

Received: November 29, 1985; accepted: March 21, 1986

REACTIVITE DES ESTERS SULFONIQUES ET PYROSULFONIQUES

PERFLUORES  $R_FSO_3R'_F$  ET  $R_FSO_3SO_3R'_F$

HETEROLYSE DE LA LIAISON S-O

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

U.A. CNRS 1097 - Laboratoire de Chimie Organique - Institut de Chimie Fine  
Université des Sciences et Techniques du Languedoc-Place E. Bataillon-  
34060-Montpellier Cédex (France).

SUMMARY

Perfluoroalkyl perfluoroalkanesulfonates  $R_FSO_3R'_F$  ( $R_F, R'_F = CF_3, C_2F_5$ ) and perfluoroalkyl perfluoroalkanepyrosulfonates  $R_FSO_3SO_3R'_F$ , mixed with perfluoroalkanesulfonic acids ( $CF_3SO_3H$  or  $C_2F_5SO_3H$ ) decompose thermally. Depending on the starting materials, different products result from nucleophilic attack of a perfluoroalkanesulfonate anion of the acid on the sulfur atom of the sulfonate group of the ester, with heterolysis of the S-O bond. Therefore, under these conditions, the perfluorinated esters are not perfluoroalkylating agents, but rather perfluorosulfonylating agents.

RESUME

Les perfluoroalcanesulfonates de perfluoroalkyle  $R_FSO_3R'_F$  ( $R_F, R'_F = CF_3, C_2F_5$ ) et les perfluoroalcanepyrosulfonates de perfluoroalkyle  $R_FSO_3SO_3R'_F$ , se décomposent thermiquement lorsqu'ils sont en solution dans les acides perfluoroalcanesulfoniques ( $CF_3SO_3H$  ou  $C_2F_5SO_3H$ ). Les différents produits obtenus, qui dépendent de la nature des réactifs, proviennent d'une attaque nucléophile d'un anion perfluoroalcanesulfonate de l'acide sur l'atome de soufre de l'ester, avec rupture hétérolytique de la liaison S-O. Ceci montre que, dans ces conditions, ces esters perfluorés ne sont pas des agents de perfluoroalkylation mais de perfluorosulfonylation.

\* Adresse actuelle: Département de Chimie - Faculté des  
Sciences - FES (MAROC)

\*\* Auteur pour correspondance

## INTRODUCTION

L'étude de la réactivité des esters sulfoniques  $R_FSO_3R_F$  et pyrosulfoniques  $R_FSO_3SO_3R_F$  complète celles des dérivés des acides perfluoroalcanesulfoniques  $R_FSO_2X$  déjà effectuées [1-3]

Compte tenu des résultats obtenus avec les halogénures ( $X = F, Cl$ ) [2] et les peroxydes ( $X = OOSO_2R_F$ ) [3] d'une part, et les anhydrides ( $X = OSO_2R_F$ ) [1] d'autre part, deux types de réactions sont possibles : soit la rupture homolytique d'une des liaisons C-S, S-O ou O-C, soit le déplacement nucléophile au niveau d'un carbone en  $\alpha$  du soufre ou de l'oxygène ou au niveau du soufre. Dans le premier cas, les esters pourraient constituer une source de radicaux, éventuellement utilisable en milieu superacide  $R_FSO_3H$ . Dans le second, ils pourraient être envisagés comme agents de perfluoroalkylation ou de perfluoro-sulfonylation.

Pour cette étude, nous examinons la stabilité thermique des esters sulfoniques  $R_FSO_3R_F$  et  $R_FSO_3R'_F$  ( $R_F$  ou  $R'_F = CF_3$  ou  $C_2F_5$ ) purs et leur réactivité en solution dans les acides  $R_FSO_3H$  et  $R'_FSO_3H$ . Le comportement de l'ester pyrosulfonique  $C_2F_5S_2O_6C_2F_5$  pur et en solution dans  $C_2F_5SO_3H$  et  $CF_3SO_3H$  est également considéré.

## DECOMPOSITION THERMIQUE DES PERFLUOROALCANESULFONATES DE PERFLUOROALKYLE

Les esters sulfoniques perfluorés "symétriques"\*  $R_FSO_3R_F$  sont maintenant très facilement accessibles à partir des acides correspondants [1]. Les esters "dissymétriques"\*  $R_FSO_3R'_F$  sont obtenus aisément par oxydation anodique des iodoperfluoroalcanes  $R'_FI$  dans les acides perfluoroalcanesulfoniques  $R_FSO_3H$  [4]. Les réactions de thermolyse sont directement réalisées et analysées dans les tubes de mesure RMN en verre scellés sous vide.

## RESULTATS

Les esters  $C_2F_5SO_3C_2F_5$ ,  $C_2F_5SO_3CF_3$  et  $CF_3SO_3C_2F_5$  ne subissent aucune transformation jusqu'à au moins 200°C lorsqu'ils sont purs. A cette température, seul  $CF_3SO_3CF_3$  se décompose très lentement. Il se forme au bout de 200 heures un léger dépôt de carbone, des traces de soufre et de tétrafluorure de silicium.

