

Received: July 25, 1983; accepted: November 3, 1983

THERMOLYSE DES ANHYDRIDES PERFLUOROALCANESULFONIQUES.  
MECANISME ET APPLICATION A LA SYNTHÈSE DES ESTERS  $R_FSO_3R_F$ .

M. OUDRHIRI-HASSANI, D. BRUNEL, A. GERMAIN\* et A. COMMEYRAS

E.R.A. 555, laboratoire de chimie organique,  
Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place E. Bataillon,  
34060 Montpellier Cédex (France)

SUMMARY

Perfluoroalkanesulfonic anhydrides  $[(R_FSO_2)_2O ; R_F=CF_3, C_2F_5, C_4F_9]$ , mixed with the parent acid, decompose thermally to give the corresponding perfluoroalkyl perfluoroalkanesulfonates  $(R_FSO_3R_F)$  with liberation of  $SO_2$ . If the perfluoroalkyl moieties in the anhydride and the acid are different, a mixture of symmetric and unsymmetric esters is obtained. An ionic bimolecular mechanism is deduced from the results, and a new easy synthesis of the symmetric perfluorinated sulfonic esters is proposed.

RESUME

Les anhydrides perfluoroalcanesulfoniques  $(R_FSO_2)_2O$  ( $R_F=CF_3, C_2F_5, C_4F_9$ ) se décomposent thermiquement en présence d'acide parent pour conduire au perfluoroalcanesulfonate de perfluoroalkyle  $R_FSO_3R_F$  correspondant, avec libération de  $SO_2$ . Lorsque les groupements perfluoroalkyles de l'anhydride et de l'acide sont différents un mélange d'esters symétriques et dissymétriques est obtenu. Un mécanisme ionique bimoléculaire rend compte des résultats, et une nouvelle et très simple voie d'accès aux esters sulfoniques symétriques est proposée.

INTRODUCTION

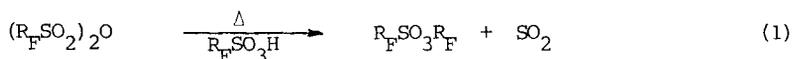
Les anhydrides perfluoroalcanesulfoniques sont obtenus par déshydratation des acides correspondants, au moyen de l'anhydride phosphorique [1-2]. Ils sont surtout utilisés comme intermédiaires pour la synthèse de sulfonates

très réactifs [2]. Compte tenu que la pyrolyse [3] et la photolyse [4] des anhydrides carboxyliques perfluorés sont des réactions radicalaires, il nous paraissait intéressant de connaître s'il en était de même pour les anhydrides sulfoniques. En effet, ces réactions pourraient alors être envisagées comme source de radicaux très intéressante dans les milieux super-acides que nous étudions [5].

Nous décrivons ici la stabilité thermique des anhydrides  $(R_FSO_2)_2O$ , avec  $R_F=CF_3$ ,  $C_2F_5$  et  $C_4F_9$  [6].

## RESULTATS

Alors que les acides perfluoroalcanesulfoniques sont réputés pour leur stabilité thermique, la stabilité des anhydrides, même à température ambiante, fut un moment controversée [1]. Il apparaissait toutefois que cette instabilité provenait d'une mauvaise purification des premiers échantillons obtenus [2]. Nous observons effectivement, qu'en tube scellé sous vide, les anhydrides purifiés étudiés ne subissent aucune transformation lorsqu'ils sont chauffés à 250°C pendant 48 heures. Il en est de même en présence d'oxygène, ainsi que du dioxyde de soufre qui, comme nous le verrons par la suite, peut être une impureté des anhydrides. Par contre, en présence de l'acide  $R_FSO_3H$  correspondant, chaque anhydride se décompose complètement en ester sulfonique perfluoré  $R_FSO_3R_F$  et  $SO_2$ . L'acide quant à lui est totalement récupéré en fin de réaction.



Les esters sont identifiés par comparaison avec les données de la littérature [7-9].

