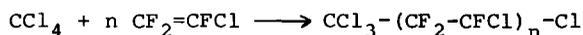


TELOMERISATION DU MONOCHLOROTRIFLUOROETHYLENE AVEC LE TETRACHLORURE DE CARBONE

B. BOUTEVIN et Y. PIETRASANTA
Laboratoire de Chimie Appliquée
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier
8, rue Ecole Normale - 34075 MONTPELLIER CEDEX

(Received in France 1 February 1973; received in UK for publication 5 February 1973)

La télomérisation du monochlorotrifluoroéthylène avec le tétrachlorure de carbone par catalyse redox de type ASSCHER et VOFISI (1) conduit à la synthèse de télomères de formule : $\text{CCl}_3-(\text{CF}_2-\text{CFCl})_n-\text{Cl}$ selon l'équation :



Le système catalytique est constitué par le mélange d'un sel de fer ($\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$), d'un chlorhydrate d'amine tertiaire ($\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}^+ \text{Cl}^-$), d'un réducteur (benzoïne) et d'un solvant (acétonitrile).

Les télomères obtenus ont des valeurs de n comprises entre 1 et 15. Les télomères de $n = 1$ à $n = 4$ ont été isolés par distillation simple ; des coupes de distillation des télomères $n = 5$ à $n = 10$ ont été obtenues par distillation moléculaire.

L'analyse des spectres de masse montre, pour chaque valeur de n , la présence des deux télomères isomères :

$\text{CCl}_3-(\text{CF}_2-\text{CFCl})_n-\text{Cl}$ (I) donnent le pic $\frac{m}{e} = 101$ correspondant à $-\text{CFCl}_2^+$.

$\text{CCl}_3-(\text{CFCl}-\text{CF}_2)_n-\text{Cl}$ (II) donnent le pic $\frac{m}{e} = 85$ correspondant à $-\text{CF}_2\text{Cl}^+$.

Les isomères du type (I) sont prépondérants (90%), le radical $\text{CCl}_3\dot{}$ se fixe donc préférentiellement sur le groupement CF_2- . Ce résultat est en accord avec la théorie d'HASZELDINE (2) qui, dans la télomérisation photochimique de CF_3I avec $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ démontre, par des méthodes chimiques et spectrographiques (U.V.), que le radical $\text{CF}_3\dot{}$ se fixe sur le groupement CF_2- .

L'obtention des isomères de structure (II) peut s'expliquer par la présence de FeCl_3 dans le système catalytique. En effet, HAUPTSCHHEIN et coll. (3)

signalent que dans l'addition thermique de ICl sur $\text{CF}_2=\text{CFCl}$, la présence de FeCl_3 modifie le rapport des deux isomères obtenus, et rend la réaction plus spécifique. Il est à noter d'autre part, que l'utilisation de sels analogues tels que AlCl_3 , provoque l'isomérisation des chlorofluoropropanes (4) (5).

Les pics parents des télomères $\text{CCl}_3-(\text{CF}_2-\text{CFCl})_n-\text{Cl}$ correspondent à la coupure $\text{Cl}-(\text{CFCl}-\text{CF}_2)_n-\text{CCl}_2^+$ et l'allure caractéristique de ces pics démontre la présence des $(n+3)$ atomes de chlore (6).

Après l'identification des produits de la réaction, l'influence du rapport molaire du monochlorotrifluoroéthylène au tétrachlorure de carbone ($r = (\text{CF}_2=\text{CFCl})/(\text{CCl}_4)$) a été envisagée. En effet, pour les valeurs comprises entre 0,2 et 2, les variations de r se répercutent sur la répartition des télomères dont l'étude a été faite par chromatographie en phase gazeuse. La figure n° 1 représente l'évolution du pourcentage massique de télomère n en fonction de r ; elle est en accord avec les résultats fournis par la littérature (7), dans le cas de taxogènes comparables.

Toutefois, la représentation graphique (figure n° 2) de l'évolution du pourcentage massique de télomère n en fonction de n , permet une meilleure comparaison de la variation des répartitions pour les valeurs de r étudiées. Il apparaît que pour une valeur de r donnée, les courbes présentent un maximum qui se déplace vers les valeurs de n élevées lorsque r augmente; la valeur de ce maximum diminue avec l'augmentation de r . Le degré de polymérisation moyen en nombre a été calculé pour chaque valeur de r : les résultats sont reportés dans la figure n° 3.

Ces résultats peuvent être utilisés pour orienter la synthèse vers un télomère choisi; en particulier, la synthèse de télomères de haut poids moléculaire est favorisée par l'emploi de r élevé.

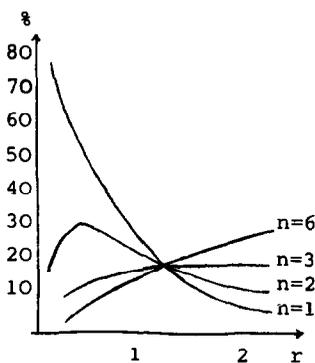


Figure n° 1 : Variation du % massique en télomère n en fonction de r à 110°C .

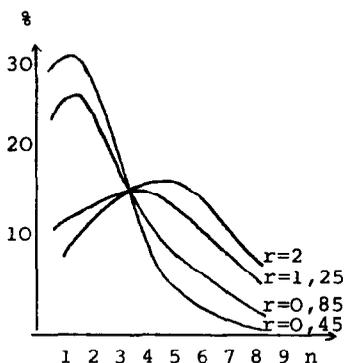


Figure n° 2 : Variation du % massique en télomère n en fonction de n à 110°C .