\*Les esters  $R_FSO_3R'_F$  sont appelés "symétriques" lorsque  $R_F = R'_F$  et "dissymétriques" lorsque  $R_F \neq R'_F$ .

En solution dans les acides perfluorosulfoniques, ces esters sont moins stables : ils se transforment très lentement dès 150°C. A 190°C, la réactivité est suffisante pour permettre de suivre l'évolution des solutions.

Le tableau I présente les résultats obtenus à partir de chacune des solutions. Seuls sont pris en compte les produits fluorés. La nature des produits ainsi que leur fraction molaire respective sont données au temps de demi-vie de l'ester de départ, excepté pour la réaction 2 pour laquelle le taux d'ester reste constant. Dans ce cas, nous avons fait figurer les fractions molaires mesurées au même temps que la réaction 1. Nous avons reporté successivement sur ce tableau, les résultats concernant les solutions des esters "symétriques" puis "dissymétriques" possédant le même groupement sulfonate ( $R_FSO_3$ ) que l'acide, puis celles des esters possédant un groupement sulfonate différent.

Dans le cas de l'ester  $CF_3SO_3CF_3$  dans l'acide  $CF_3SO_3H$  (réaction 1) le seul produit fluoré obtenu est le tétrafluorure de silicium qui se forme au détriment de l'ester, la proportion d'acide restant constante.

Pour l'ester  $C_2F_5SO_3C_2F_5$  (réaction 2), le produit essentiel est l'acide trifluoroacétique  $CF_3CO_2H$ , formé au détriment de l'acide sulfonique.

Il est à noter que  $SiF_4$  est toujours obtenu, et que sa proportion est plus grande lorsque l'ester possède le groupement  $OCF_3$  (réactions 1,3, 6 et 8). La production de l'acide  $CF_3CO_2H$  est associée à la présence du groupement  $OC_2F_5$  dans l'ester initial (réactions 2,4,5 et 7), excepté pour la réaction 3 qui concerne le groupement  $OCF_3$ . Remarquons que la quantité d'acide carboxylique formé est généralement égale à celle de l'ester transformé, sauf pour cette réaction 3 où elle est bien plus faible.

Hormis les expériences 1 et 2 pour lesquelles les deux groupements  $R_F$  de l'ester et celui de l'acide sont identiques, il se forme toujours l'ester "symétrique"  $R_FSO_3R_F$  dérivé de l'acide  $R_FSO_3H$  solvant dans des proportions égales à celles de l'ester disparu.

Lorsque le groupement sulfonate ( $R_FSO_3$ ) de l'ester de départ est différent de celui de l'acide solvant ( $R'_F SO_3H$ ) (réactions 5,6,7 et 8), il est à noter également la formation de l'acide  $R'_F SO_3H$  correspondant, dans des proportions proches de celle de l'ester ayant réagi.

Enfin, parmi les produits, l'ester "dissymétrique"  $C_2F_5SO_3CF_3$  n'est obtenu qu'au cours des réactions 6 et 7. Par contre, l'autre ester "dissymétrique" possible  $CF_3SO_3C_2F_5$  n'est jamais produit, en particulier, au cours des réactions 5 et 8 qui sont pourtant symétriques des réactions précédentes.

TABLEAU 1

Réactivité des perfluoroalcanesulfonates de perfluoroalkyle à 190°C dans les acides perfluoroalcanesulfoniques. Composition du mélange réactionnel au temps de 1/2 réaction

réaction	REACTIFS fractions molaires initialesx100	temps de 1/2 réaction (h)	REACTIFS fractions molaires x 100 au temps de 1/2 réaction	PRODUITS
1	CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> , CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> H 9 91	90	CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> , CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> H 4,5 91	SiF <sub>4</sub> 4,5
2	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> H 6 94	90	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> H 6 90,5	SiF <sub>4</sub> , CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H 0,5 3
3	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> H 18 82	120	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> H 9 79	SiF <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> , CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H 3 8 1
4	CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> , CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> H 9 91	70	CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> , CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> H 4,5 83	SiF <sub>4</sub> , CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H, CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> 2,5 5,5 4,5