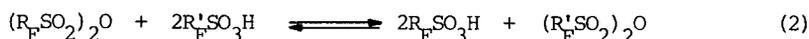
Le tableau I présente l'effet de la dilution de l'anhydride par l'acide et l'effet de la nature du groupement  $R_F$  sur la vitesse de décomposition. Les résultats montrent d'une part, que la réaction est d'autant plus rapide que le rapport [anhydride] / [acide] est plus faible, d'autre part que la stabilité des anhydrides augmente avec la longueur de la chaîne  $R_F$ . Nous avons ainsi constaté que l'anhydride trifluorométhanesulfonique très dilué dans l'acide, se décompose dès la température ambiante.

TABLEAU I

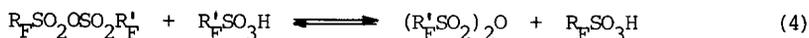
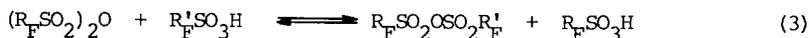
Effet de la nature de l'anhydride, du rapport [anhydride] / [acide] et de la température sur le taux de décomposition (en %) des anhydrides  $(R_FSO_2)_2O$  en 24 heures

$R_F$	$\frac{[(R_FSO_2)_2O]}{[R_FSO_3H]}$	avancement réactionnel (%) en 24 h			
		65°C	80°C	125°C	180°C
$CF_3$	0,14	100			
	0,36	89	100		
	2,10	2	25	98	100
$C_2F_5$	0,24	28	95	100	
	0,51	4	12	91	100
	2,10	0	tr	8	96
$C_4F_9$	0,19	0	21	100	
	0,47	0	tr	45	100
	1,60	0	0	18	100

Pour préciser le rôle de l'acide, en particulier pour déterminer s'il s'agit d'un simple effet de solvant (polarité, protonation) ou s'il intervient en temps que réactif, il fallait pouvoir utiliser divers solvants inertes. Malheureusement, les seuls solvants dans lesquels les anhydrides perfluoroalcanesulfoniques sont solubles sont ceux avec lesquels ils réagissent. Afin d'avancer tout de même dans notre étude, nous avons étudié l'effet que pouvait avoir un acide sulfonique dont le groupement perfluoré est différent de celui de l'anhydride. Dans ces conditions, il s'établit d'abord un équilibre entre les deux acides et les deux anhydrides symétriques :



L'anhydride mixte qui constitue vraisemblablement un intermédiaire de la réaction (équation 3 et 4), n'est pas observé en RMN.



Par chauffage, la décomposition des anhydrides conduit à un mélange d'esters. Le tableau II présente les résultats obtenus lorsque les chaînes perfluorés possèdent 1 et 2 atomes de carbone. Il se forme trois esters sulfoniques : les deux symétriques déjà connus,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CF}_3$  et  $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5$  et l'ester dissymétrique  $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3\text{CF}_3$  qui est un composé nouveau. Ce dernier n'a pas été séparé des autres esters, mais il est caractérisé sans ambiguïté par son spectre RMN du fluor (voir partie expérimentale). Par contre l'autre ester dissymétrique,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5$ , n'est observé que sous forme de traces.

Nous avons contrôlé que les esters dissymétriques ne pouvaient pas provenir de réactions de transestérification dans les conditions de dilution et de température utilisées.

Ces résultats acquis, nous allons discuter du mécanisme de la réaction.

## MECANISME

Le fait que la réaction nécessite la présence d'acide est un argument défavorable à un mécanisme radicalaire. Cependant, notre objectif initial étant la formation de radicaux en milieu superacide, nous avons tout de même recherché la présence de telles espèces par les méthodes classiques : étude R.P.E. en cours de réaction, piégeage de radicaux ("Spin trapping"), recherche de polarisation nucléaire induite chimiquement (P(A)NIC). Aucun résultat positif n'a été obtenu, alors qu'il est facile de piéger les radicaux  $\text{R}_\text{F}^\cdot$  au cours de la thermolyse de chlorures de perfluoroalcanesulfonyles  $\text{R}_\text{F}\text{SO}_2\text{Cl}$  [10]. Un processus radicalaire est donc peu vraisemblable, et sera rejeté.

