

Received: April 25, 1989; accepted: July 2, 1989

TELOMERISATION DU FLUORURE DE VINYLIDENE avec CCl_4 et $\text{CCl}_3\text{-R}$

B. BOUTEVIN, Y. FURET, L. LEMANACH et F. VIAL-REVEILLON

URA D 11930 - CNRS - Laboratoire de Chimie Appliquée
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier
8, rue Ecole Normale - 34075 Montpellier Cedex (France)

SUMMARY

We have studied the telomerization of vinylidene fluoride with carbon tetrachloride, trichloroethanol and methyl trichloroacetate by redox catalysis as well as radical initiation. In all cases, we obtained telomers having the structure : $\text{R-CCl}_2\text{-(CH}_2\text{-CF}_2\text{)}_n\text{-Cl}$ where $\text{R}=\text{Cl}$, CH_2OH and CO_2CH_3 . The first adducts $n=1$ to 3 have been isolated in each case and analysed by ^1H , ^{13}C and ^{19}F NMR spectroscopy. We did not observe any reverse addition of the monomer on itself.

We have also compared the two types of initiation for the selectivity of structures and the chain lengths. It should be noted that with CCl_4 in the presence of deficiency of telogen, (often done to increase the DP_n) we obtain adducts having the structure : $\text{Cl-(CF}_2\text{-CH}_2\text{)}_x\text{-CCl}_2\text{-(CH}_2\text{-CF}_2\text{)}_y\text{-Cl}$.

RESUME

Nous étudions la télomérisation du fluorure de vinylidène avec le tétrachlorure de carbone, le trichloroéthanol et le trichloroacétate de méthyle, aussi bien par catalyse rédox que par amorçage radicalaire. On obtient dans tous les cas des télomères de structure : $\text{R-CCl}_2\text{-(CH}_2\text{-CF}_2\text{)}_n\text{-Cl}$ avec $\text{R}=\text{Cl}$, CH_2OH et CO_2CH_3 . Dans chaque cas les premiers adduits $n=1$ à 3 ont été isolés et analysés par RMN du ^1H du ^{13}C et du ^{19}F . Nous n'avons pas observé d'addition inverse du monomère sur lui-même. Nous avons également comparé les deux types d'amorçage sur le plan de la sélectivité des structures et sur la longueur des chaînes. Avec CCl_4 il faut noter que si le télogène est en défaut, ce que l'on fait couramment pour augmenter le DP_n , on obtient des faux adduits de structure : $\text{Cl-(CF}_2\text{-CH}_2\text{)}_x\text{-CCl}_2\text{-(CH}_2\text{-CF}_2\text{)}_y\text{-Cl}$.

INTRODUCTION

Si les polymères et copolymères du fluorure de vinylidène ou VF_2 sont bien connus et font l'objet d'études permanentes principalement sur les applications, les caractérisations physicochimiques et les propriétés, il n'en est pas de même des télomères du VF_2 .

Avec CCl_4 les télomères, obtenus par amorçage radicalaire avec le diterbutyle peroxyde à $130^\circ C$, sont préparés avec des degrés de polymérisation $n=1$ à 10 et après distillation, les adduits $n=2$ et 4 sont utilisés comme matériaux diélectriques (hautes constantes diélectriques) [1]. Ces mêmes télomères sont hydrolysés et les acides obtenus $[Cl-(CH_2-CF_2)_n-CO_2H]$ sont utilisés comme surfactants pour les polymérisations en émulsion du VF_2 [2,3]. L'hydrolyse est réalisée, soit par HNO_3 [2] soit par NH_3 [4].

D'autres télogènes ont été utilisés, tels que $(F_3C)_2-CFI$ [3], CF_3I [5], C_3F_7I [6]. On trouve aussi des télogènes bromés, tels que $CFBr_3$ [6], CCl_3Br [7], CF_2Br_2 [7], CBr_4 et $CHBr_3$ [8].

On trouve également des télogènes soufrés : $ClSO_2F$ [9], $CF_3-S-S-CF_3$ sous UV [10]. Enfin, on peut noter un télogène phosphoré PH_3 [11].

