

Received: February 12, 1981

## SYNTHESE D'ACIDES PERFLUORES DE HAUTS POIDS MOLECULAIRES

A. BATAIS, B. BOUTEVIN, Y. PIETRASANTA et P. SIERRA

Laboratoire de Chimie Appliquée, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8, rue Ecole Normale - 34075 MONTPELLIER Cédex (France)

### SUMMARY

Perfluorinated olefins of general formula  $CF_3-(CF_2)_p-CF=CF-(CF_2)_m-CF_3$  ( $3 \leq m + p \leq 25$ ) are oxidized by potassium permanganate or ruthenium tetroxide. The linear high molecular weight perfluorinated carboxylic acids so obtained are characterized by  $^{19}F$  N.M.R. spectroscopy.

### RESUME

L'oxydation d'oléfines perfluorées de formule générale  $CF_3-(CF_2)_p-CF=CF-(CF_2)_m-CF_3$  ( $3 \leq m + p \leq 25$ ) par le permanganate de potassium ou le tétroxyde de ruthénium est étudiée. Les acides carboxyliques perfluorés linéaires de hauts poids moléculaires ainsi obtenus sont caractérisés par R.M.N. du  $^{19}F$ .

### INTRODUCTION

Au cours de précédents travaux {1,2} nous avons étudié la synthèse d'oléfines perfluorées par fluoration de télomères polyhalogénés par le fluorure de potassium. Ces oléfines dont les poids moléculaires varient entre 350 et 1500 conviennent particulièrement bien pour la préparation des acides carboxyliques perfluorés qui font l'objet du présent mémoire.

Il existe en effet trois grandes méthodes d'obtention des acides perfluorés :

- la fluoration électrochimique d'acides aliphatiques hydrocarbonés et de leurs dérivés {3 à 8}.
- la fonctionnalisation d'iodures de perfluoroalkyles par oxydation photochimique {9,10}, par l'oléum ou le mélange  $Cl_2/N_2O_4$  {9 à 11}, par action de couples métalliques du type zinc-cuivre {12}, et par réaction de l'anhydride carbonique {13 à 15} ou du carbonate de diéthyle {16} sur les organomagnésiens correspondants,

- la coupure oxydante d'oléfines par le permanganate de potassium {17,18}, l'ozone {19}, et plus récemment par le tétr oxyde de ruthénium {20}. Ces travaux n'ont cependant été réalisés qu'avec des oléfines de masses moléculaires inférieures à 500.

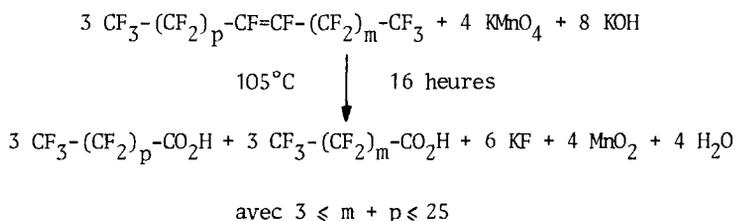
Nous décrivons ici l'oxydation des oléfines perfluorées, mentionnées précédemment {1,2} au moyen du permanganate de potassium et du tétr oxyde de ruthénium et nous caractérisons de façon précise les acides perfluorés ainsi préparés par R.M.N. du  $^{19}\text{F}$ .

## RESULTATS EXPERIMENTAUX

### Oxydation des oléfines perfluorées

#### a) oxydation par le permanganate de potassium en milieu basique

L'oxydation des oléfines est réalisée par la méthode classique {21} avec un excès de 10% de  $\text{KMnO}_4$ . Les oléfines sont au préalable soumises à l'action prolongée de  $\text{KF}$  dans le DMF {22} afin de déplacer au maximum la double liaison vers l'intérieur de la molécule de manière à réduire les différences de longueur de chaîne des acides perfluorés formés après oxydation.



Le traitement classique qui consiste à réduire l'excès de permanganate en  $\text{MnO}_2$ , filtrer le  $\text{MnO}_2$  et à déplacer les acides de leurs sels, provoque au moment de la filtration la perte de produits insolubles tels que les oléfines perfluorées n'ayant pas réagi et les sels d'acides perfluorés dont la concentration micellaire critique est très faible.

Nous avons donc mis au point une méthode plus efficace. On procède pour cela à une acidification du brut réactionnel qui permet de déplacer les sels perfluorés. Le milieu est ensuite réduit par l'eau oxygénée et l'on obtient une phase aqueuse limpide et incolore d'où l'on extrait quantitativement les acides à l'aide d'éther éthylique.

