

Received: September 27, 1988; accepted: December 2, 1988

**OXYDATION ANODIQUE DANS L'ACIDE FLUOROSULFURIQUE DE BROMOPERFLUORO-ALCANES\***

**A.GERMAIN, D.BRUNEL et P.MOREAU**

Laboratoire de Chimie Organique Physique et Cinétique Chimique Appliquées. U.A. CNRS 418

Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier

8, Rue Ecole Normale - 34075 Montpellier Cedex (France)

**SUMMARY**

The primary perfluorohexylbromide  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{Br}$  is converted into the fluorosulfate  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{OSO}_2\text{F}$  by indirect electrooxidation in  $\text{HOSO}_2\text{F}$ . The mechanism of the reaction is different from that observed in the case of hydroanalogs  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{H}$ . The overall reaction is monoelectronic and is catalyzed by the bromine produced. The bromofluorosulfate  $\text{BrOSO}_2\text{F}$  is assumed to be involved in the reaction. Secondary derivatives, like  $\text{cyclo-C}_6\text{F}_{11}\text{Br}$  and  $\text{CF}_3\text{CFBrCF}_3$ , are not reactive in the same conditions.

**RESUME**

Le bromoperfluorohexane primaire  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{Br}$  est transformé en fluorosulfate  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{OSO}_2\text{F}$  par électrooxydation indirecte dans  $\text{HOSO}_2\text{F}$ . Le mécanisme diffère de celui mis en évidence avec les hydrogénéperfluoroalcanes. La réaction globale est monoélectronique et est catalysée par le brome formé. L'intervention du fluorosulfate de brome  $\text{BrOSO}_2\text{F}$  est envisagée. Les dérivés secondaires,  $\text{cyclo-C}_6\text{F}_{11}\text{Br}$  et  $\text{CF}_3\text{CFBrCF}_3$ , ne sont pas réactifs dans les mêmes conditions.

---

\* Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Chimie Organique, U.A.CNRS 1097, Université des Sciences et Techniques du languedoc, 34060 Montpellier Cedex, (France).

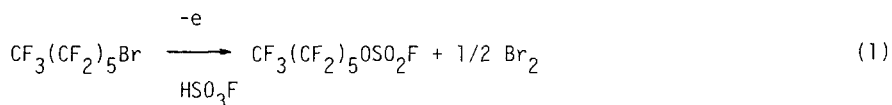
## INTRODUCTION

L'oxydation anodique dans l'acide fluorosulfurique, et dans les acides sulfoniques perfluorés, est un moyen de transformation des composés perfluorés primaires ( $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{X}$ ) [1-3], dont l'efficacité a déjà fait l'objet d'applications [4-9]. Nos travaux précédents ont montré l'existence de deux types de réactions selon que le substrat est électroactif ( $\text{X}=\text{I}$ ) [2], ou non électroactif ( $\text{X}=\text{H}$ ,  $\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ) [1-3].

Nous présentons ici l'oxydation anodique de bromoperfluoroalcanes primaires ( $\text{X}=\text{Br}$ ) qui constitue un cas particulier de réaction électrochimique indirecte. La réactivité de dérivés secondaires sera également examinée.

## BROMOPERFLUOROALCANES PRIMAIRES

Le dérivé primaire étudié est le bromo-1 perfluoro-n-hexane  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{Br}$ . Contrairement au composé iodé correspondant [2], il n'est pas électroactif ni dans les acides perfluoroalcanesulfoniques, ni dans l'acide fluorosulfurique. Mais, comme le dérivé hydrogéné  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{H}$  [1,3] il est transformé en fluorosulfate  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{OSO}_2\text{F}$  par électrolyse préparative dans l'acide fluorosulfurique.

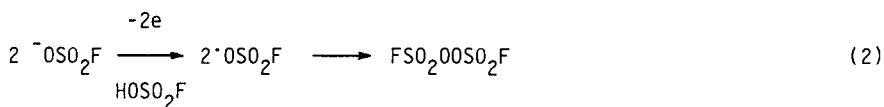


Cependant, les conditions opératoires et le déroulement de la réaction sont différents :

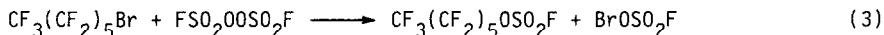
- comme pour les dérivés iodés, il est nécessaire d'utiliser une cellule d'électrolyse à compartiments séparés. Ceci est dû à la formation du brome dont les réactions d'oxydoréduction dans  $\text{HOSO}_2\text{F}$  se produisent à des potentiels faibles [10].
- la réaction est plus difficile ; elle nécessite une température d'au moins  $40^\circ\text{C}$ .
- la réaction présente une période d'induction pendant laquelle l'électrolyse ne conduit à aucune transformation du substrat.
- globalement, la réaction ne demande qu'un électron par molécule transformée (voir partie expérimentale).
- nous n'avons pas observé de phénomène de polarisation induite chimiquement (PNDIC) en RMN du fluor.

