

Received: October 15, 1987; accepted: December 16, 1987

SYNTHESE D'ACIDES PERFLUOROALCANE CARBOXYLIQUE ET SULFINIQUE
PAR REDUCTION ELECTROCHIMIQUE D'IODURES DE PERFLUOROALKYLE
SUR CATHODE EN FIBRES DE CARBONE DANS LE SOLVANT N,N DIMETHYL-
FORMAMIDE.

APPLICATION A LA SYNTHESE DE PERFLUORO α,ω DIACIDES.

Sylvie BENEFICE-MALOUET*, Hubert BLANCOU, Patrick CALAS et Auguste COMMEYRAS.

U.A. - C.N.R.S. N°IO97 - "Hétérochimie et aminoacides". Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place E. Bataillon, 34060 Montpellier Cédex (France)

SUMMARY

The electrochemical reduction of $C_6F_{13}I$ on a carbon fibre cathode in DMF as solvent and in the presence of SO_2 is studied. Depending on the water content of the solvent, perfluorohexyl sulfinic acid $C_6F_{13}SO_2H$ or perfluoropentyl carboxylic acid $C_5F_{11}COOH$ are obtained. These reactions are applied to 1,4-diiodoperfluorobutane; by varying the composition of the solvent it has been possible to obtain the two diacidic compounds: $HO_2S(CF_2)_4SO_2H$ and $HO_2S(CF_2)_3COOH$.

RESUME

La réduction électrochimique de $C_6F_{13}I$ sur cathode en fibres de carbone dans le solvant DMF en présence de SO_2 est étudiée. Celle-ci conduit suivant la teneur en eau du milieu réactionnel, à la formation d'acide perfluorohexane sulfinique $C_6F_{13}SO_2H$ ou d'acide perfluoropentane carboxylique $C_5F_{11}COOH$. Ces réactions sont transposées au diiodo-1,4perfluorobutane, suivant la composition du milieu réactionnel, les diacides $HO_2S(CF_2)_3COOH$ et $HO_2S(CF_2)_4SO_2H$ sont obtenus.

INTRODUCTION

La synthèse d'acides perfluoroalcane carboxyliques $R_F\text{-COOH}$ et sulfoniques $R_F\text{SO}_3\text{H}$ ($R_F = \text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, $n=2,4,6,8$) a fait l'objet de nombreux travaux, en raison de leur intérêt en tant que précurseurs d'agents tensio-actifs.

Cette synthèse a tout d'abord été effectuée à partir respectivement, des chlorures d'acides alcane carboxyliques et sulfoniques par électrofluoration [1] dans l'acide fluorhydrique anhydre. Cette technique, parfaitement adaptée à la préparation des acides de faibles masses, présente des rendements très faibles dans le cas des molécules de masses élevées.

Pour palier de tels inconvénients, cette synthèse a été ensuite envisagée à partir des perfluoroiodoalcanes $R_F\text{-I}$ suivant diverses voies :

- . organométallique : des intermédiaires perfluoroorganomagnésiens [2] mais aussi organozinciques [3] ont été utilisés. La réaction d'insertion de SO_2 ou de CO_2 au niveau des perfluoroorganozinciques, à l'état adsorbé sur le couple zinc-cuivre, a conduit à la formation d'acides perfluorés correspondants avec des rendements respectifs de 95% et 65%;

- . électrochimique : la réduction des perfluoroiodoalcanes $R_F\text{-I}$ sur nappe de mercure polarisée en présence de SO_2 ou CO_2 devait permettre d'accéder à ces mêmes acides perfluorosulfoniques et carboxyliques [4] avec des rendements respectifs de 70% et 90%. Cependant, l'utilisation du mercure rend réhibitoire la transposition de telles réactions dans le domaine industriel. De ce fait, la réduction cathodique des iodures de perfluoroalkyle a été envisagée sur fibres de carbone ; ces réactions ont conduit à des résultats intéressants [5].

Dans ce contexte général, le travail rapporté dans ce mémoire consiste:

1/ en l'étude de la réduction électrochimique des perfluoroiodoalcanes $R_F\text{-I}$ sur cathode en fibres de carbone dans le solvant N,N diméthylformamide en présence de SO_2 .

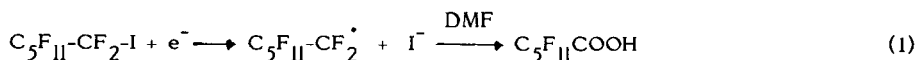
2/ en une transposition de ce type de réaction au niveau du diiodo-1,4 perfluorobutane.

