

Received: June 17, 1986; accepted: December 14, 1986

ETUDE DE LA REACTION DE L'ACIDE METHACRYLIQUE AVEC UN EPOXYDE FLUORE.
CATALYSE PAR LE SEL DE POTASSIUM DE L'ACIDE.

C.GUERY, M.VIGUIER et A.COMMEYRAS

Laboratoire de chimie organique, U.A.-C.N.R.S. n°1097, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place E.Bataillon, 34060 Montpellier Cédex (France)

SUMMARY

Reaction of methacrylic acid with 1 F-alkyl 2,3-epoxy propane (EC_6) is a synthetic route to acrylic monomers carrying the perfluorinated group. Reaction in a melt is catalysed by the potassium salt of the acid. Kinetic studies have been carried out in stoichiometric and non stoichiometric conditions according to salt concentration. A non integral global order shows the complexity of the reaction.

RESUME

La réaction de l'acide méthacrylique avec le F-alkyl-1 époxy-2,3 propane (EC_6) est une voie de synthèse de monomères acryliques à chaîne perfluorée. La réaction à l'état fondu est catalysée par le sel de potassium de l'acide. L'étude cinétique a été réalisée dans des conditions stoechiométriques ou non stoechiométriques en fonction de la concentration en sel. L'ordre global fractionnaire de la cinétique montre la complexité de la réaction.

INTRODUCTION

La réactivité des époxydes a été largement étudiée, que ce soit vis-à-vis des amines [1-10], des alcools [2,7,10,11,12], des acides [2, 14-21] ou bien encore des anhydrides [3a,15b]. L'essentiel des travaux concernant la réaction entre acides carboxyliques et époxydes ont porté sur les glycidyl éthers ($R-O-CH_2-\underset{O}{\underset{|}{C}}-CH_2$). La réaction est réalisée

RESULTATS

Etude cinétique

Des études préliminaires nous ont montré qu'en l'absence de catalyseur la réaction (1) est très lente : 10% d'ester méthacrylique formé au bout de 24 heures, à 100°C. D'autre part, nous avons constaté que le sel de potassium de l'acide méthacrylique séché sous vide ne réagit pas avec l'époxyde (après 2 heures de réaction à 95-100°C, aucune formation d'ester). Par contre dans les mêmes conditions expérimentales, si la réaction a lieu en présence d'acide méthacrylique, il y a formation de l'ester attendu.

Ces observations nous ont amenés à étudier la réaction (1) en présence de concentrations variables en sel d'acide dans des conditions stoechiométriques ou non stoechiométriques, à différentes températures. Le sel de l'acide est préparé par réaction de l'acide avec la potasse, soit in situ, soit séparément et séché sous vide. Nous donnons dans le tableau 1 les conditions expérimentales des expériences réalisées ainsi que les temps de demi-réaction.

TABLEAU 1

Temps de 1/2 réaction en fonction de la stœchiométrie et de la concentration en sel d'acide.

| Exp. | Epoxyde (mole) | M= $\frac{\text{Acide}}{\text{Epoxyde}}$ (molaire) | R= $\frac{\% \text{ sel}}{\text{Epoxyde}}$ (molaire) | T °C | Temps de 1/2 réaction (heure) |
|------|-------------------|---|---|------|-------------------------------------|
| A | 0,12 | 1 | 5 | 90 | 5h45 |
| B | 0,12 | 1 | 10 | 96 | 5h |
| Q* | 0,06 | 1 | 15 | 90 | 5h30 |
| C | 0,12 | 2 | 10 | 94 | 3h30 |
| D | 0,12 | 3 | 15 | 94 | 2h50 |

Hydroquinone: $4,5 \cdot 10^{-5}$ mole

* Expérience catalysée par le sel d'acide séché sous vide

La réaction a été étudiée à l'état fondu, sans addition de solvant, l'acide et l'époxyde jouant ce rôle. Nous avons choisi ce mode opératoire pour faciliter la récupération des produits formés.

La réaction (1) est suivie par R.M.N. ^1H en se basant d'une part, sur la résonance des protons $-\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2$ de l'époxyde ($\delta = 3,2$ ppm) et d'autre part, sur la résonance des protons $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OCO}-$ de l'isomère 1a et des protons $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-\text{O}-\text{CO}-$ de l'isomère 1b entre 3,7 et 4,7 ppm (figure 1).