Deux mécanismes ioniques peuvent être considérés :

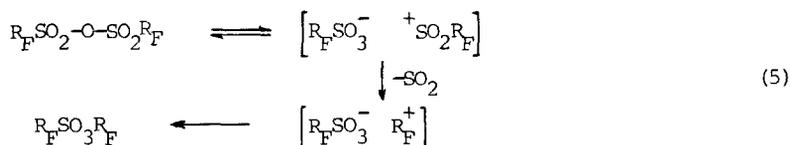
### a) Décomposition hétérolytique monomoléculaire

Selon ce mécanisme la première étape serait une rupture hétérolytique d'une liaison S-O, suivie de la perte de  $\text{SO}_2$ , puis de la recombinaison des ions formés.

TABLEAU II

Composition relative des esters perfluoroalcanesulfoniques formés par décomposition d'anhydride en présence d'acide à groupement perfluoré différent

	N°	$\frac{[\text{R}_F\text{SO}_2\text{O}]}{[\text{R}'_F\text{SO}_3\text{H}]}$ initial	$\theta$ (°C)/t(H)	Avancement réactionnel %	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CF}_3$ %	$\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5$ %	$\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3\text{CF}_3$ %
$\text{R}_F = \text{CF}_3$	1	0,11	80/15	100	25	0	75
$\text{R}'_F = \text{C}_2\text{F}_5$	2	0,86	120/10	100	54	0	46
	3	5,00	150/30	93	83	0	17
	4	0,08	60/4	100	100	0	0
$\text{R}_F = \text{C}_2\text{F}_5$	5	0,23	80/6	100	70	0	30
	6	0,57	100/6	100	44	12	44
$\text{R}'_F = \text{CF}_3$	7	1,61	150/6	100	17	31	52
	8	5,00	180/48	88	0	82	18



Notons que la réaction peut s'effectuer sans dissociation de la paire d'ions. Selon ce schéma, le rôle de l'acide serait la protonation (ou la formation d'une liaison hydrogène) favorisant l'ionisation.

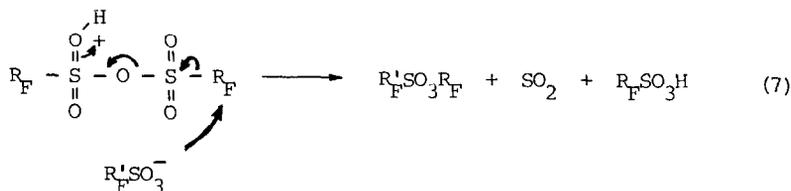


Cependant, ce mécanisme présente le défaut de faire intervenir la formation d'un carbocation perfluoré  $\text{R}_F^+$ , ce qui est peu probable [11], même s'il reste sous forme de paire d'ions. De plus, la formation d'ester dissymétrique ne peut provenir, dans ce cas, que de la décomposition d'anhydride mixte. Or, nous avons noté que de tels anhydrides ne se forment pas en quantité suffisante pour être détectés dans les mélanges étudiés, les résultats ne pourraient donc s'expliquer qu'en admettant que la décomposition de l'anhydride mixte soit infiniment plus rapide que celle des anhydrides symétriques.

#### b) Décomposition hétérolytique bimoléculaire

Dans un tel processus l'acide intervient comme réactif. Plusieurs cas peuvent être envisagés :

- soit une attaque nucléophile d'un anion sulfonate sur un groupement perfluoroalkyle de l'anhydride préalablement protoné. Deux sites d'attaque sont possibles (équations 7 et 8) :





par rapport à l'acide  $C_2F_5SO_3H$  (tableau II, exemple 3) le prééquilibre 10 est fortement déplacé vers la droite, l'acide majoritaire est  $CF_3SO_3H$ , d'où la prédominance de l'ester  $CF_3SO_3CF_3$ .