I. RÉDUCTION ÉLECTROCHIMIQUE DES PERFLUOROiodoALCANES R_FI SUR FIBRES DE CARBONE DANS LE SOLVANT N,N DIMETHYL FORMAMIDE, EN PRÉSENCE DE SO₂

1) Résultats

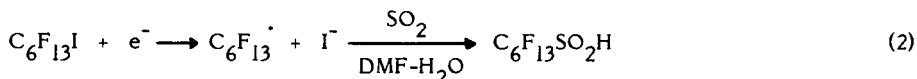
La réduction électrochimique de l'iodure de perfluorohexyle C₆F₁₃I, sur cathode en fibres de carbone, en présence de SO₂, dans le solvant N,N diméthylformamide, additionné de 0,002M d'alcool allylique et de 0,1M de chlorure de lithium, conduit suivant la teneur en eau du milieu réactionnel à la formation de deux acides perfluorés différents; la présence de 0,002M d'alcool allylique est nécessaire, car en son absence le C₆F₁₃I n'est pas électroactif. Ce point est discuté en détail plus loin.

-Lorsque la teneur en eau du milieu réactionnel est inférieure à 0,2% en volume on observe la formation d'acide perfluoropentane carboxylique.



- . Rendement de la réaction: 95%.
- . Rendement Faradique: 30%.

-Lorsque la teneur en eau du milieu réactionnel est comprise entre 5 et 10% en volume on observe la formation d'acide perfluorohexane sulfinique.



- . Rendement de la réaction: 95%.
- . Rendement Faradique: 95%.

-Pour des teneurs en eau intermédiaires, comprises entre 0,2 et 5% en volume, la formation des deux acides carboxylique et sulfinique est observée. Les électrolyses à faible teneur en eau (0,2%) ne mettent pas en jeu le SO₂ et donnent des résultats analogues en l'absence de celui-ci.

Le tableau I rapporte les proportions relatives des produits formés pour des teneurs en eau variables.

Les conditions des diverses électrolyses, cellule électrochimique, densité du courant, concentration des réactifs, etc... sont rapportées dans la partie expérimentale.

TABLEAU I

Electrolyse de $C_6F_{13}I$ 1,66M, SO_2^* 0,1M, DMF/ H_2O , LiCl 0,1M, alcool allylique $2 \cdot 10^{-3}M$, $T=20^\circ C$.

% en eau en volume	% produits formés	
	$C_5F_{11}COOH$	$C_6F_{13}SO_2H$
0	95	-
5	20	75
10	3	95
15	3	95
100	0	0

* la concentration en SO_2 est maintenue par un dégagement gazeux constant.

2) Hypothèses de mécanismes réactionnels

a) Rôle de l'alcool allylique

En son absence aucune réduction de l'iodure de perfluorohexyle n'est observée. L'électrolyse conduite à courant imposé (voir partie expérimentale) n'altère pas le $C_6F_{13}I$ présent dans le catholyte et se limite à la réduction du système : solvant / sel de fond. Il est à noter que l'activation induite par l'introduction d'alcool allylique, a également été observée avec l'alcool propargylique ou l'iodhydrine $R_FCH_2CHICH_2OH$, avec toutefois de meilleurs résultats pour l'alcool allylique.

Afin de tenter d'apporter des éléments quant au rôle de l'alcool allylique, nous avons réalisé une étude par voltammétrie à variation linéaire de potentiel.

- Voltammétrie à variation linéaire de potentiel :

.Comportement électrochimique du chlorure de lithium (0,1M) dans le N,N diméthylformamide: limite anodique +1,12V/ECS; limite cathodique -2,52V/ECS.

.Réduction de l'iodure de perfluorohexyle $C_6F_{13}I$:

Dans ces conditions, le $C_6F_{13}I$ présente une vague de réduction à -1,38V. Celle-ci diminue d'intensité et s'annule totalement après plusieurs balayages. Par contre, si on additionne $2 \cdot 10^{-3}M$ d'alcool allylique à ce milieu, on constate après plusieurs balayages successifs que la vague de réduction de l'iodure de perfluorohexyle diminue d'intensité, mais contrairement au cas précédent reste toujours présente (voir figure n° 1 (c)).