Nous donnons dans la figure 2 le pourcentage de monomère MC_6 apparu au cours du temps pour chaque expérience du tableau 1.

Pour un rapport molaire $[\text{Acide}]/[\text{Epoxyde}] = 1$, à une même température de 90°C , le pourcentage de sel de potassium pour des valeurs entre 5 et 15% molaire, ne semble pas avoir une grande influence sur le taux de conversion de la réaction (figure 2 réaction A et Q).

L'expérience B réalisée à une température légèrement supérieure (96°C) montre l'influence de la température sur la cinétique.

Si l'on compare les réactions Q et D pour lesquelles on a 15% de sel, en plus de l'effet de la température (qui doit être assez faible, compte tenu du faible écart de température entre les deux expériences), l'utilisation d'un excès d'acide entraîne une diminution importante du temps de demi-réaction (tableau 1). Ceci peut s'expliquer soit par une meilleure homogénéité du milieu réactionnel, donc une meilleure efficacité du catalyseur, soit par une intervention de l'acide en excès dans le mécanisme d'ouverture de l'époxyde.

Nous avons déterminé l'ordre global de la réaction (1).

Si l'on désigne par $[\text{E}]_0 = x_0$ et $[\text{A}]_0$ les concentrations initiales en époxyde et en acide, par r le rapport $[\text{A}]_0 / [\text{E}]_0$ et par α le rapport $[\text{E}] / [\text{E}]_0$ ($[\text{E}] = x =$ concentration en époxyde au temps t) on peut écrire l'équation cinétique suivante :

$$-\frac{d[\text{E}]}{dt} = k_m [\text{A}]^a [\text{E}]^e \quad (\text{I})$$

a et e sont respectivement les ordres partiels en acide et en époxyde, $m = a+e$ est l'ordre global de la réaction par rapport aux réactifs.

Si l'on fait intervenir les rapports α et r l'équation (I) devient :

$$-\frac{d\alpha}{dt} = k_m x_0^{a+e-1} \frac{e}{\alpha} (\alpha + r - 1)^a \quad (\text{II})$$

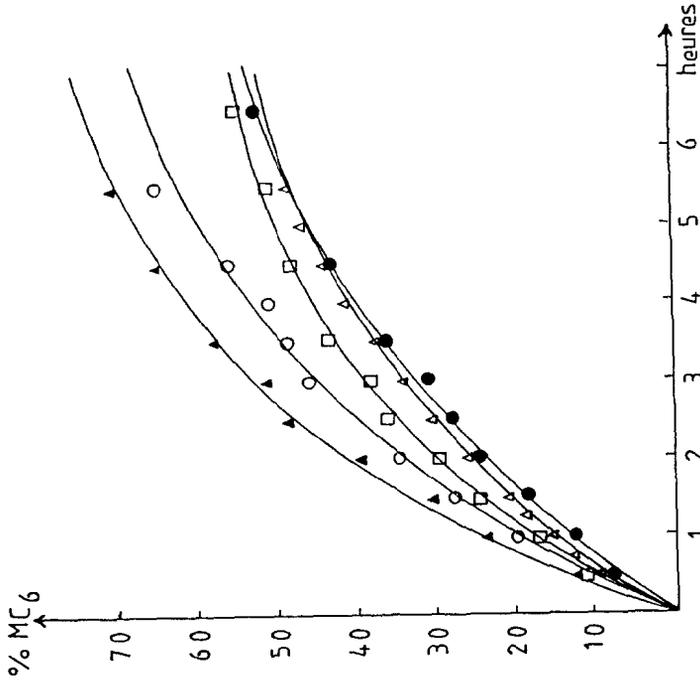


Fig.2. Pourcentage d'ester fluoré formé en fonction du temps et des conditions expérimentales.
 R est le pourcentage molaire de sel d'acide par rapport à l'époxide EC₆.
 Conditions stoichiométriques : r = 1.
 ● R = 5% T = 90°C ; ▲ R = 15% T = 90°C ; □ R = 10% T = 96°C.
 Conditions non stoichiométriques.
 ○ r = 2 R = 10% T = 94°C ; ▲ r = 3 R = 15% T = 94°C.