5	$C_2F_5SO_3C_2F_5$ , $CF_3SO_3H$ 7 93	200	$C_2F_5SO_3C_2F_5$ , $CF_3SO_3H$ 3,5 86	$SIF_4$ , $CF_3CO_2H$ , $CF_3SO_3CF_3$ , $C_2F_5SO_3H$ 1,5 3,5 2,5 3
6	$CF_3SO_3CF_3$ , $C_2F_5SO_3H$ 12 88	40	$CF_3SO_3CF_3$ , $C_2F_5SO_3H$ 6 83	$SIF_4$ , $C_2F_5SO_3C_2F_5$ , $CF_3SO_3H$ , $C_2F_5SO_3CF_3$ 2 1 4,5 3,5
7	$CF_3SO_3C_2F_5$ , $C_2F_5SO_3H$ 13 87	100	$CF_3SO_3C_2F_5$ , $C_2F_5SO_3H$ 6,5 77,5	$SIF_4$ , $CF_3CO_2H$ , $C_2F_5SO_3C_2F_5$ , $CF_3SO_3H$ 1 7 2 2 $C_2F_5SO_3CF_3$ 4
8	$C_2F_5SO_3CF_3$ , $CF_3SO_3H$ 14 86	40	$C_2F_5SO_3CF_3$ , $CF_3SO_3H$ 7 75,5	$SIF_4$ , $CF_3SO_3CF_3$ , $C_2F_5SO_3H$ 2,5 6,5 8 $C_2F_5SO_3C_2F_5$ 0,5

## DISCUSSION

Etant donnée la stabilité des esters  $C_2F_5SO_3C_2F_5$ ,  $C_2F_5SO_3CF_3$  et  $CF_3SO_3C_2F_5$  d'une part, la très faible décomposition de  $CF_3SO_3CF_3$  et la nature des produits (décomposition en ses éléments) d'autre part, nous ne nous sommes pas préoccupés de cette dernière réaction.

Par contre, la décomposition des esters en solution dans les acides est intéressante. La formation d'esters dont le groupe sulfonate, différent de celui de l'ester de départ, est celui de l'acide solvant, montre que l'acide n'agit pas seulement en tant que solvant mais aussi en tant que réactif. De ce fait, comme dans le cas de la décomposition des anhydrides [11], un mécanisme ionique bimoléculaire est plus probable qu'un mécanisme radicalaire.

La littérature montre qu'il existe plusieurs possibilités d'hétérolyse des esters sulfoniques fluorés. Dans le cas des perfluoroalcanesulfonates d'alkyle hydrogéné [5, 6], leurs propriétés alkylantes s'expliquent par l'hétérolyse très facile de la liaison ester O-C. Les esters polyfluorés  $R_FSO_3CH_2R'_F$  présentent un caractère ambident [7], qui se manifeste par les ruptures concurrentes des liaisons C-O et S-O. L'importance relative de l'une par rapport à l'autre dépend du solvant [8]. Dans le cas des fluorosulfates et perfluoroalcanesulfonates de 2-2-2 trifluoroéthane ( $FSO_3CH_2CF_3$  et  $R_FSO_3CH_2CF_3$ ), il a été observé, qu'en présence de certains nucléophiles, un autre type de réaction pouvait se produire. Il s'agit de l'hétérolyse de la liaison F-S dans le cas des fluorosulfates [9] et de la liaison C-S dans le cas des perfluoroalcanesulfonates [10]. Enfin, pour les fluorosulfonates et trifluorométhanesulfonates d'alkyle totalement fluoré en  $\alpha$ , les résultats s'interprètent par une attaque sur le soufre avec rupture de la liaison S-O [11-13].

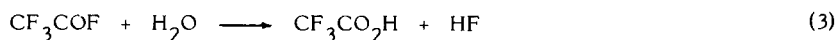
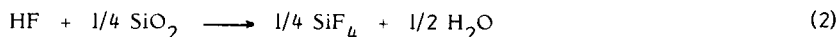
Compte tenu des résultats expérimentaux, nous allons considérer parmi les différentes hypothèses, celles permettant d'expliquer les produits obtenus.

#### Formation d'alcool $R_FOH$ et décomposition

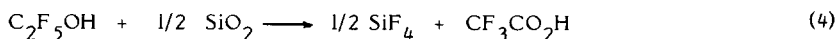
La formation d'acide trifluoroacétique lorsque les esters de départ sont des sulfonates de pentafluoroéthyle (réaction 2,4,5 et 7) s'explique par la formation intermédiaire du pentafluoroéthanol, qui, instable [14] se décompose spontanément en fluorure de trifluoroacétyle et acide fluorhydrique (éq.1).



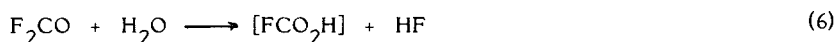
Ce dernier réagissant sur le verre conduit au tétrafluorure de silicium et à l'eau (éq. 2) qui permet l'hydrolyse du fluorure d'acide (éq.3).



La réaction globale est la suivante : (éq. 4)



Lorsque les esters de départ sont des sulfonates de trifluorométhyle (réactions 1,3,6 et 8), l'acide  $\text{FCO}_2\text{H}$  qui résulterait de la décomposition du trifluorométhanol (éq. 5,6) n'est pas stable et conduit au gaz carbonique et à un surplus d'acide fluorhydrique (éq. 7).



