 118. RMN 1H (réf. ext. TMS, solvant CD_3COCD_3) CH_2CH_2 δ (ppm) 4.8; OH δ (ppm) 5 (échangeable avec D_2O). Masse: 7 eV, m/e (les fragmentations en spectrométrie de masse sont données par ordre d'intensité décroissante): 408 (M $^+$); 363 (M-45); 391 (M-17), 319 (M-89); fragmentations correspondant à une chaîne perfluorée en C_6F_{13} (119-69-219-169-131-100-231-300-200). IR (cellules NaCl, produit pur): ν_{C-O} 1790 cm^{-1} ; ν_{OH} 3500 cm^{-1} ; ν_{CF} 1000-1250 cm^{-1} .

$R_F = C_8F_{17}$; Rdt.: 60%. Teb. 20 mm Hg: 150°. RMN ^{19}F (réf. ext. CH_3COOH , solvant CD_3COCD_3) $CF_2CO_2C_2H_4OH$ δ (ppm) 119.5. RMN 1H (réf. ext. TMS, solvant CD_3COCD_3) CH_2CH_2 δ (ppm) 4.9; OH δ (ppm) 5.6 (échangeable avec D_2O). Masse: 7 eV, m/e (les fragmentations en spectrométrie de masse sont données par ordre d'intensité décroissante): 508 (M $^+$); 491 (M-17); 463 (M-45); 507 (M-1), 419 (M-89); fragmentations correspondant à une chaîne perfluorée en C_8F_{17} (119-69-169-269-369-319-219-231-331-139-100-300-400-200). IR (cellules NaCl, produit pur): ν_{C-O} 1790 cm^{-1} ; ν_{OH} 3500 cm^{-1} ; ν_{CF} 1300-1000 cm^{-1} .

Quand la température de réaction est supérieure ou égale à 150° (réaction 1b), le produit obtenu est dans ce cas l'acide perfluorocarboxylique $R_F COOH$, qui a été identifié par comparaison avec un échantillon authentique dans le cas où $R_F = C_4F_9$, C_6F_{13} , C_8F_{17} .

Réactivité de l'organozincique $R_F ZnI$ (préparé dans le dioxane) avec le carbonate d'éthylène (réaction 4)

0.05 Mole de $C_6F_{13}ZnI$ (soit 25.5 g) est préparée dans le dioxane suivant la méthode décrite dans la littérature;^{2a} le dioxane est évaporé sous pression réduite. L'organozincique est utilisé dispersé dans 30 cm^3 de carbonate d'éthylène. Le mélange réactionnel porté à une température de 80° est agité pendant deux heures, puis hydrolysé avec une solution HCl 20%. Les différents produits de la réaction sont extraits à l'éther, puis séparés par distillation. Le perfluorohydroalcan $R_F H$ et le perfluoroalcan $R_F - R_F$ sont identifiés par comparaison avec des échantillons authentiques.

Perfluorohexyl-2 carbonate d'éthylène 5. $C_6F_{13}C_3H_3O_3$; RMN ^{19}F (réf. ext. CF_3COOH , solvant CD_3COCD_3) CF_3 (ppm) 82.7; CF_2CH (ppm) 113.5 (pour mémoire (CF_2COOH) 119.9 ppm). RMN 1H (réf. ext. TMS, solvant CD_3COCD_3) $C_6F_{13}-CH-CH_2$ (ppm) 4.72 (triplet détriplé) $C_6F_{13}-CH-CH_2$ (ppm) 3.5 (doublet détriplé). Masse: 7 eV, m/e (les fragmentations en spectrométrie de masse sont données par ordre d'intensité décroissante): 405 (M-1); 406

(M $^+$); 376 (M-30); 360 (M-46; 319 (M-87); fragmentations correspondant à une chaîne perfluorée en C_6F_{13} (119-69-219-169-131-100-231-300-200). IR (cellules NaCl, produit pur): ν_{C-O} 1770 cm^{-1} ; ν_{C-F} 1350-1000 cm^{-1} .

Réactions avec le carbonate d'éthyle et de diéthyl-pyrocarbonate: réactions 2 et 3

Le mode opératoire est le même que celui décrit avec le carbonate d'éthylène. Le produit obtenu est dans ce cas le perfluorocarboxylate d'éthyle $R_F COOEt$.