Lorsque l'anhydride  $(C_2F_5SO_2)_2O$  est initialement en faible quantité par rapport à l'acide  $CF_3SO_3H$  (tableau II, exemple 4), l'anhydride  $(CF_3SO_2)_2O$  qui réagit se trouve en présence d'un grand excès de  $CF_3SO_3H$ , d'où la formation préférentielle de  $CF_3SO_3CF_3$ . Par contre, lorsque l'anhydride  $(C_2F_5SO_2)_2O$  est utilisé en excès (exemple 7, 8), l'équilibre 10 est déplacé vers la gauche, l'acide majoritaire est  $C_2F_5SO_3H$ , d'où la formation importante de  $C_2F_5SO_3CF_3$ . Mais, dans ces conditions, au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, la formation des esters  $CF_3SO_3CF_3$  et  $C_2F_5SO_3CF_3$  entraîne la disparition de l'acide et de l'anhydride trifluorométhanesulfonique. Il se forme alors l'ester  $C_2F_5SO_3C_2F_5$  résultant de l'action de l'acide  $C_2F_5SO_3H$  sur l'anhydride correspondant, qui sont les seules espèces réagissantes restantes. La figure I, qui représente l'évolution de la composition du mélange en fonction de l'avancement réactionnel, pour un rapport initial  $[(C_2F_5SO_2)_2O] / [CF_3SO_3H] = 2,56$ , illustre bien ce phénomène et montre comment l'ester  $C_2F_5SO_3C_2F_5$  peut devenir le produit majoritaire de la réaction.

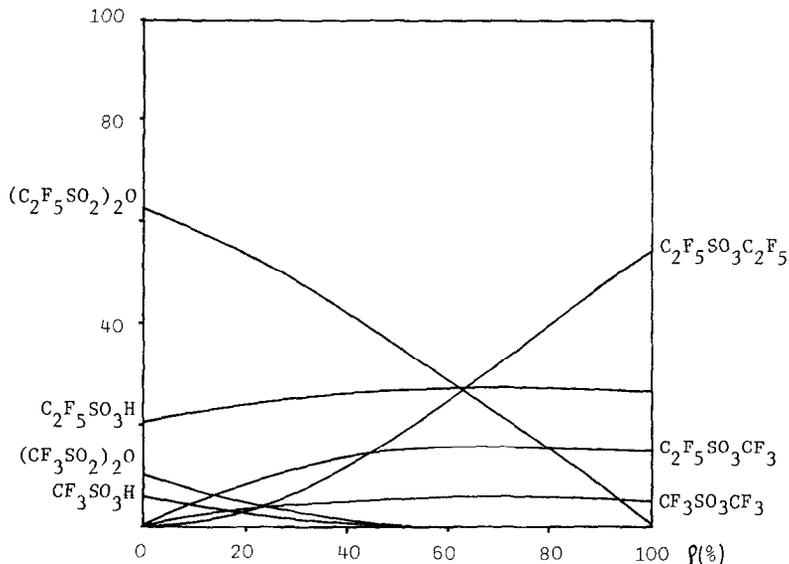


Figure I . Composition du mélange réactionnel en fonction de l'avancement de la réaction pour  $[(C_2F_5SO_2)_2O] / [CF_3SO_3H]$  initial = 2,56.

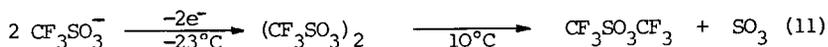
Un mécanisme ionique bimoléculaire permet donc d'expliquer l'ensemble des résultats obtenus. Nous allons maintenant déduire de la réaction de décomposition des anhydrides une nouvelle méthode de synthèse des esters sulfoniques perfluorés symétriques  $R_FSO_3R_F$ , directement à partir des acides  $R_FSO_3H$  et de l'anhydride phosphorique.

#### SYNTHESE DES ESTERS $R_FSO_3R_F$

Les esters sulfoniques perfluorés  $R_FSO_3R'_F$  ne peuvent être obtenus de façon classique car les alcools  $R'_FOH$  primaires et secondaires n'existent pas [12]. Ainsi seul des fluorosulfates  $FSO_3R'_F$ , synthétisés par action de  $(FSO_3)_2$  sur divers dérivés perfluorés [13,14], et  $CF_3SO_3CF_3$  [7,8,15,16] étaient connus.