Ainsi, compte tenu de l'équation 2, le seul composé fluoré provenant de la décomposition du trifluorométhanol en présence de verre est  $\text{SiF}_4$ , selon l'équation globale suivante (éq. 8) :

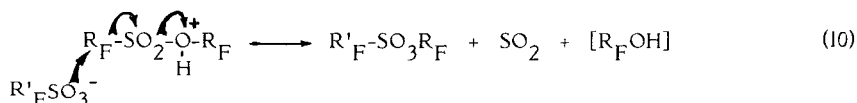
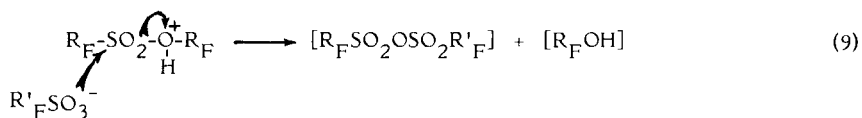


La comparaison des équations 4 et 8 explique pourquoi la quantité de tétrafluorure de silicium obtenue à partir des sulfonates de trifluorométhyle est plus grande que celle obtenue à partir des sulfonates de pentafluoroéthyle.

L'acide  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  formé en faible quantité au cours de la réaction 3 à partir de l'ester initial  $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3\text{CF}_3$  s'interprète par la décomposition partielle de l'ester  $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5$  qui est un des produits de la réaction.

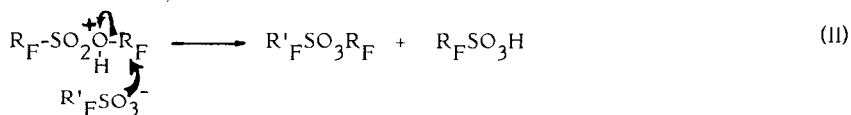
La présence dans tous les cas des produits qui résultent de la décomposition des alcools et le fait que la quantité d'acide trifluoroacétique formé soit égale à celle de l'ester  $\text{R}_f\text{SO}_2\text{OC}_2\text{F}_5$  transformé excluent toute contribution d'un mécanisme faisant intervenir l'hétérolyse de la liaison O-C. Par contre,

ces résultats sont en accord avec une rupture de la liaison S-O. Celle-ci peut être la conséquence de l'attaque nucléophile de l'anion de l'acide au niveau du soufre (éq. 9), mais il est également possible qu'elle soit assistée par la coupure de la liaison C-S due à l'attaque au niveau du carbone.(éq. 10)



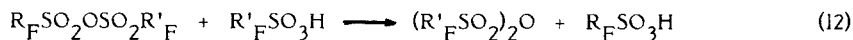
#### Formation de l'acide $\text{R}'_{\text{F}}\text{SO}_3\text{H}$ dérivé de l'ester initial

L'obtention de l'acide possédant un groupement sulfonate dérivé de l'ester lors des réactions 5,6,7 et 8, pourrait s'expliquer par une réaction de transestérification (éq. 11),mais cette possibilité qui fait intervenir l'hétérolyse de la liaison O-C a été rejetée précédemment.



L'hétérolyse de la liaison C-S représentée par l'équation 10 ne conduit pas à l'acide  $\text{R}'_{\text{F}}\text{SO}_3\text{H}$  et par suite ne convient pas aussi pour interpréter les résultats.

Reste à examiner le cas de l'hétérolyse de la liaison S-O (éq. 9). L'anhydride mixte  $\text{R}'_{\text{F}}\text{SO}_2\text{OSO}_2\text{R}'_{\text{F}}$  qui est ainsi obtenu lors des réactions 5,6,7 et 8 n'est pas suffisamment stable en présence d'acide sulfonique pour être observé,même à température ambiante, comme nous l'avons montré au cours d'une étude précédente [1b]. Par une réaction d'échange avec l'acide  $\text{R}'_{\text{F}}\text{SO}_3\text{H}$  (éq. 12), il conduit rapidement et pratiquement totalement à l'anhydride symétrique  $(\text{R}'_{\text{F}}\text{SO}_2)_2\text{O}$  et à l'acide  $\text{R}'_{\text{F}}\text{SO}_3\text{H}$ .





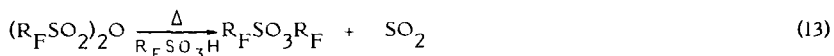
Ainsi, la formation de l'acide dérivé de l'ester peut être expliquée par l'hétérolyse de la liaison S-O (éq. 9).

#### Formation des esters sulfoniques perfluorés

La formation d'esters sulfoniques différents de l'ester de départ pourrait être expliquée par une réaction de transestérification (éq. 11). Cependant, la formation d'esters "symétriques" requiert un groupement fluorocarboné pour l'acide, identique à celui du groupement perfluoroalkyle de l'ester, ce qui n'est pas le cas pour les réactions 3,4,5 et 6.