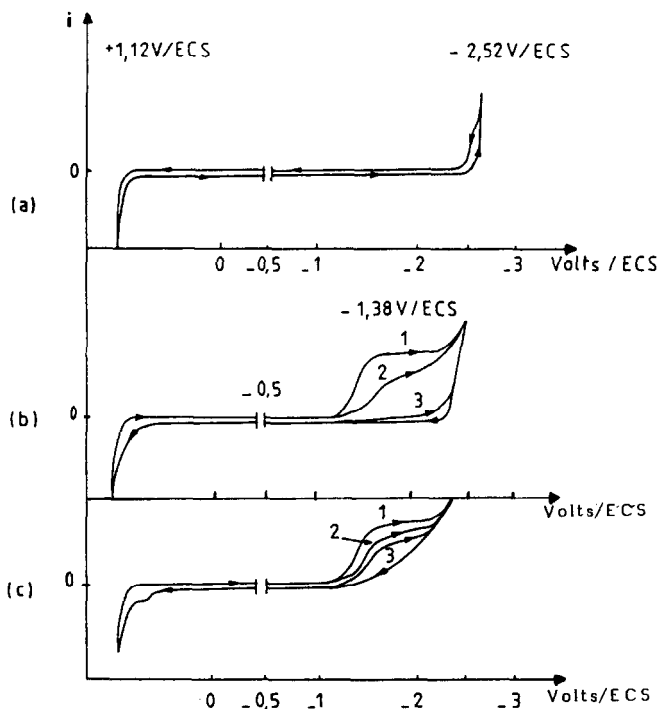


Fig. 1. Voltammogrammes du $C_6F_{13}I$.

Conditions de travail :

électrodes : -cathode : pinceau de fibres de carbone AGTF, 3μ de diamètre, immergées de 1 cm.

- anode : platine

- référence : électrode au calomel saturé (ECS)

potentiel de départ : -0,5V/ECS axe horizontal 250mV/cm,

axe vertical : $2,5 \mu A/cm$; vitesse de balayage: 10V/s

a/ DMF, LiCl 0,1M avec ou sans alcool allylique $0,25 \cdot 10^{-4} M$ à 0,02M.

b/ DMF, LiCl 0,1M, $C_6F_{13}I$ $10^{-4} M$, 3 balayages successifs 1,2,3.

c/ DMF, LiCl 0,1M $C_6F_{13}I$ $10^{-4} M$, alcool allylique $0,25 \cdot 10^{-4} M$, 3 balayages successifs 1,2,3.

- Interprétation:

Ces observations nous ont conduit à envisager l'interprétation suivante: en milieu DMF, LiCl (0,1M), l'iodure de perfluorohexyle se réduirait en donnant des radicaux $C_6F_{13}^{\cdot}$ qui par duplication conduiraient à la formation de perfluorododécane $C_{12}F_{26}$. Celui-ci est insoluble dans le solvant DMF et forme probablement par adsorption, un film à la surface de l'électrode, responsable de l'inhibition

de la réaction de réduction du $C_6F_{13}I$. L'introduction de l'alcool allylique dans le milieu réactionnel limiterait cette inhibition, probablement par son adsorption à l'électrode avant la réduction du $C_6F_{13}I$.

Pour corroborer cette hypothèse, nous avons introduit dans le solvant DMF, un dérivé connu pour ses propriétés de solubilisation des perfluoroalcanes et non réductible dans la zone de potentiel étudiée: le perfluorooctyl-2 dichloro-1,1 éthylène $C_8F_{17}CH=CCl_2$ (préparé au laboratoire [7]). Les voltammogrammes montrent que l'addition de faibles quantités de ce composé au solvant DMF détruit le processus d'inhibition de la réduction du $C_6F_{13}I$: cette observation va dans le sens des hypothèses avancées.

b) Orientation de la réaction vers la formation d'acide perfluorohexane sulfinique $C_6F_{13}SO_2H$ ou d'acide perfluoropentane carboxylique $C_5F_{11}COOH$

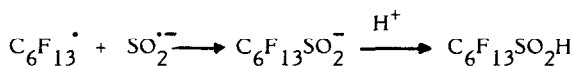
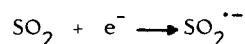
Les réactions 1 et 2 sont concurrentes et essentiellement liées à la teneur en eau du milieu réactionnel.

La réaction de formation d'acide perfluorohexane sulfinique $C_6F_{13}SO_2H$ (réaction 2) nécessite la présence d'une certaine quantité d'eau dans le milieu réactionnel.

Afin de tenter d'expliquer cette condition, nous avons précisé par une étude en voltammétrie à variation linéaire de potentiel le comportement du système DMF-SO₂-H₂O.