Il faut signaler des travaux sur la cotélomérisation du VF_2 , avec le CTFE et SO_2Cl_2 comme télogène [12] et CF_3I comme télogène [13] ou avec le TFE et $((CH_3)_2-CH)_2-O$ [14].

Dans ce mémoire, nous étudions la télomérisation du VF_2 avec CCl_4 et des composés possédant un groupement trichlorométhyle (CCl_3-CO_2R et CCl_3-CH_2OH) par amorçage radicalaire et catalyse rédox.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

I - Télomérisation du VF_2 avec CCl_4

Les réactions sont réalisées dans un réacteur en tantale de type HOFER (1 litre), et nous avons réalisé tout d'abord des réactions par amorçage radicalaire. Le monomère est introduit et sa pression est maintenue constante à 25 bars pendant 5 heures. Nous avons réalisé les cinq essais suivants avec 8.10^{-2} moles d'amorceur dans chaque cas.

On constate que l'AIBN est totalement inefficace, alors que le peroxyde de ditertiobutyle amorce la réaction de télomérisation, (tableau 1) comme cela était d'ailleurs décrit par les autres auteurs [1 à 4].

TABLEAU 1

Télomérisation radicalaire du VF_2 avec CCl_4

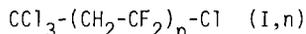
Catalyseur	°C	CCl_4 (m)	CH_3CN (m)	Produits obtenus
AIBN	70	4	4,5	0
AIBN	130	4	4,5	0
AIBN	130	4	-	0
tBu-0-0-tBu	130	4	-	distribution

TABLEAU 2

Composé de monoaddition de CCl_4 avec VF_2

PRODUIT	CCl_3	CH_2	$\text{CF}_2 - \text{Cl}$
^1H RMN		3,8 t, $^3\text{J}_{\text{HF}} = 12$	
^{19}F RMN			51 t, $^3\text{J}_{\text{FH}} = 12$
^{13}C RMN	90,5	62,336 t, $^2\text{J}_{\text{CF}} = 24,2$	124,782 t, $^1\text{J}_{\text{CF}} = 296,5$

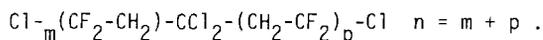
Nous avons pu séparer les trois premiers adduits et montrer qu'ils répondaient à la structure suivante :



Nous donnons sur la figure 1a) le spectre CPV du brut réactionnel. Il faut remarquer la présence de quelques pics sur ces chromatogrammes, notamment entre le $n=2$ et le $n=3$ que nous n'avons pas identifiés.

L'identification spectrographique, très complète et parfois délicate, par RMN du ^1H , ^{13}C et ^{19}F est donnée sous forme de tableaux 2,3,4 pour les trois premiers adduits.

Nous avons ensuite repris ces réactions de télomérisation par catalyse rédox dans le même réacteur (Tableau 5) et nous donnons à titre d'exemple le chromatographe obtenu dans le premier cas (Fig.1b). On constate que dans tous les cas on obtient essentiellement le composé de monoaddition avec très peu de diadduit. Cela paraît logique puisque nous avons un excès de VF_2 , aussi avons-nous réalisé une réaction en introduisant une quantité fixée de VF_2 pour avoir $R_0 = (\text{CCl}_4)/(\text{VF}_2) = 0,5$, et nous donnons sur la figure 2 le chromatogramme obtenu. On constate que l'on a deux distributions dont la première correspond aux produits normaux (I,n) et la seconde à des produits (II,n) identifiés comme :



Nous avons isolé le premier produit de cette série (II,2) par distillation ($\text{Eb}_{20 \text{ torrs}} = 102^\circ\text{C}$) et nous donnons dans le tableau 6 ses caractéristiques spectrographiques. Ces divers essais montrent nettement que la catalyse rédox ne permet pas d'obtenir des télomères purs du VF_2 avec CCl_4 de DP_n élevés.