Nous avons réalisé ces réactions d'oxydation sur des oléfines comportant entre 7 et 30 atomes de carbone. Le rendement de la réaction voisin de 80% dans le cas des oléfines de hauts poids moléculaires tombe à 50% environ dans le cas des oléfines légères. Ceci peut s'expliquer par le fait que ces dernières ont des points d'ébullition relativement bas ( $\Theta_{\text{éb}}/760\text{mmHg} < 120^\circ\text{C}$ ) des tensions de vapeurs élevées et ont ainsi tendance à distiller du milieu réactionnel. D'autre part ces produits présentent des doubles liaisons en position 2 et 3 {1} et conduisent ainsi aux acides perfluoroacétique et perfluoropropanoïque très volatils, qui peuvent être en partie perdus au moment de l'extraction.

#### b) oxydation par le tétroxyde de ruthénium

Cette méthode a été mise au point récemment par Cheradame et coll. {20}. Elle présente le triple avantage d'être effectuée à la température ambiante, de mettre en oeuvre une quantité catalytique de dioxyde de ruthénium en présence d'un oxydant tel que l'acide peracétique, l'acide périodique ou l'hypochlorite de sodium, et de pouvoir être suivie visuellement par l'observation du changement de couleur du dioxyde de ruthénium ( $\text{RuO}_2$  noir) qui s'oxyde en tétroxyde de ruthénium ( $\text{RuO}_4$  jaune).

Nous avons, pour notre part, retenu l'hypochlorite de sodium comme oxydant. Les réactions sont effectuées dans le trichloro-1,1,2 trifluoroéthane. En fin de réaction, l'excès d'hypochlorite maintient le ruthénium en solution sous forme de  $\text{RuO}_4$ . L'excès d'hypochlorite est réduit par le bisulfite de sodium en milieu acide et les acides perfluorés sont extraits comme précédemment à l'aide d'éther éthylique.

#### Caractérisation des produits de l'oxydation

Cette caractérisation a tout d'abord été effectuée sur les produits provenant de l'oxydation des oléfines de bas poids moléculaires ( $m + p < 7$ ) qui sont solubles dans les solvants usuels. Nous avons envisagé ensuite le cas des acides perfluorés à longues chaînes.

#### a) caractérisation des acides perfluorés de bas poids moléculaires

Nous prenons ici comme exemple les acides issus de l'oxydation du perfluorononène {1}. Cette oléfine est en fait un mélange des trois isomè-

res suivants :  $\text{CF}_3\text{-CF=CF-(CF}_2)_5\text{-CF}_3$  (2%),  $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF=CF-(CF}_2)_4\text{-CF}_3$  (12%) et  $\text{CF}_3\text{-(CF}_2)_2\text{-CF=CF-(CF}_2)_3\text{-CF}_3$  (85%). Le pourcentage de ces différents isomères est calculé par comparaison des hauteurs d'intégration des groupements trifluorométhyles en R.M.N. du  $^{19}\text{F}$  {22}.

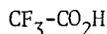
Les acides obtenus après oxydation sont caractérisés par trois méthodes :

- le dosage par une solution décimale de potasse qui donne un équivalent de neutralisation égal à 314, ce qui correspond en moyenne à l'acide  $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CO}_2\text{H}$  (valeur théorique : 289),

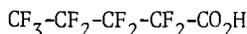
- la R.M.N. du proton qui montre la présence à  $8,6.10^{-6}$  d'un singulet caractéristique d'un proton acide.

- la R.M.N. du fluor qui confirme de façon catégorique la structure des acides obtenus.

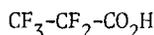
Le spectre R.M.N. du  $^{19}\text{F}$  du mélange de ces acides est représenté sur la figure 1 où nous avons adopté la nomenclature suivante :



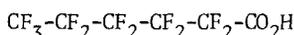
(a)



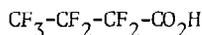
(b) (j) (d) (h)



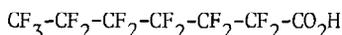
(c) (g)



(b) (j) (d) (i) (h)



(b) (k) (e)



(b) (j) (d) (f) (i) (h)

Les glissements chimiques des différents groupements fluorés sont indiqués dans le tableau I.