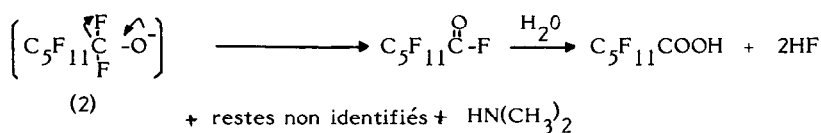
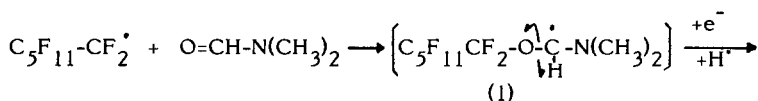
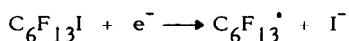
Le SO₂ est électroactif dans la zone de potentiel explorée (système DMF-LiCl), il présente une vague de réduction de faible intensité à - 1,4 V/ECS. En présence d'eau, on observe que celle-ci augmente de hauteur et se situe à -1,38 V/ECS. L'ajout de $C_6F_{13}I$ à ce milieu montre que celui-ci se réduit au même potentiel : -1,38V/ECS. Ces observations nous permettent d'écrire les réactions suivantes :

à - 1,38V :



Remarque : Notons que si le solvant DMF, SO_2 , H_2O contient trop d'eau, on n'observe plus la réduction du $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$ (cf. Tableau I).

En ce qui concerne la formation d'acide perfluoropentane carboxylique $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{COOH}$ (réaction 1), celle-ci ne peut s'expliquer que par une réaction d'addition du radical $\text{C}_6\text{F}_{13}\cdot$ sur l'atome d'oxygène du solvant N,N diméthylformamide. Cette réaction conduit probablement à la formation d'un intermédiaire réactionnel réductible* qui se dégrade en alcoolate perfluoré primaire, instable, connu pour évoluer en acide perfluorocarboxylique comportant un groupement fluorométhylène de moins que la chaîne fluorée de départ. Nous proposons le schéma réactionnel suivant :



Remarque : La formation d'acide fluorhydrique et de diméthylamine est observée en fin de réaction.

Ce même type de réaction transposée au perfluorohexyl-2 iodo-1 éthane $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{I}$ conduit à la formation de l'alcoolate $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^-$ qui, après hydrolyse aboutit au perfluorohexyl-2 éthanol $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ [8].

L'alcoolate obtenu, correspondant à l'intermédiaire (2) est stable, et provient également d'une réaction d'addition du radical $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$ sur l'atome d'oxygène du solvant N,N diméthylformamide.

Il est à noter que parallèlement à nos travaux, une réaction du même type c'est à dire une réaction d'O-alkylation du solvant N,N diméthylformamide était mise en évidence en série hydrogénée [11]. Les auteurs suggèrent l'intervention d'une réaction d'addition d'un radical sur l'atome d'oxygène du solvant DMF pour expliquer la formation de carboxylate observée lors de la réduction d'un composé cétonique.

Par ailleurs, N.O. BRACE explique également la formation de perfluoroalkyl éthanol lors de la réaction thermique des perfluoroalkyl-2 iodoéthanes

* Ceci permet d'expliquer en partie la faible valeur du rendement Faradique global de la réaction.

avec les amides tel que par exemple, le N,N diméthylformamide, par une réaction d'hydrolyse d'un composé résultant de l'addition d'un radical $R_F C_2 H_4^\bullet$ sur l'atome d'oxygène de l'amide considéré [12].

Ces éléments bibliographiques corroborent donc notre hypothèse concernant la possibilité dans certaines conditions, d'une réaction d'O-alkylation du solvant N,N diméthylformamide.

Remarque : L'électrolyse du $R_F I$ dans le système DMF- SO_2 conduit à un pourcentage notable de carboxylation à côté de la sulfoxydation même pour une teneur en eau de 10% en volume (cf. Tableau I). Il est donc possible de considérer que le SO_2 joue un rôle de déshydratant du milieu.

Signalons également que la réduction de l'iodure de perfluorohexyle a été étudiée en présence de CO_2 dans les mêmes conditions. Il a été observé dans ce cas, la formation d'acide perfluorohexane carboxylique avec toutefois un rendement faible (20%) comparativement à celui obtenu sur cathode de mercure [4]. Cette observation valorise donc la possibilité d'obtenir une fonction acide carboxylique par la voie décrite précédemment.

La réduction des iodures de perfluoroalkyle a été étudiée par ailleurs dans le système DMF/ H_2O 2% en volume, sans SO_2 . Les résultats obtenus sont présentés dans un autre article traitant de la réduction du $R_F I$ seul et en présence d'insaturations [5].

I.APPLICATION: REDUCTION ELECTROCHIMIQUE DU DIIDO-1,4 PERFLUOROBUTANE

Dans des travaux antérieurs [9], il a été montré que les deux liaisons CF_2-I de dérivés perfluoro α,ω diiodés n'étaient pas réduites simultanément. Cette observation, nous permettait donc d'envisager une difonctionnalisation sélective du diido-1,4 perfluorobutane.