II - Télomérisation du VF_2 avec $\text{CCl}_3-\text{CH}_2\text{OH}$

Par amorçage radicalaire avec le peroxyde de benzoyle à 90°C pendant 6 heures dans l'acétonitrile comme solvant, on obtient avec un très faible taux de conversion en monomère et télomère un brut réactionnel à partir duquel nous avons isolé par distillation ($\text{Eb}_{10 \text{ torrs}} = 90^\circ\text{C}$) un produit : $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2\text{Cl}$ (III,1), dont l'identification est donnée dans le tableau 7.

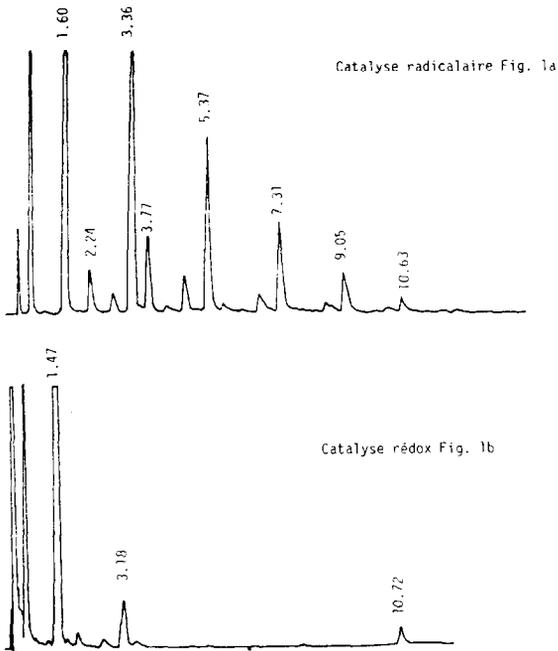


Fig. 1. Télomérisation du VF_2 avec CCl_4 pour amorçage radicalaire (Fig. 1a) et redox (Fig. 1b).

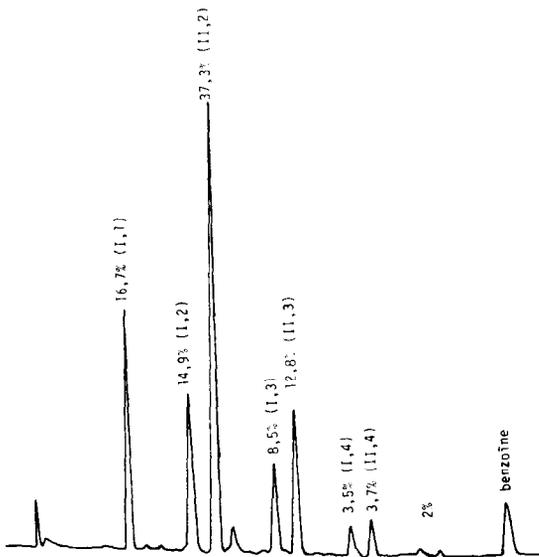


Fig. 2. CPV du brut VF_2/CCl_4 (FeCl_3 /benzoïne; (taux de conversion en monomère et télomère voisin de 15%).

TABLEAU 3
Composés de diaddition de CCl_4 avec le VF_2

PRODUIT	CCl_3	CH_2	CF_2	CH_2	CF_2Cl
^1H RMN		3,48		3,2	
		t, $^3\text{J}_{\text{HF}}=14$	q, $^3\text{J}_{\text{HF}}=13,75$		
^{19}F RMN			93		48,75
			q, $^3\text{J}_{\text{FH}}=15$		t, $^3\text{J}_{\text{FH}}=13,75$
			$^4\text{J}_{\text{FF}}=12$		d t, $^4\text{J}_{\text{FF}}=11,6$
^{13}C RMN	91,376	58,515	117,35	48,253	125
	t, $^3\text{J}_{\text{CF}}=3,8$	t, $^2\text{J}_{\text{CF}}=25,3$	t, $^1\text{J}_{\text{CF}}=250$	q, $^2\text{J}_{\text{CF}}=25,3$	t, $^1\text{J}_{\text{CF}}=292,5$
			d t, $^3\text{J}_{\text{CF}}=7,2$		d t, $^3\text{J}_{\text{CF}}=4,5$
		*	*		*