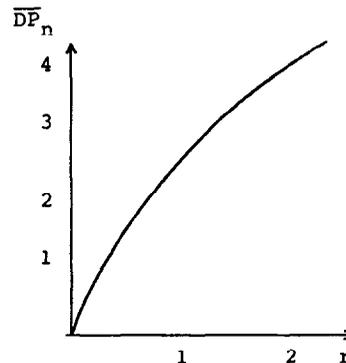
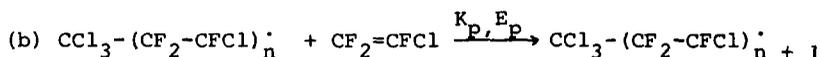
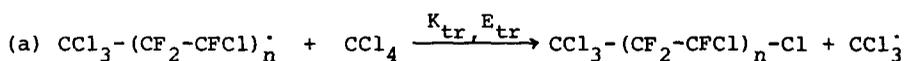


Figure n° 3 : Variation du $\overline{\text{DP}}_n$ en fonction de r à 110°C .

Le rendement de la réaction est calculé à partir de la masse en produits finis et des pourcentages massiques des différents télomères donnés par les chromatogrammes. La valeur maximale du rendement est atteinte beaucoup plus rapidement à 130°C. En effet, les réactions effectuées à 110° et 130°C montrent que le degré de polymérisation moyen en nombre, diminue lorsque la température augmente (8).

Les cinétiques permettent de calculer les coefficients significatifs de la réaction. Ce calcul est basé sur le fait que le radical d'ordre n a deux possibilités de réaction et intervient, soit dans une étape de transfert de chaîne (a) de constante de vitesse K_{tr} et d'énergie d'activation E_{tr} , soit dans une étape de propagation (b) de constante de vitesse K_p et d'énergie d'activation E_p :



Le rapport $C_n = K_{tr}/K_p$ est appelé coefficient de transfert : il traduit la compétition entre l'étape de transfert de chaîne et l'étape de propagation. Pour le radical d'ordre n le coefficient de transfert peut être calculé par la formule donnée par DAVID et GOSSELAIN (9) :

$$C_n = \frac{T_n}{\sum_{i=n}^{i=\infty} T_i} \cdot r_m$$

T_n et T_i représentent respectivement le pourcentage molaire en télomère n et i r_m est le rapport molaire moyen.

Le domaine d'application de cette formule exige que la valeur du rendement soit inférieure à 30 %.

D'après l'équation d'ARRHENIUS $K = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$, le coefficient énergétique ΔE_n peut être calculé, les coefficients de transfert étant respectivement C_n^1 et C_n^2 entre les deux températures T_1 et T_2 .

$$(\Delta E)_n = E_{tr} - E_p = \frac{\text{Log}(C_n^1 / C_n^2)}{\frac{1}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

Les facteurs entropiques sont déterminés suivant l'équation : $A_n = \left(\frac{A_{tr}}{A_p} \right)_n$

Les valeurs de ces coefficients : C_n , ΔE_n , A_n pour les télomères de 1 à 7 sont reportés dans le tableau suivant.

n	1	2	3	4	5	6	7	8
C_n 110°C	0,36	0,41	0,44	0,45	0,47	0,59	0,75	0,92
C_n 130°C	0,45	0,63	0,72	0,73	0,75	1,15	2,87	
$(\Delta E)_n$ Kcal.	3,33	6,34	7,45	7,46	7,74	10,2	20,5	
A_n	10^{10}	10^{19}	10^{22}	10^{22}	10^{23}	10^{30}	10^{61}	

Les valeurs de C_n inférieures à 1, surtout à 110°C, montrent que l'étape de propagation est prépondérante ($K_p > K_{tr}$). Ce résultat est en accord avec les valeurs positives de la variation d'énergie ($E_{tr} > E_p$). La télomérisation du styrène avec les halogénométhane par catalyse VOFSI (10) conduisait à des coefficients de transfert de valeur supérieure à 1 et à des valeurs négatives pour $(\Delta E)_n$. La comparaison avec ces résultats montre que la télomérisation de $CF_2=CFCl$ avec CCl_4 est plus proche d'une polymérisation que celle du styrène.

REFERENCES

- 1) M.ASSCHER et D.VOFSI ; J.chem.Soc.,2261 (1961)
- 2) R.N.HASZELDINE ; J.chem.Soc.,1592 (1953)
- 3) M.HAUPTSCHHEIN, M.BRAID et A.H.FAINBERG ; J.amer.chem.Soc.,83,2495 (1961)
- 4) Wm.T.MILLER et E.D.FAGER ; Chem.Abstr.,96,n° 4357 b (1953)
- 5) D.D.COFFMAN, R.CRAMEER et G.W.RIGBY ; J.amer.chem.Soc.,71,979 (1949)
- 6) K.BIEMANN : "Mass Spectrometry Organic Chemical Applications"
Mc.GRAW-HILL,66 (1962)
- 7) ENGLIN et FRIEDLINA ; Izvest.Akad.Nauk.SSSR.Ser.Khim.13,425 (1965)
- 8) C.G.KRESPAN, R.J.HARDER et J.J.DRYSDALE ; J.amer.chem.Soc.,83,3425 (1961)
- 9) C.DAVID et P.A.GOSSELAIN ; Tetrahedron,18,639 (1962)
- 10) Y.PIETRASANTA et G.RIGAL ; C.R.Acad.Sci.Paris t.274,2056 (1972) série C