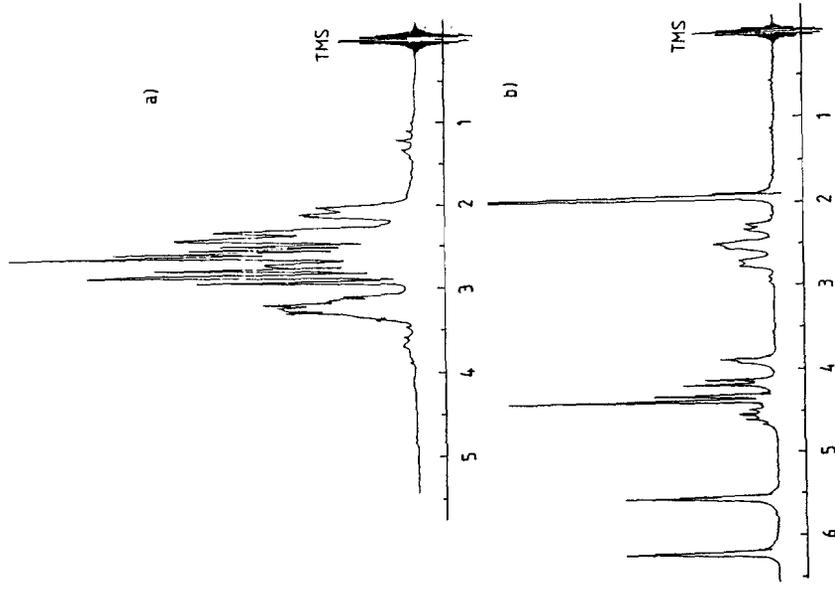


Fig.1. Spectre RMN ¹H :
 a) Epoxyde EC₆ ; b) Ester méthacrylique MC₆.

Dans des conditions stoechiométriques, $[A]_0 = [E]_0$ et $r = 1$ l'équation (II) devient

$$-\frac{d\alpha}{dt} = k_m x_0^{m-1} \alpha^m \quad (\text{III})$$

Nous avons déterminé l'ordre global de la réaction à partir des différentes courbes intégrales $F_m(\alpha)$ découlant de l'équation (III) pour différentes valeurs de m comprises entre 1 et 3.

| | |
|--------------------|--|
| Ainsi pour $m = 1$ | $F_1(\alpha) = \ln 1/\alpha = k_1(t-t_0)$ |
| $m = 1,5$ | $F_{1,5}(\alpha) = 1/\alpha^{0,5} - 1 = 1/2 k_{1,5} x_0^{0,5} (t-t_0)$ |
| $m = 2$ | $F_2(\alpha) = 1/\alpha - 1 = k_2 x_0 (t-t_0)$ |
| $m = 2,5$ | $F_{2,5}(\alpha) = 1/\alpha^{1,5} - 1 = 3/2 k_{2,5} x_0^{1,5} (t-t_0)$ |
| $m = 3$ | $F_3(\alpha) = 1/\alpha^2 - 1 = 2 k_3 x_0^2 (t-t_0)$ |

La valeur de l'ordre global attribué à la réaction est la valeur de m correspondant à la courbe $F_m(\alpha)$ pour laquelle nous avons obtenu la meilleure régression linéaire. En utilisant la méthode des moindres carrés, le coefficient de corrélation de la régression est au moins égal à 0,995.

Nous avons porté sur la figure 3 les différentes courbes $F_m(\alpha)$ en fonction du temps pour les différents ordres de réaction. Pour l'expérience Q du tableau 1 (15% de sel d'acide) il apparaît que la meilleure corrélation linéaire est obtenue pour un ordre global voisin de 2,5.

Cette méthode ne permet que la détermination d'un ordre de réaction approché.

Pour des concentrations en sel inférieures, nous avons noté une évolution de l'ordre global avec le taux de conversion (tableau 2).

La variation de la constante diélectrique du milieu réactionnel pourrait expliquer l'évolution de l'ordre global de la réaction. KAKIUCHI [14] et MADEC [24] ont montré l'influence de ce paramètre sur la cinétique. Dans le cas présent, le fait d'opérer en milieu fondu peut renforcer l'influence de ce paramètre. La présence d'eau en quantité non négligeable dans le milieu (eau provenant de la formation du sel in situ) peut entraîner une variation importante de la constante diélectrique du milieu ($\epsilon_{H_2O} = 58$ à 90°C). Cette hypothèse pourrait expliquer d'une part la diminution de l'ordre global de la réaction, d'autre part la variation de cet ordre au cours de la réaction (tableau 2).