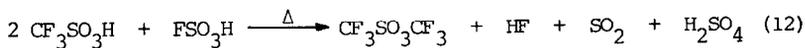
Ce dernier était préparé de trois façons différentes :

- la plus ancienne est la décomposition explosive du peroxyde  $(CF_3SO_3)_2$ , isolé après oxydation anodique à basse température de l'acide trifluorométhanesulfonique [7].



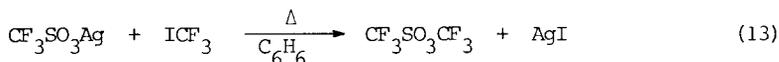
La décomposition peut être contrôlée si le peroxyde n'est pas isolé de l'acide [17].

- la deuxième consiste à chauffer à reflux un mélange d'acide trifluorométhanesulfonique et d'acide fluorosulfurique [8].



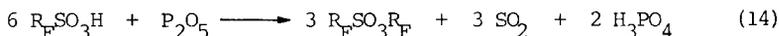
Le rendement de cette réaction est faible (19 %). Le produit secondaire  $FSO_3CF_3$  est formé en quantité importante et  $CF_3SO_3CF_3$  est alors difficile à purifier [15]. Notons également que le mécanisme proposé dans ce cas fait intervenir la formation du cation  $CF_3^+$ , ce qui n'est pas entièrement satisfaisant.

- la plus récente est la réaction à 200°C du trifluorométhanesulfonate d'argent et de l'iodotrifluorométhane, en présence de benzène [16].



Bien que le rendement soit intéressant (86 %), cette synthèse demande des conditions difficiles et l'utilisation du sel d'argent de l'acide.

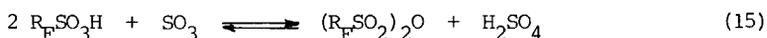
Pour notre part, nous avons récemment mis au point une synthèse des esters  $\text{R}_F\text{SO}_3\text{R}'_F$  par oxydation anodique de iodoperfluoroalcanes  $\text{R}'_F\text{I}$  dans les acides  $\text{R}_F\text{SO}_3\text{H}$  [14]. Cette méthode est générale, mais, la découverte de la décomposition thermique des anhydrides en présence d'acide offre la possibilité d'une synthèse des esters symétriques ( $\text{R}'_F = \text{R}_F$ ) d'une facilité et d'une économie incomparable. En effet, il suffit de décomposer l'anhydride  $(\text{R}_F\text{SO}_2)_2\text{O}$  au fur et à mesure de sa formation lors de l'action de  $\text{P}_2\text{O}_5$  sur l'acide. Pour cela, il est nécessaire de respecter la stoechiométrie de la réaction (équation 14), ou même mieux, d'utiliser un léger défaut de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , et de distiller lentement l'ester formé au moyen d'une colonne efficace.



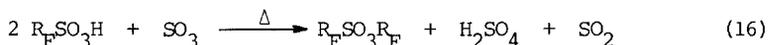
Les rendements sont de l'ordre de 70 %, et l'acide n'ayant pas réagi est récupéré par distillation.

Remarquons qu'à l'inverse, la synthèse de l'anhydride demande, pour éviter la formation d'ester, d'utiliser un large excès de  $\text{P}_2\text{O}_5$  et de distiller l'anhydride rapidement en évitant toute surchauffe. Généralement une quantité équimoléculaire d'acide et de  $\text{P}_2\text{O}_5$  est effectivement utilisée [1 et 2].

Nous avons, par ailleurs, constaté que l'anhydride sulfurique est aussi un agent de déshydratation des acides perfluoroalcanesulfoniques à température ambiante [17].



Par chauffage, en présence d'excès d'acide, nous avons obtenu l'ester correspondant avec des rendements similaires aux précédents.