La période d'induction, dont l'étendue est variable (entre 0,4 et 0,8 Faraday par mole) est supprimée par addition d'une petite quantité de brome dans le compartiment anodique. Ceci signifie que le brome accélère la formation du fluorosulfate, et que le caractère autocatalytique de la réaction provient du brome libéré (équation 1).

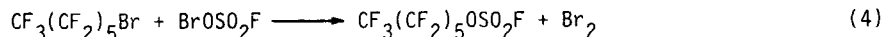
D'après nos travaux antérieurs [1,3], et la littérature [11,12], nous savons que la première étape d'une oxydation anodique indirecte de substrats organiques dans l'acide fluorosulfurique est la formation du peroxyde de bis-fluorosulfuryle (équation 2).



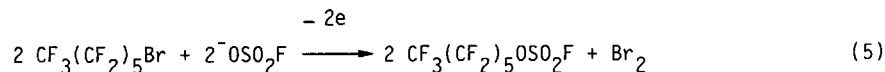
Durant la période d'induction, l'accumulation de ce peroxyde est effectivement observée en RMN du fluor. Ceci montre que sa réaction vis-à-vis du substrat bromé est lente [13]. Cependant, au cours de cette réaction, qui conduit au fluorosulfate de perfluoroalkyle, il se forme également du fluorosulfate de brome (équation 3).



Il est connu que les fluorosulfates d'halogène sont plus réactifs que le peroxyde de bis-fluorosulfuryle pour la substitution d'un atome d'halogène par le groupe fluorosulfate [14]. Ainsi, le fluorosulfate de brome doit réagir rapidement, dès sa formation, sur le composé de départ, selon l'équation (4).



La succession des réactions (2),(3) et (4) conduit à l'équation (5) qui montre que le bilan électrique est d'un électron par molécule de substrat transformé.

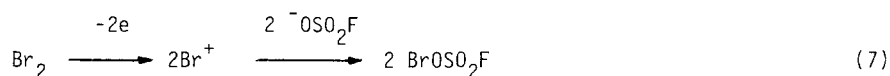


Comme nous l'avons déjà noté, la libération de brome est responsable du phénomène d'autocatalyse. L'effet catalytique du brome a déjà été observé dans la réaction du fluorosulfate de chlore ( $\text{ClOSO}_2\text{F}$ ) sur des chloroperfluoroalcanes [15]. Dans ce cas, l'explication donnée est la formation rapide, par échange chlore-brome, de fluorosulfate de brome  $\text{BrOSO}_2\text{F}$  plus réactif que  $\text{ClOSO}_2\text{F}$ . Dans le cas présent, nous pouvons également interpréter la catalyse par le brome, par la formation de  $\text{BrOSO}_2\text{F}$ , résultant de l'action du peroxyde de bis-fluorosulfuryle sur le brome, selon l'équation (6) [16,17].



La succession des réactions (2),(6) et (4), conduit alors à la même équation globale que précédemment (équation 5) et donc à la même stoechiométrie électronique.

La réaction (6) permet d'interpréter l'autocatalyse qui se produit alors que le peroxyde de bis-fluorosulfuryle est accumulé dans le milieu. Lorsque celui-ci est tout consommé, l'oxydation anodique indirecte se poursuit. Cependant, il est vraisemblable que le mécanisme électrochimique se produisant alors en présence de brome soit différent. En effet, le brome est oxydable en ions  $\text{Br}^+$  dans l'acide fluorosulfurique à un potentiel inférieur à celui de l'anion fluorosulfate [10]. Nous pouvons penser que l'association des ions  $\text{Br}^+$  avec l'anion de l'acide puisse conduire au fluorosulfate de brome.