TABLEAU 2

Evolution de l'ordre global de réaction et des constantes de vitesse k_m suivant le taux de conversion.

| Exp. | Temps de réaction en mn | % MC ₆ | Ordre de réaction | $k_m \cdot 10^5$ * | coefficient de corrélation |
|------|-------------------------|-------------------|-------------------|--------------------|----------------------------|
| A | 210 | 36,41 | 1,5 | $k_{1,5} = 2,75$ | 0,9987 |
| | 270 | 43,23 | 1,5 | $k_{1,5} = 2,76$ | 0,9993 |
| | 390 | 52,32 | 2 | $k_2 = 2,22$ | 0,9991 |
| B | 210 | 43,40 | 1,5 | $k_{1,5} = 3,51$ | 0,9972 |
| | 270 | 47,74 | 2 | $k_2 = 2,73$ | 0,9972 |
| | 390 | 54,75 | 2,5 | $k_{2,5} = 2,16$ | 0,9977 |
| Q | 150 | 30,28 | 2,5 | $k_{2,5} = 1,85$ | 0,9996 |
| | 210 | 32,76 | 2,5 | $k_{2,5} = 1,85$ | 0,9998 |
| | 330 | 48,13 | 2,5 | $k_{2,5} = 2,00$ | 0,9986 |

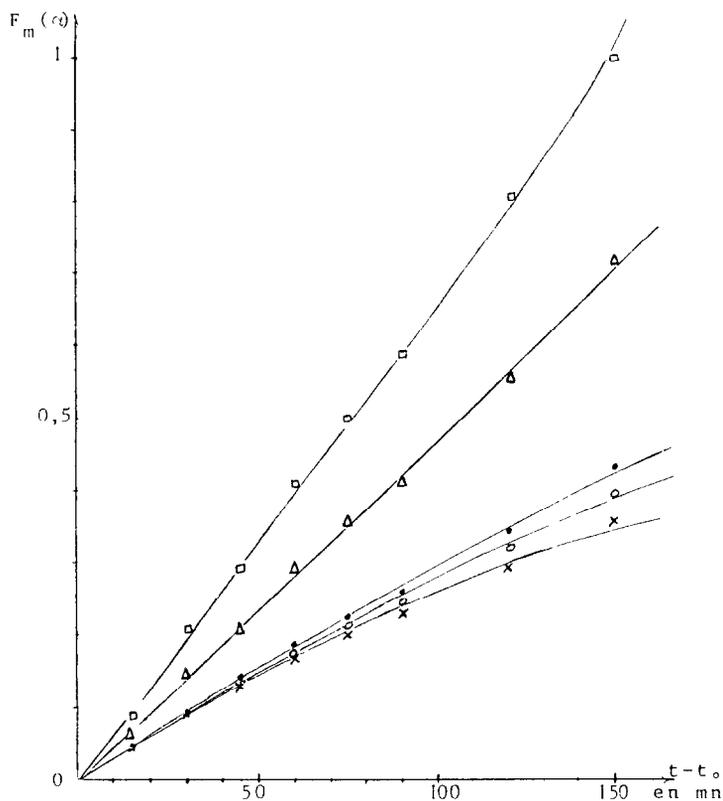
* $k_{1,5}$ est exprimé en $\text{kg}^{0,5} \cdot \text{mol}^{-0,5} \cdot \text{s}^{-1}$, k_2 en $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,
 $k_{2,5}$ en $\text{kg}^{1,5} \cdot \text{mol}^{-1,5} \cdot \text{s}^{-1}$.

Les constantes de vitesse k_m sont déterminées à partir des pentes des courbes $F_m(\alpha)$ et sont données dans le tableau 2. Pour une réaction d'ordre 1,5 les constantes $k_{1,5}$ varient entre $2,75 \cdot 10^{-5}$ et $3,51 \cdot 10^{-5} \text{ kg}^{0,5} \cdot \text{mol}^{-0,5} \cdot \text{s}^{-1}$. A titre de comparaison, les valeurs de $k_{1,5}$ trouvées par MADEC [24d] sont comprises entre $1,2 \cdot 10^{-4}$ et $3,65 \cdot 10^{-4} \text{ kg}^{0,5} \cdot \text{mol}^{-0,5} \cdot \text{s}^{-1}$, pour la réaction acide octadécanoïque - dodécyl-1 époxy-2,3 propane catalysée par la diméthyl-N,N dodécylamine (réaction effectuée à l'état fondu et dans des conditions expérimentales similaires aux nôtres : t° et concentration en catalyseur).