Les valeurs des hauteurs d'intégration relatives à chaque massif nous ont permis de déterminer les différents pourcentages de chacun des acides :  $\text{C}_2$  et  $\text{C}_7 = 2\%$ ,  $\text{C}_4$  et  $\text{C}_5 = 85,5\%$  et  $\text{C}_3$  et  $\text{C}_6 = 12,5\%$ . Ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus lors de la détermination de la composition des oléfines de départ. Ceci montre en outre que le rendement relativement faible obtenu lors de l'oxydation des oléfines de bas poids moléculaires ne provient pas de la perte d'acides, mais plus vraisemblablement du fait que les oléfines sont des composés trop volatils pour subir efficacement l'oxydation.

TABLEAU I

Glissement chimique des groupements fluorés des acides carboxyliques perfluorés

Groupement	a	b	c	d	e	
$\delta^*$ ppm	78,5	83,5	86,0	121,5	122,4	
Groupement	f	g	h	i	j	k
$\delta^*$ ppm	124,2	124,7	125,2	126,3	128,7	129,9

\* Les glissements chimiques sont donnés en ppm ( $10^{-6}$ ) par rapport à  $\text{CCl}_3\text{F}$  avec  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  comme référence externe et sont comptés positivement à champ croissant.

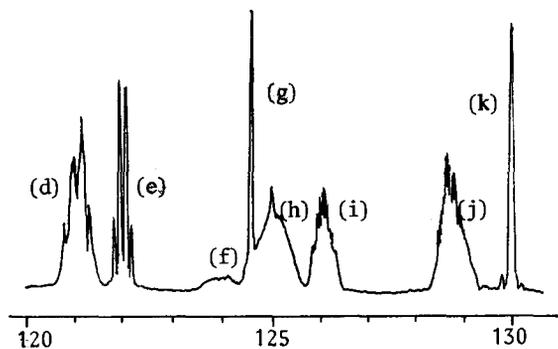
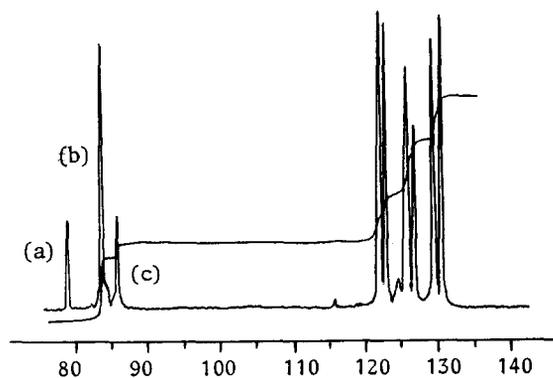


Figure N°1. RMN des acides perfluorés.

b) caractérisation des acides perfluorés de hauts poids moléculaires  
(C > 7)

Nous avons vu précédemment que les oléfines perfluorées aussi bien que les acides, n'ont pratiquement pas été étudiés dans le cas des chaînes contenant plus de 10 atomes de carbone. Ces produits sont difficiles à caractériser notamment en raison de leur faible solubilité.

Le dosage de l'équivalent acide par KOH bien que non quantitatif montre la présence d'acides carboxyliques. Ceci est confirmé par la R.M.N. du  $^{19}\text{F}$  où l'on note la disparition des doubles liaisons oléfiniques et l'apparition des signaux des groupements  $-\text{CF}_2-$  en  $\alpha$  des  $\text{CO}_2\text{H}$  entre 122,4 et 125,2ppm. Ces derniers sont légèrement blindés par rapport aux  $-\text{CF}_2-$  situés en  $\alpha$  de la double liaison des oléfines ( $\Delta\delta = 75\text{Hz}$ ).

Enfin, l'action de l'hydrure d'aluminium lithium sur ces acides conduit aux alcools correspondants qui sont identifiés en R.M.N. du  $^{19}\text{F}$  par le signal des groupements  $-\text{CF}_2-$  en  $\alpha$  de  $-\text{CH}_2\text{OH}$  blindés de 225Hz par rapport à ses homologues acides.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de R.M.N. du  $^{19}\text{F}$  ont été enregistrés sur un appareil VARIAN E.M.390 travaillant à 84,67MHz.

Les spectres de R.M.N. du  $^1\text{H}$  ont été enregistrés sur un spectrographe VARIAN A.60. La référence interne est le T.M.S.

Les dosages sont suivie à l'aide d'un potentiographe METROHM-E.336 couplé à une burette automatique.