* que l'on peut inverser

TABLEAU 4

Composé de triaddition de CCl_4 avec le VF_2

PRODUIT	CCl_3	CH_2	CF_2	CH_2	CF_2	CH_2	CF_2	CH_2	$\text{CF}_2 \text{ Cl}$
^1H RMN		3,47 t, $^3J_{\text{HF}} = 12$		2,85 q, $^3J_{\text{HF}} = 15,5$		3,14 t, $^3J = 12$			
						dt, $^3J = 14,25$			
^{19}F RMN			92 *		90,75 *				49
			m		m				t, $^3J_{\text{FH}} = 12$ dt, $^4J_{\text{FF}} = 12$ dt, $^6J_{\text{FF}} = 1$
^{13}C RMN	91,54	56,9	118,45	43,504	118,45	48,144	125,11		
	t, $^3J_{\text{CF}} = 4,35$	t, $^2J_{\text{CF}} = 25,3$	t, $^1J_{\text{CF}} = 300$	q, $^2J_{\text{CF}} = 25,3$	t, $^1J_{\text{CF}} = 300$	q, $^2J_{\text{CF}} = 25,6$	t, $^1J_{\text{CF}} = 292,53$		
		dt, $^4J_{\text{CF}} = 2,2$	dt, $^3J_{\text{CF}} = 5$		dt, $^3J_{\text{CF}} = 5$		dt, $^3J_{\text{CF}} = 5,5$		
					signal plus complexe				

* prouvé par irradiation

TABLEAU 5

Télomérisation du VF_2 avec CCl_4 par catalyse rédox (200ml d'acétonitrile, 4 moles de CCl_4 et $8 \cdot 10^{-2}$ moles de catalyseur)

Catalyseur	°C	Temps (h)	Pression en bar en monomère	Rendement en % Tégène
FeCl_3 /benzoïne	130°	5	25	19,8*
"	130°	5	25	25,5
"	120°	17	25	38,4
"	130°	20	25	39,5
"	130°	20	35	38,7
FeCl_3 /Nickel	130°	5	25	22,4
CuCl_2	130°	5	25	2,1
"	150°	5	25	11,5
"	130°	19	25	6,2

* Rendement en n=1 après distillation

Nous avons également réalisé cette réaction par catalyse rédox (FeCl_3 /benzoïne) avec $C_0 = (\text{cata})/(\text{VF}_2) = 10^{-2}$ et $R_0 = 0,5$ et on obtient 81% de (III,1) et 19% de (III,2) avec des taux de conversion en VF_2 et tégène de 4,2 et 7,4% respectivement. Le diadduit obtenu par distillation ($\text{Eb}_{20\text{torrs}} = 130^\circ\text{C}$) est décrit dans le tableau 8.

On constate que la catalyse rédox est ici plus efficace, mais les rendements sont faibles. Nous avons déjà montré avec d'autres monomères que les tégènes $\text{CCl}_3\text{-R}$ étaient d'autant plus efficaces que l'électronégativité de R augmentait, et dans ce cas, le groupement méthylène fait chuter le pouvoir attracteur du substituant. Nous avons alors étudié le trichloroacétate de méthyle.

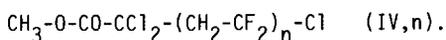
TABLEAU 6

Faux adduit de diaddition de CCl_4 et du VF_2

PRODUIT	Cl CF ₂	CH ₂	CCl ₂	CH ₂	CF ₂ Cl
		3,47		3,47	
¹ H RMN		t, ³ J _{HF} =13,25		t, ³ J _{HF} =13,25	
	48,75				48,75
¹⁹ F RMN	t, ³ J _{FH} =13,25				t, ³ J _{FH} =13,25

III - Télomérisation du VF_2 avec $\text{CCl}_3\text{-CO}_2\text{CH}_3$

Compte tenu des résultats précédents, nous avons utilisé exclusivement la catalyse rédox dans les mêmes conditions que précédemment ($C_0 = 10^{-2}$; $R_0 = 0,5$; FeCl_3 benzoïne). On obtient, avec des taux de conversion voisins de ceux obtenus avec $\text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{OH}$, 60% de monoadduits (IV,1), 32% de diadduits (IV,2), et 8% de triadduits (IV,3). La formule générale des télomères est :



Nous avons séparé les deux premiers adduits par distillation ($\text{Eb}_{20\text{torrs}} = 82^\circ\text{C}$ et $\text{Eb}_{20\text{torrs}} = 118^\circ\text{C}$ respectivement) dont les caractéristiques spectrographiques sont décrites dans les tableaux 9 et 10.