Dans des conditions non stoechiométriques, avec un excès d'acide méthacrylique par rapport à l'époxyde, on diminue le temps de demi-réaction de façon appréciable.

Compte tenu des résultats précédents obtenus dans des conditions stoechiométriques, la présence d'eau résiduelle dans le milieu ne permet pas la détermination rigoureuse des ordres partiels de réaction.

La variation en fonction du taux de conversion, de l'ordre de réaction, et le fait que cet ordre soit non entier, nous amènent à étudier les réactions secondaires qui pourraient se produire lors de la réaction.



$[EC_6]_0 = [Acide]_0 = 2,0042 \text{ mole kg}^{-1}$, $R = 15\%$, $T = 90^\circ C$
 $\times F_1(\alpha)$; $\circ 2F_{1,5}(\alpha)$; $\bullet F_2(\alpha)$; $\Delta F_{2,5}(\alpha)$; $\square F_3(\alpha)$.

Fig. 3. Courbes intégrales $F_m(\alpha)$ en fonction du temps pour la détermination de l'ordre global de la réaction.

Réactions secondaires

L'ouverture baso-catalysée d'un cycle époxy est presque exclusivement l'ouverture dite "normale" [6] conduisant à l'alcool secondaire. Dans le cas présent, avec l'époxyde EC_6 , nous avons été amenés à considérer les deux possibilités d'ouverture du cycle (réactions 1a et 1b)

d'autre part, un triplet centré à 64,2 ppm qui pourraient correspondre respectivement à la résonance des carbones 5' et 6' de l'isomère 1b. Sur le spectre découplé (figure 4) la résonance du carbone 6' se confond avec celle du carbone 6, ce dernier donne un doublet par couplage $^{13}\text{C}-^1\text{H}$. Ces résultats sont autant d'éléments qui confirment l'ouverture de l'époxyde avec formation d'un alcool primaire.

Les déplacements chimiques et les constantes de couplage $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ et $^{13}\text{C}-^{19}\text{F}$ attribuées aux carbones des isomères 1a et 1b sont rassemblés dans le tableau 3.

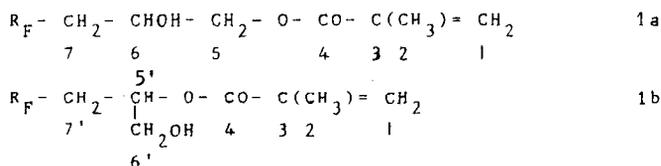
L'intensité relativement faible des pics du composé 1b indique que l'ouverture "normale" de l'époxyde est prépondérante, mais l'ouverture inverse n'est pas négligeable (10-15%).

TABLE 3

Déplacements chimiques et constantes de couplage des composés 1a et 1b en R.M.N. ^{13}C .

| *C | δ en ppm | $^1\text{J } ^{13}\text{C}-^1\text{H}$ en Hz | $^3\text{J } ^{13}\text{C}-^{19}\text{F}$ en Hz | $^3\text{J } ^{13}\text{C}-^1\text{H}$ en Hz | Forme des pics |
|----|-----------------|---|--|---|----------------------------|
| 1 | 126,89 | 157,5 | | | triplet |
| 2 | 18,30 | 130 | | 10 | 2 quadruplets dédoublés |
| 3 | 136,89 | | | | |
| 4 | 168,14 | | | | |
| 5 | 68,35 | 147,5 | | | triplet |
| 5' | 68,94 | 150 | | | doublet |
| 6 | 64,52 | 147,5 | | | triplet |
| 6' | 64,20 | 145 | | | " |
| 7 | 35,41 | 130 | 21 | | triplet détriplé |
| 7' | 32,50 | 130 | 21 | | |

* numérotation des C dans les composés 1a et 1b



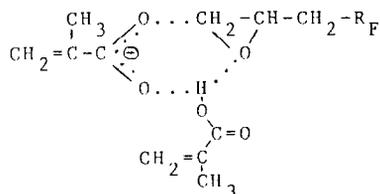
CONCLUSION

Cette étude a permis de préciser les conditions d'obtention de monomère à chaîne perfluorée à partir d'un époxyde.