Ces esters pourraient être aussi obtenus par l'attaque de l'anion de l'acide sur le carbone en  $\alpha$  du soufre (éq. 10). Mais, de la même façon, la formation d'esters "symétriques" requiert des groupements perfluoroalcanesulfonates identiques pour l'acide et l'ester de départ, ce qui n'est pas le cas pour les réactions 5,6, 7 et 8.

Par contre, nous venons de noter que, suite à l'hétérolyse de la liaison S-O la réaction d'échange anhydride mixte-acide (éq. 13) conduit à l'anhydride symétrique dérivé de l'acide solvant. Or, l'étude de la décomposition des anhydrides perfluoroalcanesulfoniques en présence d'acide sulfonique a montré que cette réaction produit l'ester "symétrique" dérivé de l'acide dès 80°C (éq. 13) [2]. A la température utilisée, 190°C, cette réaction est donc très rapide et permet ainsi d'expliquer la formation des esters symétriques.



Il faut remarquer également que la formation de l'ester "dissymétrique"  $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3\text{CF}_3$  au cours des réactions 6 et 7 pour lesquelles l'acide solvant est  $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3\text{H}$  et le groupement sulfonate de l'ester initial est  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ , concorde avec les résultats obtenus à partir de la décomposition de l'anhydride  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$  en solution dans l'acide  $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3\text{H}$  [2]. De la même façon, l'absence de l'ester  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5$ , en particulier au cours des réactions 5 et 8, est aussi cohérente avec les résultats concernant la décomposition de l'anhydride  $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{O}$  dans l'acide  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ . Par ailleurs, le fait que cet ester ne soit pas observé, ne peut pas s'expliquer par sa décomposition, car si c'était le cas,  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  serait aussi obtenu, en particulier au cours de la réaction 8.

En ce qui concerne le cas particulier des esters "symétriques" dans leur acide parent (réactions 1 et 2), la décomposition de l'anhydride symétrique intermédiairement formé redonne l'ester "symétrique" qui devrait ainsi se régé-

nérer. Ceci est vérifié avec l'ester  $C_2F_5SO_3C_2F_5$  (réaction 2) dont la fraction molaire reste constante. Par contre, dans le cas de l'ester  $CF_3SO_3CF_3$ , il faut tenir compte de la formation d'un excès d'eau par décomposition du trifluorométhanol intermédiaire (éq. 8). Ainsi l'hydrolyse de l'anhydride, qui redonne l'acide de départ, concurrence sa décomposition, ce qui entraîne la diminution de la proportion d'ester en solution.

En résumé, l'ensemble des résultats concernant la décomposition des sulfonates perfluorés s'interprète par l'attaque nucléophile d'un anion sulfonate de l'acide solvant sur le soufre de l'ester avec rupture hétérolytique de la liaison S-O. Cette réaction conduit intermédiairement à un alcool perfluoré et un anhydride sulfonique, tous les deux instables dans les conditions de réaction des esters. La décomposition de ces produits primaires conduit aux divers produits observés.

## DECOMPOSITION THERMIQUE DES PERFLUOROALCANEPYROSULFONATES DE PERFLUOROALKYLE

Il était intéressant d'étudier le comportement des esters pyrosulfoniques  $R_FSO_3SO_3R_F$  par comparaison avec celui des esters sulfoniques  $R_FSO_3R_F$  afin de vérifier si l'allongement de la chaîne soufre-oxygène modifie la nature de la réaction, par exemple, en favorisant l'homolyse ou en conduisant à une hétérolyse différente.

Ces composés sont obtenus par décomposition thermique des peroxydes pyrosulfoniques  $(R_FS_2O_6)_2$  et  $R_FS_2O_6OSO_2R_F$ , eux-mêmes préparés par oxydation anodique des acides perfluoroalcanepyrosulfoniques  $R_FS_2O_6H$  [3].

Seul,  $C_2F_5S_2O_6C_2F_5$  est étudié car  $CF_3S_2O_6CF_3$  n'est pas suffisamment stable dans l'acide dans lequel il est préparé pour être obtenu pur [3].

## RESULTATS

Pur, l'ester  $C_2F_5S_2O_6C_2F_5$  est stable jusqu'à au moins 100°C. Par contre, en solution dans un acide ( $C_2F_5SO_3H$  ou  $CF_3SO_3H$ ), il se transforme dès 45°C. Le tableau II présente les résultats obtenus. Comme précédemment, seuls sont pris en compte les produits fluorés déterminés par RMN. Pour les deux réactions étudiées, nous observons une certaine similitude avec les réactions des esters sulfoniques.  $SiF_4$  et l'ester "symétrique" dérivé de l'acide initial sont produits dans les deux cas. De même, lorsque la chaîne perfluorocarbonée de l'acide initial est différente de celle du groupement  $R_FSO_3$  de l'ester pyrosulfonique