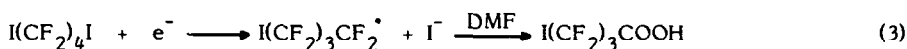
Par ailleurs, les réactions décrites précédemment (réactions 1 et 2) montrent la possibilité d'obtenir par réduction électrochimique de la liaison CF_2-I au niveau des perfluoroiodoalcanes $R_F I$, soit une fonction acide carboxylique, soit une fonction acide sulfinique.

Ceci nous a permis d'envisager une synthèse de diacides perfluorés mixtes α,ω carboxylique-sulfinique à partir du diido-1,4 perfluorobutane.

Résultats

La réaction de réduction électrochimique du diiodo-1,4 perfluorobutane sur cathode en fibres de carbone dans le solvant N,N diméthylformamide additionné de chlorure de lithium 0,1M (utilisé comme sel de fond) et de 0,002 M d'alcool allylique, conduit suivant la teneur en eau du milieu réactionnel, en présence de SO₂, à la formation des acides perfluorés suivants :

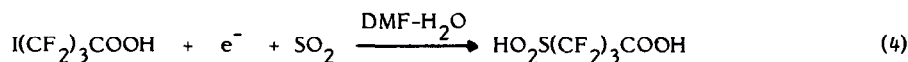
. Lorsque la teneur en eau du milieu réactionnel est inférieure à 0,2% en volume :



- . Rendement de la réaction : 65%.
- . Rendement Faradique : 30%.

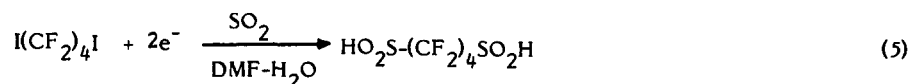
L'électrolyse est interrompue dès l'obtention du composé I(CF₂)₃COOH. Si elle est poursuivie, on obtient de faibles quantités de diacide HOOC(CF₂)₂COOH et essentiellement du H(CF₂)₃COOH.

. Si après obtention du monoacide I(CF₂)₃COOH, on modifie le milieu d'électrolyse par ajout de 10% d'eau et de SO₂, on observe alors la formation du diacide mixte :



- . Rendement de la réaction : 95%.
- . Rendement Faradique : 95%.

Il est à noter que la réduction électrochimique sur fibres de carbone du diiodo-1,4 perfluorobutane dans le solvant N,N diméthylformamide additionné de chlorure de lithium 0,1M (utilisé comme sel de fond), de 0,002M d'alcool allylique et de 10% d'eau en volume, conduit en présence de SO₂ à la formation du diacide-1,4 perfluorobutane sulfonique suivant :



- . Rendement de la réaction : 95%.
- . Rendement Faradique : 95%.

PARTIE EXPERIMENTALE

1/ Réduction électrochimique de l'iodure de perfluorohexyle $C_6F_{13}I$

. La cellule d'électrolyse est constituée de deux compartiments cylindriques séparés par un verre fritté de porosité n°4, de 3 cm de diamètre. Le volume du catholyte est de 24 cm^3 , celui de l'anolyte de 12 cm^3 . Le catholyte est homogénéisé par agitation avec un barreau magnétique.

. Les électrodes sont en fibres de carbone (AGTF 10 000 de Carbone Lorraine). Chaque électrode est constituée de 5 cm de mèche comportant 10 000 fibres de 3μ de diamètre. La surface de la mèche de l'ensemble des fibres est de $0,1 \text{ m}^2/\text{m}$; densité de courant : $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ (électrolyse conduite sous 50 mA).

. Le circuit électrique : nous avons utilisé un potentiostat Tacussel PRT 40-IX (de performances maximales 40V, 1A), monté en intensiostat et un intégrateur électronique IGS-N(Tacussel).

. Le solvant : le solvant N,N diméthyl formamide utilisé pour la synthèse d'acide perfluoropentane carboxylique (réaction 1) est déshydraté par séjour prolongé sur hydrure de calcium, jusqu'à une teneur en eau inférieure à 0,2% M (déterminé par la méthode de Karl-Fisher). Il est ensuite soumis à un courant d'azote gazeux afin d'éliminer les traces de N,N diméthylamine qu'il pourrait contenir. On additionne ensuite $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ d'alcool allylique (soit $2,9 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ pour 25 cm^3 de solvant).

Pour la synthèse d'acide perfluorohexane sulfinique (réaction 2) on utilise un mélange DMF- H_2O : 90-10 en volume soit $22,5 \text{ cm}^3$ de DMF et $2,5 \text{ cm}^3$ d'eau, contenant $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ d'alcool allylique.