Expérimentalement, nous n'avons pas pu faire la différence entre un tel mécanisme passant par l'oxydation anodique du brome et celui passant par la formation du peroxyde de bis-fluorosulfuryle (équation 2) suivie de la réaction rapide de celui-ci sur le brome (équation 6). Remarquons que le résultat global est identique, en particulier le bilan électrique est le même.

### BROMOPERFLUOROALCANES SECONDAIRES

Les dérivés secondaires étudiés sont le bromoperfluorocyclohexane ( $\text{cyclo-C}_6\text{F}_{11}\text{Br}$ ) et le bromo-2 heptafluoropropane ( $\text{CF}_3\text{CFBrCF}_3$ ). Ils ne sont pas électroactifs et contrairement au dérivé bromé primaire précé-

demment étudié et aux hydrogénéperfluoroalcanes secondaires correspondants [18], ils ne sont pas transformés par oxydation anodique indirecte dans l'acide fluorosulfurique. Le peroxyde de bis-fluorosulfuryle, préalablement préparé par oxydation anodique de l'acide fluorosulfurique ne réagit pas sur ces dérivés bromés secondaires, même en présence de brome à 50°C.

Ces résultats sont à mettre en parallèle avec l'absence de réactivité de  $\text{ClOSO}_2\text{F}$  vis-à-vis de  $\text{CF}_3\text{CFBrCF}_3$  [15]. Ils confirment donc la tendance générale des dérivés secondaires perfluorés à être moins réactifs avec les primaires vis-à-vis de réactions oxydantes à caractère radicalaire.

## PARTIE EXPERIMENTALE

L'acide  $\text{HOSO}_2\text{F}$  est le produit Fluka bidistillé.  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{Br}$  est fourni par la Société ATOCHEM.  $\text{CF}_3\text{CFBrCF}_3$  et cyclo- $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{Br}$  sont préparés simultanément par thermolyse du perfluoroisopropylcyclohexane en présence de brome, selon la méthode décrite dans la littérature [19,20].

Les tests d'électroactivité sont effectués par voltampérométrie selon la technique déjà utilisée [2].

Les électrolyses préparatives sont réalisées à courant constant avec le même appareillage que précédemment [2], excepté que le compartiment cathodique de la cellule est constitué d'une cartouche en téflon poreux fournie par la Société AXON CABLE. L'avancement de la réaction est suivi en RMN du fluor et la recherche de PNDIC est effectuée selon la technique déjà décrite [3].

### Réaction de $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{Br}$

Respectivement, 10 cm<sup>3</sup> et 5 cm<sup>3</sup> d'électrolyte, constitué d'une solution 0,2M de  $\text{KOSO}_2\text{F}$  dans  $\text{HOSO}_2\text{F}$ , sont introduits dans les compartiments anodique et cathodique de la cellule maintenue à 40°C et équipée d'un réfrigérant refroidi à 0°C. 1,91g (4,78mmoles) de  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{Br}$  sont ajoutés dans le compartiment anodique et agités au moyen d'un barreau aimanté. L'électrolyse est effectuée sous courant constant de 50mA. La réaction est suivie par analyse RMN du fluor de prélèvements effectués tous les 200 coulombs (0,43 Faraday par mole). Après le passage de 200 coulombs, le spectre RMN du fluor montre la formation du peroxyde  $\text{FSO}_2\text{OOSO}_2\text{F}$ , mais aucune formation de nouveau produit organique. Après le passage de 400 coulombs (0,86 Faraday par mole), suivi d'un maintien sous agitation de 2

heures, le fluorosulfate  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{OSO}_2\text{F}$ , identifié par son spectre RMN [ 2 ] commence à décanter. La disparition totale du substrat de départ est observée après 800 coulombs (1,7 Faraday par mole). 1,6g de  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{OSO}_2\text{F}$  (rendement 80%) sont récupérés par décantation.

Une expérience identique est effectuée en ajoutant initialement 2 gouttes de brome dans le compartiment anodique. A 200 coulombs, nous observons la formation de  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{OSO}_2\text{F}$  dans le spectre RMN de l'anolyte. Dans ce cas, la disparition du substrat est observée à 600 coulombs (1,3 Faraday par mole).

Le rendement électrique inférieur observé en absence de brome peut s'expliquer par la décomposition partielle du peroxyde accumulé durant la période d'induction.

