

Received: December 15, 1978

FLUORATION DE TELOMERES POLYHALOGENES PAR LE FLUORURE DE POTASSIUM : SYNTHESE D'OLEFINES PERFLUOREES

Alain BATAIS, Bernard BOUTEVIN, Louis COT*
William GRANIER* et Yves PIETRASANTA

* Laboratoire de Chimie Minérale et des Matériaux Solides
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier
8, rue de l'Ecole Normale - 34075 MONTPELLIER Cédex (France)

Laboratoire de Chimie Appliquée
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier
8, rue de l'Ecole Normale - 34075 MONTPELLIER Cédex (France)

SUMMARY

Action of potassium fluoride on chlorofluorinated telomers of general formula $\text{Cl}-(\text{CFCl}-\text{CF}_2)_n-\text{CCl}_3$ leads to a mixture of perfluorinated cis isomers of internal olefins with the more substituted isomer being preponderant. The influence of temperature and solvent has also been studied. Only reactions carried out in tetramethylene sulfone or preferably in dimethylsulfoxide lead to perfluorinated alkenes. We suggest a mechanism with elimination followed by fluorination.

RESUME

L'action du fluorure de potassium sur les télomères chlorofluorés de formule générale $\text{Cl}-(\text{CFCl}-\text{CF}_2)_n-\text{CCl}_3$ conduit à un mélange d'isomères d'oléfines internes perfluorées de conformation cis, dont l'isomère le plus substitué se forme de façon prépondérante. L'influence de la température et du solvant sur la réaction a été étudiée. Seules, les réactions effectuées dans la tétraméthylène sulfone ou de préférence dans le diméthylsulfoxyde conduisent aux alcènes perfluorés. Le mécanisme proposé pour ce type de réaction, fait intervenir une élimination suivie d'une fluoration.

INTRODUCTION

Les oléfines perfluorées sont des composés très utilisés pour la synthèse de nombreux dérivés fluorocarbonés fonctionnels dont les applications sont multiples (agents tensioactifs et ignifuges, fluides diélectriques, produits pharmaceutiques, artéfacts du sang ...). Ce large domaine d'utilisation explique l'importance des travaux effectués sur la synthèse de ces composés. Ceux-ci sont principalement préparés par les méthodes suivantes :

- par décarboxylation d'acides perfluorés (1,2), de leurs anhydrides (3) ou de leurs sels de sodium et de potassium (4 à 8),
- à partir d'iodures de perfluoroalkyle, soit par action de lithiure (9), soit par action d'organomagnésiens (10,11), ou encore plus récemment, par action de couples métalliques du type zinc-cuivre (12),
- par oligomérisation du tétrafluoroéthylène (13) et de l'hexafluoropropène (14,15,16).

La préparation d'oléfines perfluorées par substitution halogène-fluor n'a été étudiée à notre connaissance que par PIERCE et coll. (17). Ainsi, l'action du fluorure de potassium dans le DMF sur des composés de formule générale $\text{CFX}_2-(\text{CFX})_n-\text{CF}=\text{CFX}$ ou $\text{CFX}_2-(\text{CFX})_n-\text{CFX}-\text{CFX}_2$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$; $n = 1$ à 7) conduit aux oléfines perfluorées internes correspondantes. Ces auteurs notent également la présence de composés perfluorés saturés dans des réactions voisines sur des haloalcanes de faible poids moléculaire (18).

Nous nous sommes intéressés à cette dernière méthode qui nous semble plus avantageuse et plus simple que les autres. Nous décrivons dans ce mémoire les réactions de fluoration des télomères $\text{Cl}-(\text{CFCl}-\text{CF}_2)_n-\text{CCl}_3$ (I,n) obtenus par télomérisation du chlorotrifluoroéthylène avec le tétrachlorure de carbone (19).

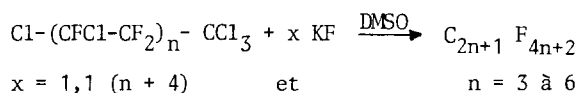
RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Le $\overline{\text{DP}}_n$ des télomères (I,n) obtenus est fonction des rapports molaires $r = (\text{CF}_2=\text{CFCl})/(\text{CCl}_4)$ et $c = (\text{FeCl}_3)/(\text{CF}_2=\text{CFCl})$. Ainsi, avec $r = 2$ et $c = 10^{-2}$, on obtient les télomères (I) de $\overline{\text{DP}}_n$ voisin de 4 (19).