On constate qu'ici également, les rendements sont faibles malgré la présence du groupement ester en α de la fonction trichlorométhyle.

TABLEAU 7

Composé de monoaddition de $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{OH}$ avec le VF_2

PRODUIT	HO	CH_2	C Cl_2	CH_2	CF_2Cl
^1H RMN	variable	3,99		3,42	
	s	s		t, $^3\text{J}_{\text{HF}} = 13,1$	
^{19}F RMN					49,5
					t, $^3\text{J}_{\text{FH}} = 13,1$
^{13}C RMN		71,56	85,26	52,51	125,87
		s	s	t, $^2\text{J}_{\text{CF}} = 24,4$	t, $^1\text{J}_{\text{CF}} = 294$

CONCLUSION

Cette étude montre que la télomérisation des composés trichlorés avec le VF_2 est possible, aussi bien par catalyse rédox que par amorçage radicalaire. Mais des conclusions importantes ont pu être tirées, d'une part, sur le choix de l'amorceur radicalaire (l'AIBN est inefficace) et d'autre part, dans tous les cas, la catalyse rédox donne des longueurs de chaîne beaucoup plus faibles que l'amorçage radicalaire. De plus, nous avons noté que, si l'on n'observe pas d'addition tête à tête ou queue à queue du VF_2 , on peut obtenir des faux adduits dans la télomérisation par catalyse rédox du VF_2 avec CCl_4 lorsque ce dernier est en défaut. Nous possédons ainsi la méthodologie pour obtenir, aussi bien des produits non fonctionnels que monofonctionnels, mais il faut constater que le rendement de ces réactions, en présence de substituants sur le télogène trichlorométhyle est faible.

TABLEAU 8

Composé de diaddition de $\text{CCl}_3 - \text{CH}_2\text{OH}$ avec le VF_2

PRODUIT	HO	CH_2	CCl_2	CH_2	CF_2	CH_2	CF_2Cl
^1H RMN	variable	4	3,05	3,17			
	S	S	t, $^3\text{J}_{\text{HF}} = 15,5$	t, $^3\text{J}_{\text{HF}} = 14,5$			
				dt, $^3\text{J}_{\text{HF}} = 13$			
^{19}F RMN			91,5	48,25			
			q, $^3\text{J}_{\text{FH}} = 15,5$	t, $^3\text{J}_{\text{FH}} = 13$			
			dt, $^4\text{J}_{\text{FF}} = 10,5$	dt, $^4\text{J}_{\text{FF}} = 10,5$			

TABLEAU 9

Composé de monoaddition de CCl_3 , CO_2 , CH_3 avec le VF_2

PRODUIT	CH_3	O	C = O	CCl_2	CH_2	CF_2 , Cl
^1H RMN	3,9 S				3,82 t, $^3\text{J}_{\text{HF}} = 12,5$	
^{19}F RMN						48,33 t, $^3\text{J}_{\text{FH}} = 12,5$
^{13}C RMN	54,647 S		164,67 S	76,68 S	54,47 t, $^2\text{J}_{\text{CF}} = 24,4$	125,09 t, $^1\text{J}_{\text{CF}} = 294,3$

TABLEAU 10

Composé de diaddition de CCl_3 , CO_2 , CH_2 , CH_3 avec le VF_2

PRODUIT	CH_3	O	CO	CCl_2	CH_2	CF_2	CH_2	CF_2 Cl
	3,92				3,05		3,33	
$^1\text{H RMN}$				t, $^3\text{J}_{\text{HF}} = 16,2$			t, $^3\text{J}_{\text{HF}} = 15,6$ dt, $^3\text{J}_{\text{HF}} = 13,5$	
						94,1		49,1
$^{19}\text{F RMN}$						q, $^3\text{J}_{\text{FH}} = 15,9$ dt, $^4\text{J}_{\text{FF}} = 11,7$		t, $^3\text{J}_{\text{FH}} = 13,5$ dt, $^4\text{J}_{\text{FF}} = 11,7$

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres RMN du proton et RMN du fluor ont été enregistrés sur des spectrographes BRUKER CW 60 et BRUKER SF 250 (références internes respectives TMS et CFCl_3).