A des températures peu élevées pour ce type de réaction, 90-95°C, la catalyse par le sel de potassium de l'acide méthacrylique permet d'accroître de façon conséquente la vitesse de réaction.

L'ordre non entier de la cinétique traduit la complexité de la réaction et la présence de réactions secondaires.

Le mécanisme d'ouverture de l'époxyde n'est pas purement ionique, en effet, le sel d'acide ne réagit pas avec l'époxyde. La réaction nécessite la présence de l'acide méthacrylique. Nos résultats sont compatibles avec un mécanisme d'ouverture concertée avec formation d'un complexe intermédiaire cyclique, comparable à celui proposé pour la catalyse par les amines tertiaires :



Dans ce complexe, la protonation de l'époxyde favorise l'ouverture du cycle. Le sens d'ouverture est influencé par la présence du groupement R_F , ce dernier induit une addition du carboxylate sur le carbone secondaire avec formation de l'alcool primaire. La présence d'eau résultant de la synthèse du sel, ne semble pas avoir d'influence sur le sens d'ouverture du cycle époxy mais, par contre modifie la cinétique.

PARTIE EXPERIMENTALE

Produits

L'acide méthacrylique est un produit Ega Chemie pur à 98%. L'hydroquinone (inhibiteur de polymérisation) est un produit Fluka puriss. KOH est un produit Prolabo rectapur.

$CH_2=C(CH_3)-COOK$ est préparé à partir d'un mélange de KOH et d'acide méthacrylique en excès; une fois la réaction terminée, l'acide en excès est chassé sur rampe à vide sous vide poussé. On considère que le sel est

sec quand on n'observe plus de variation de poids. En attendant d'être utilisé le sel est conservé dans un tube scellé sous vide.

L'époxyde EC₆ nous est fourni par la Société Atochem. Il est distillé sous pression réduite (76°C pour P = 20 mm de Hg), la pureté du produit est alors d'au moins 99,5% (pureté chromatographique).

Réacteur

La réaction s'effectue dans un erlen rodé avec un réfrigérant à 0°C et une circulation d'azote. Le milieu est soumis à une agitation magnétique, et le réacteur est plongé dans un bain d'huile thermostaté à la température voulue.

Description d'une manipulation

L'époxyde 45,12 g (0,12M) et l'hydroquinone 0,05 g ($5,08 \cdot 10^{-2}$ M) sont d'abord introduits dans le réacteur. Le mélange réactionnel est soumis à une agitation magnétique sous courant d'azote. L'acide méthacrylique 10,32 g (0,12 M) est utilisé en partie pour solubiliser le sel d'acide 0,74 g ($6 \cdot 10^{-3}$ M), le reste de l'acide étant rajouté dans le milieu réactionnel. Une fois que le milieu est à la température réactionnelle voulue, on introduit le mélange sel + acide, et on considère cet instant comme le temps t_0 de la réaction. Un très léger courant d'azote est maintenu pendant toute la réaction. Soit les prélèvements du mélange réactionnel sont injectés sur le moment en C.P.V. pour y être analysés, soit ils sont maintenus à 0°C dans un bain de glace afin de stopper la réaction en attendant de pouvoir les analyser par R.M.N. ¹H. La réaction est arrêtée avant que la formation du produit secondaire détecté par C.P.V. n'atteigne 1%.

Purification des produits de la réaction

Une fois la réaction terminée, le milieu réactionnel est lavé 3 fois à l'eau chaude (70°C) afin d'éliminer l'acide méthacrylique n'ayant pas réagi et le sel de potassium de l'acide. L'époxyde n'ayant pas réagi est facilement récupéré par distillation partielle sous 0,15 mm de Hg. Sous cette pression le monomère distille à 86°C. On peut ainsi l'obtenir avec une pureté supérieure à 99,5%; cependant si l'on chauffe trop longtemps, il y a un risque important de polymérisation du monomère.