Caractéristiques des produits obtenus. $R_F = C_4F_9$; Rdt.: 65%. Teb. 20 mm Hg: 65°. RMN ^{19}F (réf. ext. CF_3COOH , produit pur): CF_3 δ (ppm) 83; CF_2COOEt δ (ppm) 118. RMN 1H (réf. ext. TMS, produit pur) CH_2 δ (ppm) 4.18; CH_3 δ (ppm) 1.25. Masse: 7 eV, m/e (les fragmentations en spectrométrie de masse sont données par ordre d'intensité décroissante): 292 (M $^+$); 263 (M-29); 227 (M-65), 219 (M-73); fragmentations correspondant à une chaîne perfluorée en C_4F_9 (119-69-169-100-200). IR (cellules NaCl, produit pur): ν_{C-O} 1710 cm^{-1} ; ν_{C-O} 1040 cm^{-1} ; ν_{C-F} 1200-1300 cm^{-1} .

$R_F = C_6F_{13}$; Rdt.: 60%. Teb. 20 mm Hg: 87°. RMN ^{19}F (réf. ext. CF_3COOH , produit pur): CF_3 δ (ppm) 83; CF_2COOEt δ (ppm) 119. RMN 1H (réf. ext. TMS, produit pur) CH_2 δ (ppm) 4.4; CH_3 δ (ppm) 1.5. Masse: 7 eV, m/e (les fragmentations en spectrométrie de masse sont données par ordre d'intensité décroissante): 392 (M $^+$); 363 (M-29); 319 (M-73); fragmentations correspondant à une chaîne perfluorée en C_6F_{13} (119-69-219-169-269-131-100-231-200-300). IR (cellules NaCl, produit pur): ν_{C-O} 1715 cm^{-1} ; ν_{C-O} 1050 cm^{-1} ; ν_{C-F} 1150-1300 cm^{-1} .

$R_F = C_8F_{17}$; Rdt.: 50%. Teb. 20 mm Hg: 105°C. RMN ^{19}F (réf. ext. CF_3COOH , produit pur): CH_3 δ (ppm) 82.9; CF_2COOEt δ (ppm) 120.9. RMN 1H (réf. ext. TMS, produit pur) CH_2 δ (ppm) 4.84; CH_3 δ (ppm) 1.8. Masse: 7 eV, m/e (les fragmentations en spectrométrie de masse sont données par ordre d'intensité décroissante): 492 (M $^+$); 463 (M-29), 477 (M-15); 427 (M-65); 419 (M-73); fragmentations correspondant à une chaîne perfluorée en C_8F_{17} (119-69-169-269-369-319-219-231-331-139-100-300-400-200). IR (cellules NaCl, produit pur): ν_{C-O} 1720 cm^{-1} ; ν_{C-O} 1050 cm^{-1} ; ν_{C-F} 100-1300 cm^{-1} .

Remerciements—Nous remercions par l'intermédiaire de MM Bertocchio, Foulletier, Lantz et Mathais la Société des Produits chimiques Ugine Kuhlmann pour l'aide qu'elle nous a apportée.

BIBLIOGRAPHIE

- ^{1a}H. Blancou, P. Moreau et A. Commeyras, *Tetrahedron* **33**, 2061 (1977); ^bH. Blancou, P. Moreau et A. Commeyras, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 885 (1976); ^cH. Blancou et A. Commeyras, *J. Fluorine Chem.* **20**, 255 (1982); ^dH. Blancou et A. Commeyras, *Ibid.* **20**, 267 (1982); ^eH. Blancou, Thèse de Doctorat ès Sciences, USTL—Montpellier (1978).
- ^{2a}R. N. Haszeldine et E. G. Walaschewski, *J. Chem. Soc.* 3607 (1953); ^fH. J. Emeleus et R. N. Haszeldine, *Ibid.* 2948 (1949); ^gW. T. Miller, J. E. Bergman et A. H. Fainberg, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 4159.
- ³T. Shono, I. Nishiguchi et M. Sasaki, *Ibid.* **100**, 4314 (1978).
- ⁴Chu-Pham et Ngoc-Son, *Chem. Abstr.* **62**, 2689g (1965).
- ^{5a}Whitemore et Badertscher, *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 1559 (1933); ^bKharasch et Reinmuth, *Grignard Reactions of Non Metallic Substances*, pp. 549-687. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1954).