. Le sel de fond : le chlorure de lithium est utilisé comme sel de fond à la concentration de 0,1M.

. Dépolarisant : l'iodure de perfluorohexyle $C_6F_{13}I$ est fourni par la Société ATOCHEM. Toutes les électrolyses sont effectuées avec une concentration de départ de 1,66M.

L'avancement des diverses réactions est suivie par RMN ^{19}F . Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés sur un appareil VARIAN EM 360 travaillant à 56,4 MHz (^{19}F) et 60 MHz(^1H). Les déplacements chimiques dans le cas de la RMN du (^{19}F) sont comptés positivement à partir de CCl_3F à champ croissant. Les déplacements chimiques dans le cas de la RMN du (^1H) sont comptés positivement à partir de $\text{Si}(\text{Me})_4$. Ils sont exprimés en ppm.

Les pourcentages respectifs des acides perfluorés sont obtenus par intégration des signaux caractéristiques : $\text{CF}_2\text{SO}_2\text{H}$: 132 ppm et CF_2COO^- : 120 ppm, par rapport à l'iodure de perfluorohexyle de départ, suivant la formule:

$$P_{\text{SO}_2\text{H}} = 100 (h_{(\text{SO}_2)} / (h_{(\text{SO}_2)} + h_{(\text{I})}))$$

$$P_{\text{COO}^-} = 100 (h_{(\text{COO}^-)} / (h_{(\text{COO}^-)} + h_{(\text{I})}))$$

$h_{(\text{SO}_2)}$, $h_{(\text{COO}^-)}$ et $h_{(\text{I})}$ sont les hauteurs respectives des vagues d'intégration des signaux caractéristiques des composés acide sulfonique $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_2\text{H}$, carboxylate $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{COO}^-$ et iodure de perfluorohexyle $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$.

Nous rapportons ci-après quelques électrolyses types suivies en fonction du temps (réactions 1 et 2).

a/ Réaction 1

• anolyte (10 cm³) : DMF, LiCl 0,1M ; SO₂ 0,1M ; alcool allylique 2x10⁻³ M.

• catholyte (15 cm³) : DMF , LiCl 0,1 M ; SO₂ 0,1M ; alcool allylique 2 x 10⁻³ M ; C₆F₁₃I : 1,66M.

Tension imposée : anode/cathode : 12 volts.

TABLEAU II

Rendements en acide perfluoropentane carboxylique et rendements Faradiques de la réaction en fonction du temps.

t en heures	3	6	9	12	18	24	30	36	40
I en mA	50	50	48	45	40	40	30	15	15
%C ₅ F ₁₁ CO ₂ H	26	32	44	50	55	60	68	90	95
Rendement Faradique en %	96	75	55	50	41	40	36	34	32,5

- Rendement en produit C₅F₁₁COOH par rapport au C₆F₁₃I de départ : 95%.
- Rendement Faradique global calculé sur la base de 1 Faraday par mole de C₆F₁₃I réduite : 32,5%.

TABLEAU III

Rendements en acide perfluorohexane sulfinique et rendements Faradiques en fonction du temps.

t en heures	2	4	5	6	8	9	10	11	12
I en mA	50	50	50	50	50	45	45	40	17
% C ₆ F ₁₃ SO ₂ H	30	52	60	68	80	85	90	95	95

Rendements Faradiques 95 % partout

- . Rendement en produit C₆F₁₃SO₂H par rapport au C₆F₁₃I de départ : 95%.
- . Rendement Faradique global calculé sur la base de 1 Faraday par mole de C₆F₁₃I réduite : 95%.

b/ Caractéristiques RMN des produits obtenus

C₅F₁₁COOH :

RMN ¹⁹F : CF₃ : δ = 83 ppm ; CF₂COOH : = 120 ppm

RMN ¹H : COOH : δ = 10 ppm.

C₆F₁₃SO₂H :

RMN ¹⁹F : CF₃ : δ = 82,8 ppm ; CF₂SO₂H : δ = 132,5 ppm

RMN ¹H : SO₂H : δ = 9,8 ppm.

Ces produits sont comparés avec des échantillons authentiques.

c/ Traitement des solutions d'électrolyse

Le milieu d'électrolyse est hydrolysé avec une solution d'acide sulfurique diluée (10%) après épuisement de l'iodure de perfluorohexyle de départ. L'acide perfluoré est alors extrait du milieu par dissolution dans 10 cm³ de C₈F₁₈ additionné dans le milieu. Le C₈F₁₈ est ensuite évaporé sous pression réduite.

d/ Voltammétrie linéaire :

Les voltammogrammes sont enregistrés sur un oscilloscope à écran, mémoire Tektronix. Nous avons utilisé un circuit potentiostatique PRGS, piloté par un générateur de signaux GSATP (Tacussel).