Nous avons utilisé comme agent fluorant, le fluorure de potassium, en solution dans le diméthylsulfoxyde. La réaction est effectuée à la pression atmosphérique à des températures comprises entre 140 et 190°C. Compte tenu des bas points d'ébullition des composés perfluorés correspondants, les télomères (I,n)

utilisés ont des degrés de polymérisation compris entre 3 et 6. Dans le cas où l'agent de fluoration est en défaut, nous avons également utilisé les composés (I,1) et (I,2).

Lorsqu'on emploie un excès de 10% environ de fluorure de potassium, le télomère (I,n) est transformé en un mélange d'oléfines internes perfluorées linéaires isomères, avec un rendement voisin de 80%. Les produits secondaires de la réaction sont des oléfines contenant un ou deux atomes de chlore que l'on peut recycler.



Les oléfines sont extraites du milieu réactionnel par distillation au fur et à mesure de leur formation. Les produits solides résiduels sont constitués d'un mélange de chlorure et de fluorure de potassium. En effet, les spectres X des sels isolés montrent essentiellement la présence de bandes à 14,15°, 20,30° et 25,03° caractéristiques de KCl.

En chromatographie en phase vapeur (C.P.V.) les oléfines mono et dichlorées se séparent du mélange des oléfines internes perfluorées, ce qui nous a permis d'isoler ces dernières par C.P.V. préparative. Leur caractérisation est obtenue par les méthodes d'analyses classiques : analyse élémentaire, spectrographie I.R., et de masse, et leurs structures ont été déterminées sans ambiguïté par R.M.N. du ^{19}F (20).

Ainsi, le pourcentage des divers isomères est déterminé par l'intégration des différents signaux des groupements trifluorométhyles en extrémité de chaîne (20). Dans le tableau I, nous donnons les glissements chimiques du groupement $-\text{CF}_3$ en fonction de sa position par rapport à la double liaison.

TABLEAU I : GLISSEMENT CHIMIQUE DU GROUPEMENT CF_3 EN FONCTION DU NOMBRE (x) DE GROUPEMENTS CF_2 ADJACENTS.

$\text{R}_\text{F}-\text{CF}=\text{CF}-(\text{CF}_2)_x-\text{CF}_3$			
x	0	1	≥ 2
$\delta_{\text{CF}_3}^*$	72.73	87.88	83.84

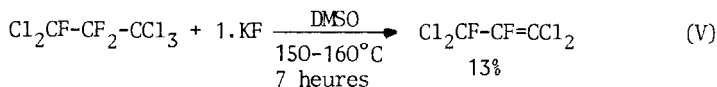
* Les déplacements chimiques sont donnés en ppm (10^{-6}) par rapport à CCl_3F avec $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ comme référence externe, et sont comptés positivement à champ croissant

Ainsi, pour le télomère (I,3) on obtient un mélange de perfluoroheptènes cis 2 et 3 {(II.1) et (II.2)} (20), dans les proportions 10/90.

Cette réaction effectuée sur le télomère (I,4) conduit à un mélange de perfluorononènes 2,3 et 4 {(III.1), (III.2), (III.4)}, également de conformation cis (20), dans les proportions respectives 10/30/60.

Lorsque le degré de polymérisation des télomères est supérieur à 4, on n'observe plus la présence d'isomère en position 2. L'isomère le plus interne, thermodynamiquement le plus stable, se forme alors de façon prépondérante. Il est mis en évidence grâce au signal unique entre 83 et 84ppm.

Afin de déterminer les intermédiaires réactionnels, nous avons également réalisé la fluoruration avec un défaut de fluorure de potassium. Avec le composé de monoaddition (I,1), nous observons dans ce cas la formation d'une oléfine chlorofluorée (V) :

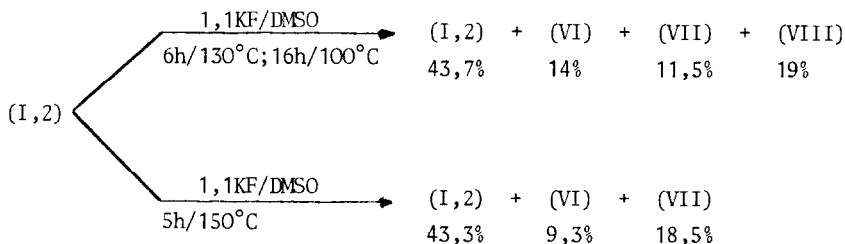


Le composé (V) est identifié en RMN du ^{19}F par ces deux doublets ($J = 18,3\text{Hz}$) situés respectivement à 62,6ppm et 106,2ppm.