#### Réaction de $\text{CF}_3\text{CFBrCF}_3$ et cyclo- $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{Br}$

Le même processus est utilisé avec ces composés (réfrigérant à  $-20^\circ\text{C}$  pour  $\text{CF}_3\text{CFBrCF}_3$ ). Nous n'observons aucune transformation des substrats après le passage de 3 Faradays par mole, même en présence de brome. Afin d'étudier l'action de  $\text{FSO}_2\text{OOSO}_2\text{F}$ , une solution à 12% dans  $\text{HOSO}_2\text{F}$  est préparée par électrolyse de  $\text{KOSO}_2\text{F-HOSO}_2\text{F}$  (0,2M) en absence de substrat. A  $0,4 \text{ cm}^3$  de cette solution, introduite dans un tube RMN, sont ajoutées  $3.10^{-4}$  moles de dérivé bromé. Après scellement sous vide, le tube est chauffé à  $50^\circ\text{C}$  pendant 3 heures. Le même processus est répété en ajoutant  $3 \text{ mm}^3$  de brome. Dans aucun cas, nous n'avons observé la formation de nouveaux produits perfluorés.

## CONCLUSION

L'oxydation anodique indirecte dans l'acide fluorosulfurique permet de transformer les bromoperfluoroalcanes primaires, mais non les secondaires, en fluorosulfates de perfluoroalkyle. La réaction est très sélective et s'effectue avec un bon rendement électrique à condition d'opérer sous faible courant. Elle est catalysée par le brome. Cette catalyse est expliquée par la formation de  $\text{BrOSO}_2\text{F}$ , ce qui tend à confirmer que ce composé est plus actif vis-à-vis des dérivés halogénoperfluorés que le peroxyde  $\text{FSO}_2\text{OOSO}_2\text{F}$ .

Ces résultats permettent d'entrevoir la possibilité de fonctionnaliser sélectivement l'hydrogène par électrolyse de composés perfluorés possédant un hydrogène et un (ou des) atome(s) de brome ou(et) de chlore.

## REMERCIEMENTS

Nous remercions la Société ATOCHEM pour la fourniture de  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{Br}$  et la Société AXON CABLE pour la fourniture du téflon poreux. La préparation des dérivés secondaires perfluorés a été effectuée en collaboration avec P.COE, R.PLEVEY et J.BURDON de l'Université de Birmingham (G.B.) que nous remercions vivement.

## REFERENCES

- 1 A. Germain et A. Commeyras, J.Chem.Soc.Chem.Comm., (1978) 118.
- 2 A. Germain et A. Commeyras, Tetrahedron, 37 (1981) 487.
- 3 A. Germain, D. Brunel et P. Moreau, Bull.Soc.Chim.Fr., (1986) 895.
- 4 H. Millauer et W. Schwertfeger, Eur.Pat., (1981) 0047 945.
- 5 H. Millauer, W. Schwertfeger et G. Siegemund, Eur.Pat., (1981) 0047 947.
- 6 H. Millauer, W. Schwertfeger et G. Siegemund, Eur.Pat., (1981) 0047 948.
- 7 H. Millauer et W. Schwertfeger, Eur.Pat., (1981) 0047 950.
- 8 G. Siegemund, Eur.Pat., (1982) 0070 485.
- 9 H. Millauer, Eur.Pat., (1982) 0071 064.
- 10 G. Adhami et M. Herlem, J.Electroanal.Chem., 26 (1970) 363.
- 11 J.P. Coleman et D. Pletcher, Tetrahedron Lett., (1974) 147.
- 12 C.J. Myall et D. Pletcher, J.Electroanal.Chem., 85 (1977) 371.
- 13 C.T. Ratcliffe et J.M. Shreeve, Inorg.Chem., 3 (1964) 631.
- 14 A.V. Fokin et Y.N. Studnev, Chem.Rev., 5 (1984) 47.
- 15 C.J. Shack et K.O. Christie, J.Fluorine Chem., 16 (1980) 63.
- 16 J.E. Roberts et G.H. Cady, J.Ame.Chem.Soc., 82 (1960) 352.
- 17 F. Aubke et R.J. Gillespie, Inorg.Chem., 7 (1968) 599.
- 18 D. Brunel, A. Germain et P. Moreau, Résultats en cours de publication.
- 19 G.B. Barlow et J.C. Tatlow, J.Chem.Soc., (1952) 4695.
- 20 G.B. Barlow, M. Stacey et J.C. Tatlow, J.Chem.Soc., (1955) 1749.