L'électrode de travail est constituée d'un pinceau de fibres de carbone AGTF IO 000 environ 100 fibres de 3μ de diamètre immergées de 1 cm dans la solution étudiée. L'électrode auxiliaire est constituée par un fil de platine. La référence est une électrode au calomel saturée en KCl, avec pont de jonction.

Les solutions sont soumises à un courant d'azote gazeux, puis maintenues sous atmosphère d'azote.

2/ Réduction électrochimique du diiodo-1,4 perfluorobutane

. La cellule d'électrolyse est constituée de deux compartiments cylindriques séparés par un verre fritté de porosité n°4, de 1 cm de diamètre. Le volume du catholyte est de $4,5\text{ cm}^3$, celui de l'anolyte de $2,5\text{ cm}^3$. Le catholyte est homogénéisé par agitation avec un barreau magnétique.

. Les électrodes sont en fibres de carbone (cf. paragraphe 1). Chaque électrode est constituée de 1,5 cm de mèche.

. Le circuit électrique est le même que celui décrit plus haut,

. Le solvant N,N diméthylformamide utilisé est préparé de la même façon que pour la réaction 1.

. Le sel de fond employé est le chlorure de lithium à une concentration de 0,1M (soit 0,03 g pour 7 cm^3 de solvant).

. Dépolarisant : le diiodo-1,4 perfluorobutane $\text{I}(\text{CF}_2)_4\text{I}$ est fourni par la Société d'ATOCHEM. Toutes les électrolyses sont effectuées avec une concentrations de départ de 1M.

Description des électrolyses

réaction 3 . 1M de diiodo-1,4 perfluorobutane $\text{I}(\text{CF}_2)_4\text{I}$ (soit 1,75 g) est électrolysée dans 4 cm^3 de N,N diméthylformamide (de teneur en eau : 0,2%M) contenant 0,1M de LiCl (soit 0,03g) sous un courant d'intensité de 12 mA (DDP=4V). L'électrolyse est arrêtée après un taux de transformation du produit de départ $\text{I}(\text{CF}_2)_4\text{I}$ de 65% en $\text{I}(\text{CF}_2)_3\text{COOH}$.

réaction 4 . L'électrolyse est poursuivie après addition dans le milieu réactionnel de 10% d'eau (soit $0,7\text{ cm}^3$) et de 0,1M de SO_2 (soit 0,05g). Il est alors obtenu les deux diacides perfluorés suivants : $\text{HOOC}(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{H}$ et $\text{HO}_2\text{S}(\text{CF}_2)_4\text{SO}_2\text{H}$ avec des rendements respectifs de 60% et de 35%.

réaction 5 . Dans ce cas, l'électrolyse du diiodo-1,4 perfluorobutane est conduite dans le solvant N,N diméthylformamide contenant 10% d'eau (soit 0,7 cm³) et 0,1M LiCl (soit 0,03g), toujours sous un courant d'intensité 12 mA, 4V. En fin d'électrolyse, le diacide perfluoro α,ω disulfonique HO₂S(CF₂)₄SO₂H est obtenu avec un rendement de 95%.

Les diacides perfluorés obtenus au cours de la réaction 4 et de la réaction 5, peuvent être extraits du milieu réactionnel, après hydrolyse avec une solution d'acide sulfurique diluée (10%), par solubilisation dans 5 cm³ de C₈F₁₈ ; ce dernier étant ensuite évaporé sous pression réduite.

L'avancement des diverses réactions est suivie par spectroscopie RMN.

¹⁹F (caractéristiques de l'appareil utilisé cf. paragraphe I).

Les pourcentages respectifs des mono acides et des diacides perfluorés sont obtenus par intégration des signaux caractéristiques des CF₂ en α de la fonction. Ils sont calculés suivant la formule rapportée précédemment.

. Caractéristiques RMN des produits obtenus

I(CF₂)₃COOH :

RMN ¹⁹F : CF₂-I : $\delta = 66,5$ ppm ; CF₂COOH : $\delta = 117,3$ ppm ;
 CF₂-CF₂-CF₂ : $\delta = 119,3$ ppm
 RMN ¹H : COOH : $\delta = 10$ ppm.