TABLEAU 2

Réactivité du pentafluoroéthane pyrosulfonate de pentafluoroéthyle à 45°C dans les acides pentafluoroéthane et trifluorométhanesulfoniques  
Composition du mélange réactionnel au temps de 1/2 réaction

réaction	REACTIFS fractions molaires initiales x 100	temps de 1/2 réaction(h)	REACTIFS fractions molaires x 100	PRODUITS au temps de 1/2 réaction
9	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> O <sub>3</sub> H 13 87	25	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> O <sub>3</sub> H 6,5 80,5	SiF <sub>4</sub> , CF <sub>3</sub> COF, (CF <sub>3</sub> SO) <sub>2</sub> O 1 4,5 6 C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> O <sub>3</sub> C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> 1,5
10	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> , CF <sub>3</sub> O <sub>3</sub> H 17 83	14	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> , CF <sub>3</sub> O <sub>3</sub> H 8,5 70,5	SiF <sub>4</sub> , CF <sub>3</sub> COF, (CF <sub>3</sub> SO) <sub>2</sub> O 1 6 2 CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> O <sub>3</sub> H 5 7

(réaction 10), l'autre acide est obtenu et sa quantité est du même ordre de grandeur que celle de l'ester transformé.

A la différence des réactions des esters sulfoniques possédant le groupement  $O-C_2F_5$ , ce n'est pas l'acide trifluoroacétique qui est obtenu, mais le fluorure d'acide. Il est à noter aussi la formation de l'anhydride sulfonique dérivé de l'acide initial, et que le rapport anhydride/ester est plus grand lorsque l'acide est  $C_2F_5SO_3H$ . Par ailleurs, les solutions contiennent en fin de réaction, à côté du dioxyde de soufre, des ions sulfates identifiés après hydrolyse du milieu réactionnel.

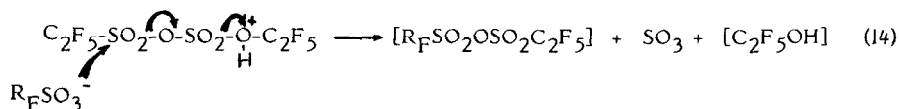
## DISCUSSION

Comme dans le cas des esters perfluoroalcanesulfoniques, la présence de l'acide sulfonique est nécessaire à la réaction de décomposition de l'ester pyrosulfonique. Un mécanisme hétérolytique est, là aussi, plus probable qu'un mécanisme radicalaire. Nous allons analyser les différentes possibilités d'hétérolyse permettant d'expliquer les produits, compte-tenu que la réaction s'effectue à une température plus faible que celle des esters sulfoniques.

La formation du fluorure de l'acide trifluoroacétique et tétrafluorure de silicium est expliquée par la réaction de décomposition du pentafluoroéthanol en présence de verre (éq. 1 et 2). Comme précédemment, l'hétérolyse de la liaison  $O-C$ , provoquée par l'attaque nucléophile de l'anion de l'acide au niveau du carbone en  $\alpha$  de l'oxygène du groupement pyrosulfonate, ne peut pas rendre compte de la formation intermédiaire du pentafluoroéthanol. De même, l'obtention de l'acide  $C_2F_5SO_3H$  parent de l'ester pyrosulfonique lorsque l'acide initial est  $CF_3SO_3H$  (réaction 10) n'est pas compatible avec la rupture de la liaison  $C-S$  provoquée par l'attaque de l'anion au niveau du carbone en  $\alpha$  du soufre.

Une autre considération élimine ces deux possibilités. Dans le cas de la réaction 10, l'attaque de l'anion  $CF_3SO_3^-$  au niveau du carbone qu'il soit en  $\alpha$  du soufre ou de l'oxygène devrait conduire à l'ester  $CF_3SO_3C_2F_5$ . Or, celui-ci n'est pas obtenu bien qu'il soit stable en présence d'acide à la température de la réaction.

Il reste à considérer le cas de l'hétérolyse de la liaison  $S-O$  (éq. 14) qui conduit à la formation intermédiaire du pentafluoroéthanol.



Comparativement à l'équation 9 correspondant à la décomposition des esters sulfoniques, seul  $\text{SO}_3$  est un produit supplémentaire. Comme ce dernier est un deshydratant puissant, sa présence explique le fait que le fluorure de l'acide trifluoroacétique ne soit pas hydrolysé en acide selon l'équation 3.

Lorsque  $\text{R}_F = \text{C}_2\text{F}_5$ , ce mécanisme rend compte de la formation de l'anhydride symétrique  $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{O}$ . A la température de la réaction, celui-ci se décompose lentement en présence de  $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3\text{H}$  pour donner partiellement l'ester "symétrique"  $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5$ .

Dans le cas où  $\text{R}_F = \text{CF}_3$  (réaction 10), l'anhydride mixte  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OSO}_2\text{C}_2\text{F}_5$  obtenu n'est pas stable comme nous l'avons déjà noté. Selon la réaction d'échange anhydride-acide (éq. 13), il conduit à l'anhydride symétrique  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$  et à l'acide  $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3\text{H}$ . Comparativement au cas précédent, la quantité d'anhydride est plus faible car celui-ci se décompose plus rapidement que  $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{O}$  [2]. L'absence d'ester  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5$  est en accord avec les résultats obtenus lors de l'étude de la décomposition des anhydrides [1].