Du point de vue pratique, l'utilisation de l'anhydride phosphorique est cependant préférable, mais ce résultat permet d'expliquer la formation de l'ester  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CF}_3$  lors du chauffage des mélanges de  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  et  $\text{FSO}_3\text{H}$  (équation 12). En effet,  $\text{FSO}_3\text{H}$  est toujours en équilibre avec ses éléments constitutifs [18].



L'anhydride sulfurique présent, est certainement responsable de la formation de l'ester selon l'équation (16).

## PARTIE EXPERIMENTALE

### Produits et matériels

Les acides perfluoroalcanesulfoniques sont bidistillés à pression atmosphérique avant utilisation.

L'acide trifluorométhanesulfonique est le produit commercial 3 M.

Les acides perfluoroéthane et perfluorobutanesulfonique sont préparés selon la méthode déjà décrite [19], à partir des iodoperfluoroalcanes correspondants fournis par la société P.C.U.K.

Les anhydrides perfluoroalcanesulfoniques sont préparés selon la méthode classique [1 et 2], et bidistillés.

L'anhydride sulfurique, fourni par la société P.C.U.K., est distillé avant utilisation.

L'anhydride phosphorique est le produit commercial Prolabo.

Le dioxyde de soufre est le produit Merck R.P., séché par passage sur tamis moléculaire.

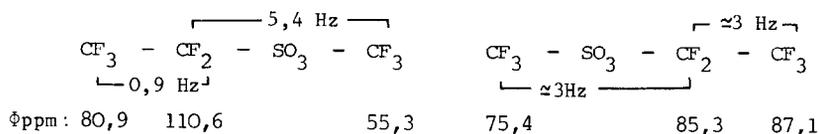
Les spectres RMN sont enregistrés sur des appareils Varian T 60 et EM 390. Les spectres de masse sont obtenus sur un appareil Jeol JMS D 100. Les spectres I.R. sont enregistrés sur un spectrographe Perkin-Elmer 225.

Etude de la décomposition des anhydrides

Pour les déterminations qualitatives, les réactions sont effectuées à pression atmosphérique dans un ballon de 25 cm<sup>3</sup>, muni d'un réfrigérant (0°C) prolongé par un piège à gaz à -80°C. Après disparition totale de l'anhydride, contrôlée en RMN, le mélange réactionnel est lavé à l'eau, décanté, séché et distillé. Les esters R<sub>F</sub>SO<sub>3</sub>R<sub>F</sub> sont caractérisés par leur spectre RMN et leur température d'ébullition [7,8,9] et le SO<sub>2</sub> par son spectre de masse et son spectre IR en phase gazeuse.

Pour les déterminations quantitatives, les mélanges sont effectués en rampe à vide, après avoir dégazé les constituants. Ces mélanges sont transvasés sous vide dans des tubes RMN épais. Après scellement, les tubes sont chauffés dans un bain d'huile à température régulée (± 1°C). L'avancement de la réaction est déterminée par mesure RMN directe à température normale, après refroidissement des tubes.

Les esters dissymétriques C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> et CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub> sont caractérisés par leur spectre RMN du fluor.



Synthèse des perfluoroalcanesulfonates de perfluoroalkyles symétriques



Les mélanges d'acide perfluoroalcanesulfonique (0,25 mole) et de pentoxyde de phosphore (0,04 mole) sont chauffés dans un appareil à distiller équipé d'une colonne de vigreux de 50 cm. Lorsque la distillation de l'ester est terminée le distillat est lavé avec un mélange eau-glace pour éliminer toute trace d'acide, décanté, séché et redistillé.