#### Oxydation des oléfines

a) oxydation par  $\text{KMnO}_4$  en milieu basique

Les réactifs sont introduits dans un ballon à deux tubulures (réfrigérant, thermomètre) de 250ml, dans les proportions suivantes :  $\text{C}_9\text{F}_{18}$  (15g),  $\text{KMnO}_4$  (7,75g), KOH (5g) et  $\text{H}_2\text{O}$  (100g). La réaction a lieu à reflux de l'eau pendant 16 heures. En fin de réaction, le milieu est neutralisé jusqu'à pH acide par  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . L'addition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  décolore la solution. L'extraction de la solution à l'éther conduit à 8g d'acides (rendement 50%).

La même réaction sur 25g d'oléfines en  $\text{C}_{27}$  conduit à 19g d'acides (rendement  $\approx 75\%$ ).

b) oxydation par RuO<sub>4</sub> en milieu hypochlorite de sodium

Les réactifs sont introduits dans un ballon à trois tubulures (réfrigérant, thermomètre, ampoule à brome) de 250ml dans les proportions suivantes : C<sub>9</sub>F<sub>18</sub> (15g), CF<sub>2</sub>Cl-CFCl<sub>2</sub> (90g), RuO<sub>2</sub> (10mg). L'hypochlorite de sodium est alors ajouté goutte à goutte. Au bout d'une heure trente, le milieu a une couleur jaune caractéristique de RuO<sub>4</sub> et de la fin de la réaction. La solution est portée à pH acide par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et l'excès d'hypochlorite est détruit par le bisulfite de sodium. L'arrêt de l'agitation fait apparaître deux phases qui décantent. L'extraction de la phase aqueuse supérieure permet d'isoler 12g d'acides perfluorés (rendement 80%).

CONCLUSION

Nous avons préparé de nouveaux acides carboxyliques perfluorés linéaires comportant jusqu'à 15 atomes de carbone par coupure oxydante d'oléfines perfluorées par le permanganate de potassium ou le tétroxyde de ruthénium. Ces acides sont identifiés notamment grâce à la R.M.N. du <sup>19</sup>F et leur obtention confirme les résultats précédemment annoncés concernant les oléfines de départ.

REFERENCES

- 1 A.Battais, B.Boutevin, L.Cot, W.Granier et Y.Piétrasanta, J. Fluorine. Chem, 13, (1979), 531.
- 2 A.Battais, B.Boutevin, Y.Piétrasanta et P.Sierra, J. Fluorine. Chem, (1981), soumis à publication.
- 3 J.H. Simons, U.S. Pat, 2,519,983, (1950).
- 4 J.H. Simons et R.D.Dresdner, J. Electrochem. Soc, 95, (1949), 64.
- 5 J.H. Simons et T.J. Brice, Fluorine. Chemistry, Vol.2, Academic Press, New York, 1954, p.340.
- 6 H.M. Scholberg et H.G. Brice, Japan. Pat, 221,494, (1956).
- 7 H. Kasaki, S.Mabuchi et T. Sakomura, Denki Kagaku, 34, (1966), 24.
- 8 F. Dvorak et V. Dedek, Collection. Czek. Chem. Commun., 31, (1966), 2727.
- 9 W.C. Francis et R.N. Haszeldine, J. Chem. Soc, (1955), 2151.
- 10 R.N. Haszeldine, J. Chem. Soc, (1955), 4291.
- 11 W.A. Severson et T.J. Brice, J. Amer. Chem. Soc, 80, (1958), 2313.
- 12 H. Blancou, P. Moreau et A. Commeyras, J. Chem. Soc, Chem. Comm, (1976), 885.

- 13 A.L. Henne et W.C. Francis, J. Amer. Chem. Soc, 75, (1953), 992.
- 14 R.N. Haszeldine, J. Chem. Soc, (1954), 1273.
- 15 R.J. Harper Jr, E.J. Soliski et C. Tamborski, J. Org. Chem, 29, (1964), 2385.
- 16 H. Millauer, Ger. Offen, 1,926,942, (1970).
- 17 R.N. Haszeldine, J. Chem. Soc, (1950), 2789.
- 18 R.N. Haszeldine, J. Chem. Soc, (1951), 586.
- 19 H.H. Ukihashi et Y. Takasaki, Chem. Abst, 87, (1977), 101953q.
- 20 C. Guizard, H. Cheradame, Y. Brunel et C.G. Beguin, J. Fluorine. Chem. 13, (1979), 175.
- 21 A.L. Henne, T. Alderson et M.S. Newmann, J. Amer. Chem. Soc, 67, (1948), 918.
- 22 A. Battais, B. Boutevin et P. Moreau, J. Fluorine. Chem, 13, (1979), 391.