De ces résultats, il ressort que la décomposition de l'ester pyrosulfonique  $\text{C}_2\text{F}_5\text{S}_2\text{O}_6\text{C}_2\text{F}_5$  s'interprète comme dans le cas des esters  $\text{R}_F\text{SO}_3\text{R}_F$  par un mécanisme ionique avec hétérolyse de la liaison S-O provoquée par l'attaque nucléophile au niveau du soufre.

L'impossibilité de séparer l'ester pyrosulfonique  $\text{CF}_3\text{S}_2\text{O}_6\text{CF}_3$  de l'acide  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  s'explique par une décomposition plus facile de ce composé.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### Matériels

Les spectres RMN sont enregistrés sur des appareils VARIAN EM 360 et EM 390. Les déplacements chimiques du fluor sont exprimés par rapport à  $\text{CFC}_2\text{Cl}_3$  et mesurés en utilisant  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  comme référence externe ( $\delta_{\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}} = 76,5$  ppm).

Les spectres de masse et IR sont enregistrés respectivement sur des appareils JEOL JMS-DX 300 et PERKIN-ELMER 1420.

Les électrolyses sont effectuées au moyen d'un potentiostat TACUSSEL PRT 100 1X.

### Produits

L'acide trifluorométhanesulfonique est le produit commercial 3M, bidistillé à la pression atmosphérique.

L'acide pentafluoroéthanesulfonique est préparé selon la méthode déjà décrite [15], à partir de l'iodopentafluoroéthane fourni par la Société ATOCHEM, et bidistillé à la pression atmosphérique.

L'iodotrifluorométhane est le produit commercial Fluorochem Limited.

Les esters "symétriques" trifluorométhanesulfonate de trifluorométhyle et pentafluoroéthanesulfonate de pentafluoroéthyle sont préparés par action de  $P_2O_5$  sur l'acide correspondant [1].

Les esters "dissymétriques" trifluorométhanesulfonate de pentafluoroéthyle et pentafluoroéthanesulfonate de trifluorométhyle sont obtenus par électroxydation des iodoperfluoroalcanes  $C_2F_5I$  et  $CF_3I$  respectivement dans les acides perfluoroalcanesulfoniques  $CF_3SO_3H$  et  $C_2F_5SO_3H$ .

L'ester pentafluoroéthanesulfonate de pentafluoroéthyle est obtenu par électrolyse d'une solution de trioxyde de soufre dans l'acide pentafluoroéthanesulfonique selon [3]. Il est bidistillé sous vide ( $Eb_{2mmHg} = 25^\circ C$ ).

#### Mode opératoire

Préparation des esters  $CF_3SO_2C_2F_5$  et  $C_2F_5SO_2CF_3$  : les électrolyses sont réalisées dans une cellule thermostatée analogue à celle déjà utilisée [4]. Le compartiment anodique est relié dans ce cas à un réfrigérant à  $-50^\circ C$ . L'électrolyte est constitué de l'acide perfluoroalcanesulfonique  $R_FSO_3H$  ( $30\text{ cm}^3$ ) et de son sel de sodium (0,2 M).  $5\text{ cm}^3$  et  $25\text{ cm}^3$  de cette solution sont introduits respectivement dans les compartiments cathodique et anodique. 10 g de iodoperfluoroalcane  $R'_FI$  sont ensuite ajoutés à l'anolyte par un dispositif comprenant un capillaire métallique muni d'un robinet à pointe permettant le réglage du débit du gaz. Les températures des anolytes sont fixées à  $-30^\circ C$  pour  $CF_3I$  et  $-5^\circ C$  pour  $C_2F_5I$ . Les électrolyses sont réalisées à courant constant : 50 mA. L'avancement de l'électrolyse est suivie en RMN du fluor. Lorsque tout le composé iodé de départ est consommé, l'ester produit est séparé de l'acide par transfert sous pression réduite (20 mm/Hg) et recueilli dans un piège à  $-80^\circ C$ . Après lavage à l'hyposulfite de sodium et à l'eau, il est séché sur  $SO_4Na_2$  puis redistillé (Rdt. = 50%).