La RMN du carbone 13 a été réalisée sur un spectrophotographe BRUKER WP 80 (référence interne CDCl_3).

Les constantes de couplage sont données en Hertz (Hz) et les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en 10^{-6} (ppm) dans les tableaux ci-après.

Les chromatographies en phase vapeur (CPV) ont été réalisées à l'aide d'un appareil DELSI F 30, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et d'un programmeur de température. Les colonnes utilisées sont du type OVI (3% de graisse silicone sur Chromosorb G) de longueur 1 mètre et de diamètre 1/8 de pouce. La pression du gaz vecteur (azote) est de 0,6 bar.

Les réactions de télomérisation du VF_2 ont été effectuées dans un réacteur haute pression HOFER de 1 litre, en inox chemisé intérieurement de tantale. L'agitation du mélange réactionnel est assurée par un agitateur magnétique, le chauffage par un four, et la régulation de température par un programmeur relié à un thermocouple. Le gaz est introduit sous pression par la vanne A. La masse de ce gaz mis en réaction est connue par double pesée. Le réacteur comprend aussi un circuit de prélèvement d'échantillon, un manomètre et une vanne de sécurité avec un disque d'éclatement.

Les analyses élémentaires ont été effectuées au Service Central de Microanalyse du CNRS, Division de Montpellier à l'ENSCM.

Les bruts réactionnels dans le cas de la télomérisation par catalyse rédox sont lavés deux fois avec une solution d' HCl 0,1N, neutralisés ensuite par une solution saturée de Na_2CO_3 et lavés enfin à l'eau jusqu'à neutralité. Dans le cas des réactions par amorçage radicalaire, aucun traitement particulier n'a été effectué avant les opérations d'évaporation et de distillation.

REFERENCES

- 1 S. Nobuo, O. Mitsuru, Jap. Pat., 7 317 555, 30 mai 1973.
Chem. Abstr., 79 (1973) 150770w.
- 2 T. Yasushi, S. Nobuo, Jap. Pat. 7 037 304, 26 novembre 1970.
Chem. Abstr., 75 (1971) 142151x.

- 3 Chen, Qing-Yun, Ma, Zhen-Zhong, Jiang, Xi-Kui, Zang Yuan-Fa, Jia, Shi-Mao, Hua Hsueh Pao, 38 (2)(1980), 175. Chem. Abstr., 94 (1988) 174184u.
- 4 T. Yasushi, S. Nobuo, Jap. Pat. 7 320 111, 19 juin 1973. Chem. Abstr., 80 (1974) 97681k.
- 5 R.N.Haszeldine et B.R. Steele, J.Chem.Soc., (1955) 300.
- 6 J.M. Tedder, J.C. Walton et K.D.R. Winton, J.Chem.Soc., Faraday I, 68 (1972) 160.
- 7 J.M. Tedder et J.C. Walton, J.Chem.Soc., Faraday I, 62 (1966) 1859.
- 8 D.S. Ashton et J.M. Tedder, J.Chem.Soc., Perkin Trans 2, 4 (1975) 320.
- 9 G.V.D. Tiers, US Pat. 2 846 472, 1958.
- 10 G. Haran et D.W.A. Sharp, J.Chem.Soc., Perkin Trans I, (1972) 34.
- 11 G.M. Burch, M. Goldwhite et R.N. Haszeldine, J.Chem.Soc., (1963) 1083.
- 12 W.S. Barnhart, US Pat. 2 898 382, 1959.
- 13 M. Hauptschein et M. Braid, US Pat. 3 089 911, 1963.
- 14 K.E. Wolf, US Pat. 2 907 795, 1959.