Moyens d'analyse et identification des produits

La réaction est suivie par C.P.V. à l'aide d'un chromatographe Girdel à ionisation de flamme, équipé d'une colonne OV 210 trifluoropropylsilicone de longueur 10 pieds et de diamètre 1/8 de pouce, spécifique des produits fluorés et fournie par la Société Atochem. Les conditions d'analyse sont les suivantes : débit du gaz vecteur N_2 2,1 bars, T° du détecteur $180^\circ C$, T° de l'injecteur $180^\circ C$, T° de la colonne $150^\circ C$. Le chromatographe est relié à un intégrateur calculeur L.T.T. Icap 5 et à un enregistreur Servotrace.

La réaction est également suivie par R.M.N. 1H , à l'aide d'un appareil Varian EM 360 L à 60 MHz. Les spectres ^{13}C ont été réalisés sur un appareil Brücker FT WP80 à 20,115 MHz.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier la Société Atochem pour l'ensemble de son aide dans la réalisation de ce travail.

REFERENCES

- 1 S. Winstein, R.B. Henderson in R.D. Elderfield, 'Heterocyclic Compounds,' Wiley, New York (1950).
- 2 A.R. Graham, A.F. Millidge and D.P. Young, J. Chem. Soc. (1954) 2180.
- 3 L. Schechter, J. Wynstra and R.P. Kurkijy, Ind. Eng. Chem., a) 48 n°1 (1956) 94, b) 49 n°7 (1957) 1107, c) 48 n°1 (1956) 86.
- 4 F.F. Blicke and J.H. Biel, J. Am. Chem. Soc. 79 (1957) 5508.
- 5 H. Normant and C. Crisan, Compt. Rend. 244 (1957) 85.
- 6 R.E. Parker and N.S. Isaacs, Chem. Rev. 59 (1959) 737.
- 7 N.S. Enikolopiyan, in Pergamon Press, Pure and Applied Chemistry 48 (1976) 317.
- 8 H. Huber-Emden Ger. Offen. 2 357 780 (1974).
- 9 S. Paul and B. Raanby, J. Oil Colour Chem. Assoc. 62, 5 (1979) 153.
- 10 S. Szonyi, R. Vandamme and A. Cambon, J. Fluorine Chem. 30 (1985) 37.
- 11 S. Sakai, T. Sugiyama and Y. Ishii, Kogyo Kagaku Zasshi 66, 3 (1963) 355 Chem. Abstr. 59 12605.
- 12 G. Gee, W.C.E. Higginson, P. Levesley and K.J. Taylor, J. Chem. Soc. (1959) 1338.

- 13 F.B. Alvey, J. Appl. Polym. Sci., 13 (1969) 1473.
- 14 H. Kakiuchi and Y. Tanaka, J. Org. Chem. 31 (1966) 1559.
- 15 Y. Tanaka and H. Kakiuchi, a) Tetrahedron, 24 (1968) 6433
b) J. Polymer Sci. Part A 2 (1964) 3405.
- 16 H. Kakiuchi and T. Endo, Bull. Chem. Soc. Japan, 40 (1967) 892.
- 17 M.F. Sorokin, L.G. Shode and V.V. Veslov, Chem. Abstr. 89 128752 b.
- 18 F.B. Alvey, J. Polymer Sci. Part A-1, 7 (1969) 2114.
- 19 J.C. Brosse, J.C. Soutif and C. Pinazzi, Makromol. Chem. 180 (1979) 2109.
- 20 Mitsubishi Rayon Co Ltd, Jpn. Kokai Tokkyo Koho 8118938, Chem. Abstr. 95 61525h.
- 21 Y. Tanaka, A. Okada and M. Suzuki, Can. J. Chem. 48 (1970) 3258.
- 22 A. Uejima and H. Munakata, Nippon Kagaku Kaishi 8 (1973) 1496,
Chem. Abstr. 79 114744g.
- 23 Daikin Kogyo Kabushiki Kaisha Brevet déposé en France n° 1 535 485.
Chem. Abstr. 71, 12585y.
- 24 P.J. Madec and E. Maréchal, Makromol. Chem. 184 (1983)
a) 323, b) 335, c) 343, d) 357.
- 25 S. Sakai, K. Ueda and Y. Ishii, Kogyo Kagaku Zasshi 64 (1961) 2159,
Chem. Abstr. 57 2131b.
- 26 S. Sakai and Y. Ishii, Bull. Japan Petrol. Indust. 5 (1963) 44, Chem.
Abstr. 59 9750.
- 27 Y. Tanaka, J. Org. Chem. 32 (1967) 2405.