HOOC(CF₂)₃SO₂H :

RMN ¹⁹F : CF₂COOH : $\delta = 118,1$ ppm, CF₂-CF₂-CF₂ : $\delta = 122,2$ ppm ;
 CF₂SO₂H : $\delta = 132,4$ ppm.
 RMN ¹H : SO₂H : $\delta = 9,8$ ppm ; COOH : $\delta = 9,6$ ppm.

HO₂S(CF₂)₄SO₂H :

RMN ¹⁹F : CF₂-CF₂ : $\delta = 125,1$ ppm ; CF₂SO₂H : $\delta = 132,5$ ppm.
 RMN ¹H : SO₂H : $\delta = 9,8$ ppm.

REMERCIEMENTS

Nous remercions par l'intermédiaire de M. LANTZ, la Société ATO-CHEM pour l'aide qu'elle a apportée à cette étude (contrat N° 82 F 1030).

CONCLUSION

Les iodures de perfluoroalkyle de type $R_F I$ présentent un comportement particulier, lors de leur réduction sur cathode en fibres de carbone en milieu N,N diméthylformamide, par rapport aux iodures d'alkyle perhydrogénés, correspondants. Par exemple l'iodure de butyle [6] est connue pour se réduire sur mercure en perhydrogéoalkane RH. Les iodures de perfluoroalkyle linéaires $R_F I$ ont montré quant à eux, en réduction sur mercure [10] un comportement complexe, conduisant, selon les conditions, à des composés organomercuriques et aux perfluorohydroalkane $R_F H$. Nous avons montré dans ce travail que la réduction de l'iodure de perfluorohexyle $C_6F_{13}I$ sur cathode en fibres de carbone dans le solvant N,N diméthylformamide n'a lieu qu'en présence de faibles quantités (0,002M) d'alcool allylique dans le milieu d'électrolyse. Une étude réalisée par voltammétrie à variation linéaire de potentiel a permis de proposer une interprétation quant au rôle de l'alcool allylique ajouté au solvant.

La réduction de l'iodure de perfluorohexyle $C_6F_{13}I$ sur fibres de carbone dans le solvant N,N diméthylformamide en présence d'anhydride sulfureux, conduit à la formation de deux acides différents suivant la teneur en eau du milieu réactionnel : acide perfluoropentane carboxylique $C_5F_{11}COOH$ et acide perfluorohexane sulfonique $C_6F_{13}SO_2H$.

La formation d'acide perfluoropentane carboxylique a pu être expliquée par une réaction avec le solvant N,N diméthylformamide, celle d'acide perfluorohexane sulfonique par une réaction avec l'anhydride sulfureux réduit simultanément.

La transposition de ces réactions au diiodo-1,4 perfluorobutane, nous a permis d'obtenir, soit le diacide perfluorobutane α, ω disulfonique $HO_2S(CF_2)_4SO_2H$, soit le diacide perfluoropropane α carboxylique ω sulfonique $HOOC(CF_2)_3SO_2H$.

L'ensemble de ces réactions a fait l'objet d'un dépôt de brevet d'invention [13].

REFERENCES

- 1 Simons J.H., U.S.Pat. (1950) 2 519 983.
- 2 Moreau P., Dalverny G. et Commeyras A., J. Fluorine Chem., 5 (1975) 265.
Moreau P., Dalverny G. et Commeyras A., J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1976) 174-175.

3 Blancou H., Moreau P. et Commeyras A., J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1976) 885-886.

Commeyras A., Blancou H. et Moreau P., Brevet français (1976) 7 606 303.

Commeyras A., Blancou H., Lantz A. et Foulletier L., Brevet français (1976) 7 638 131.

4 Calas P. et Commeyras A., J. Electroanal. Chem., 89 (1978) 363-372.

5 Commeyras A. et Calas P., Brevet français (1980) 8 015 121.

6 McNamee G.M., Willett B.C., La Perrière D.M. et Peters D.G., J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 6, 18311835.

7 Blancou H., Commeyras A. et Teissède R., Brevet français (1984) 8 402 195.

8 Bénédicte-Malouet S., Blancou H., Calas P. et Commeyras A., J. Fluorine Chem., soumis à publication.

9 Calas P., Moreau P. et Commeyras A., J. Fluorine Chem., 12 (1978) 67-75.

10 Calas P., Moreau P. et Commeyras A., J. Electroanal. Chem., 78 (1977) 271-279.

11 Delaunay J. Orliac-le-Moing A. et Simonet J., Electrochimica Acta, 30 (1985) 8, 1109-1110.

12 Brace N.O., J. Fluorine Chem., 31 (1986) 151-174.

13 Bénédicte-Malouet S., Blancou H., Calas P. et Commeyras A., Brevet français (1986) 86 05519.