## CONCLUSION

Si les anhydrides perfluoroalcanesulfoniques purs sont thermiquement stables, par contre, ils se décomposent en présence d'acide, en libérant  $\text{SO}_2$ , pour former un perfluoroalcanesulfonate de perfluoroalkyle correspondant. Alors que la pyrolyse des anhydrides carboxyliques perfluorés est un processus radicalaire, il s'agit ici d'une réaction ionique bimoléculaire, qui ne peut donc pas constituer une source de radicaux en milieu acide. Par contre, de cette réaction, nous avons pu déduire une synthèse d'esters sulfoniques perfluorés symétriques  $\text{R}_F\text{SO}_3\text{R}_F$  qui dépasse en simplicité toutes celles déjà connues. Ce travail montre également que, pour être conservés, les anhydrides perfluoroalcanesulfoniques doivent être exempts d'acides et maintenus à l'abri de la chaleur.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 T.Gramstad et R.N.Haszeldine, *J.Chem.Soc.*, (1957), 2640  
J.Burdon, I.Farazmand, M.Stacey et J.C.Tatlow, *J.Chem.Soc.*, (1957), 2574
- 2 R.D.Howells et J.D.Mc Cown, *Chem. Rev.*, 77, (1977), 69  
J.B.Hendrickson, K.W.Bair, R.Bergeron, A.Giga, P.L.Skipper, D.D.Sternbach et J.A.Wareing, *Org.Prep.Proced.Int.* 9, (1977), 173  
P.J.Stang, M.Hanack et L.R.Subramanian, *Synthesis*, (1982), 85
- 3 P.J.Corbett et E.Whittle, *J.Chem.Soc.*, (1963), 3247
- 4 G.A.Chamberlain et E.Whittle, *J.Chem.Soc.Faraday I*, (1972), 88 et 96  
C.J.Stock et E.Whittle, *J.Chem.Soc.Faraday I*, (1980), 496
- 5 A.Germain, P.Ortége, et A.Commeyras, *Nouv.J.Chim.*, 3, (1979), 415  
H.Choukroun, A.Germain, D.Brunel et A.Commeyras, *Nouv.J.Chim.*, 5, (1981), 39 et 7, (1983), 83
- 6 Ce travail a fait l'objet d'une communication préliminaire :  
M.Oudrhiri-Hassani, A.Germain, D.Brunel et A.Commeyras, *Tetrahedron Lett.* 22, (1981), 65
- 7 R.E.Nofle et G.H.Cady, *Inorg.Chem.*, 4, (1965), 1010
- 8 G.A.Olah et T.Ohyama, *Synthesis*, (1976), 319
- 9 A.Germain et A.Commeyras, *Tetrahedron*, 37, 487 (1981)
- 10 M.Oudrhiri-Hassani, D.Brunel, A.Germain et A.Commeyras, à paraître
- 11 G.A.Olah et Y.K.Mo, *Adv.Fluorine Chem.*, Ed. J.C.Tatlow, R.D.Peacock et H.H.Hyman, vol. 7, (1973), p.69

- 12 R.E.Banks, *Fluorocarbons and Their Derivatives*, McDonald, London, (1970)  
p. 165
- 13 J.M.Shreeve et G.H.Cady, *J.Amer.Chem.Soc.*, 83, (1961), 4521  
C.T.Ratcliffe et J.M.Shreeve, *Inorg.Chem.*, 3, (1964), 631  
J.J.Delfino et J.M.Shreeve, *Inorg.Chem.*, 5, (1966), 308  
C.G.Krespan, *J.Fluorine Chem.*, 2, (1972/73), 173  
R.L.Kirchmeier et J.M.Shreeve, *Inorg.Chem.*, 12, (1973), 2886
- 14 A.Germain et A.Commeyras, *J.Chem.Soc. Chem. Comm.*, (1978), 118
- 15 R.E.Nofle, *Inorg.Nucl.Chem.Lett.*, 16 (1980), 195
- 16 Y.Kobayashi, T.Yoshida et I.Kumadaki, *Tetrahedron Lett.*, 40 (1979), 3865
- 17 D.Brunel, M.Oudrhiri-Hassani, H.Choukroun et A.Germain, à paraître
- 18 G.W.Richards et A.A.Wolf, *J.Chem.Soc.*, (A), (1967), 1118
- 19 H.Blancou, P.Moreau et A.Commeyras, *J.Chem.Soc. Chem.Comm.*, (1976), 885