RMN (produit pur)	$CF_3 - CF_2 - SO_3 - CF_3$	$CF_3 - SO_3 - CF_2 - CF_3$
$\phi$ (ppm)	80,9    113,3            56,7	75,4            85,3    87,1
$J_{FF}$ (Hz)	└ 0,9 ─┬──┬── 5,4 ─┬──┘	└ 6,0 ─┬──┬── 2,7 ─┬──┘
Eb. :	44°C	39°C

IR(CCl<sub>4</sub>) :

$\nu_{\text{SO}_2}$ assym.	1452	1455
$\nu_{\text{SO}_2}$ sym.	1250, 1200	1240, 1210
$\nu_{\text{CF}}$	1140, 1120	1148, 1130
$\nu_{\text{CO}}$	1000, 940	1070, 865

Masse :

M <sup>+</sup>	CF <sub>3</sub> <sup>+</sup> (69), C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> <sup>+</sup> (119), CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> <sup>+</sup> (133)	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> <sup>+</sup> (119), CF <sub>3</sub> <sup>+</sup> (69), CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> <sup>+</sup> (133)
	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> <sup>+</sup> (183), C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> <sup>+</sup> (199)	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>+</sup> (149), C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> <sup>+</sup> (183)

Analyse centésimale : l'analyse n'a pas pu être effectuée du fait de la trop grande volatilité des produits.

Décomposition des esters : les résultats des tableaux I et II sont obtenus en effectuant les réactions dans des tubes RMN ( $\phi = 5\text{mm}$ ) de 0,75 mm d'épaisseur, scellés sous vide. Les mélanges sont effectués en rampe à vide. Les tubes sont ensuite chauffés dans un four à température régulée ( $\pm 5^\circ\text{C}$ ). Les produits fluorés sont identifiés par leurs signaux RMN par comparaison avec des échantillons authentiques. Les produits non fluorés sont analysés en fin de réaction après ouverture des tubes refroidis à l'azote liquide. SO<sub>2</sub> est caractérisé par son spectre de masse et, dans le cas des esters pyrosulfoniques, les ions sulfate, par précipitation de SO<sub>4</sub>Ba après hydrolyse. L'avancement de la réaction est déterminée par RMN après refroidissement des tubes.

## CONCLUSION

L'étude de la décomposition des esters sulfoniques et pyrosulfoniques perfluorés en solution dans les acides montre qu'il s'agit dans les deux cas d'une réaction ionique bimoléculaire avec attaque nucléophile sur le soufre et rupture de la liaison S-O. Ainsi, ces esters ne peuvent pas être des agents de perfluoroalkylation, mais par contre, ils peuvent être envisagés pour des réactions de perfluorosulfonylation.

Dans le cas des esters sulfoniques, la décomposition s'effectue à des températures très élevées, ce qui indique que le groupement O-R<sub>F</sub> est un très mauvais groupe partant. Par contre, les esters pyrosulfoniques sont plus réactifs. Ceci peut s'interpréter par leur structure qui comprend un enchaînement S-O double comprenant un pont S-O-S identique à celui des anhydrides. Ainsi, la

réaction des esters pyrosulfoniques avec les acides sulfoniques peut se comparer avec la réaction d'échange très rapide anhydride-acide sulfonique à la différence que le groupe partant n'est pas l'anion perfluoroalcanesulfonate  $R_FSO_3^-$  mais perfluoroalcanesulfate ( $R_FOSO_3^-$ ).

#### REMERCIEMENT

La Société ATOCHEM est remerciée pour la fourniture de produits flux

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. Oudrhiri-Hassani, D. Brunel, A. Germain et A. Commeyras, a/ *Tetrahedron Lett.*, 22, (1981), 65 ; b/ *J. Fluorine Chem.*, 25, (1984), 219.
- 2 M. Oudrhiri-Hassani, D. Brunel, A. Germain et A. Commeyras, *J. Fluorine Chem.*, 25, (1984), 491.
- 3 D. Brunel, M. Oudrhiri-Hassani, H. Choukroun et A. Germain, *Nouv. J. Chim.*, 8, (1984), 99.
- 4 A. Germain et A. Commeyras, *Tetrahedron*, 37, (1981), 487.
- 5 T. Gramstad et R.N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, (1957), 2640.
- 6 R.D. Howells et J.D. Mc Cown, *Chem. Rev.*, 77, (1977), 69.
- 7 P. Johncock, *J. Fluorine Chem.*, 4, (1974), 25.
- 8 Q. Chen, S. Zhu, Z. Li, S. Wang et W. Huang, *Huaxue Xuebao*, 40, (1982), 337 ; CA : 97 : 126 983.
- 9 S.A. Kinkead, R.C. Kumar et J.M. Shreeve, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, (1984), 7496.
- 10 A. Mendel, *J. Org. Chem.*, 31, (1966), 3445.
- 11 Y. Kobayashi, T. Yoshida et I. Kumadaki, *Tetrahedron Lett.*, 40, (1979), 3865.
- 12 M. Hauptschein et M. Braid, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, (1961), 2505.
- 13 Q. Chen et S. Zhu, *Huaxue Xuebao*, 41, (1983), 1044 ; CA : 100 : 102 491.
- 14 R.E. Banks, 'Fluorocarbons and their derivatives', McDonald, London, p.165 (1970).
- 15 H. Blancou, P. Moreau et A. Commeyras, *J.C.S. Chem. Comm.*, (1976), 885.