Avec le télomère (I,2), on obtient les divers composés suivants :

- produits légers hautement fluorés
- $\text{Cl}_2\text{CF}-\text{CF}_2-\text{CFCF}_2-\text{CF}_2-\text{CCl}_2\text{H}$ (VI)
- $\text{Cl}_2\text{CF}-\text{CF}_2-\text{CFCF}_2-\text{CF}=\text{CCl}_2$ (VII)
- $\text{Cl}_2\text{CF}-\text{CF}_2-\text{CCF}=\text{CF}-\text{CCl}_2\text{F}$ (VIII)

Le pourcentage des produits (VI) (VII) et (VIII) déterminé par C.P.V. varie suivant les conditions de réaction comme le montre le schéma ci-dessous



En RMN du proton le produit (VI) présente un doublet dédoublé ($J = 6\text{Hz}$ et $J = 12\text{Hz}$) centré à $6,27\text{ppm}$, correspondant au couplage du proton en extrémité de chaîne avec les deux atomes de fluor non équivalents en α du groupement $-\text{CCl}_2\text{H}$. D'autre part, ces caractéristiques C.P.V. et R.M.N. du ^{19}F sont identiques à celles de l'adduct 1-2 du chloroforme avec le chlorotrifluoroéthylène.

Le spectre RMN du ^{19}F de l'oléfine (VII) se présente sous forme d'un système complexe ABXYM dont les constantes de couplage et les déplacements chimiques sont donnés dans le tableau II. Nous avons également représenté sur la figure 1 la construction du système AB de ce composé.

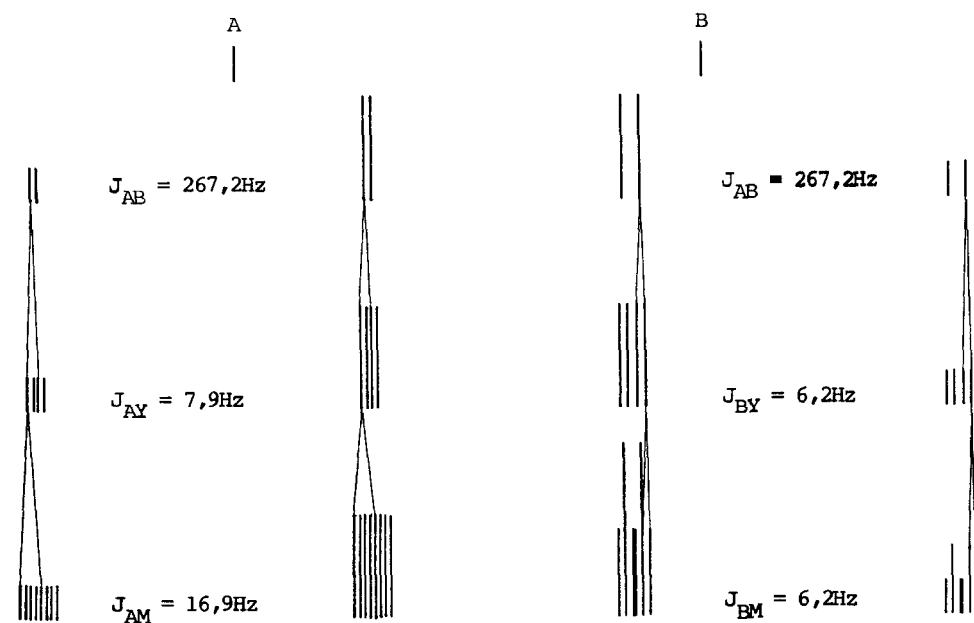
Dans le tableau III, nous avons résumé les caractéristiques spectrales de l'oléfine (VIII). La structure fine de cet alcène a été confirmée par irradiation des noyaux 1 et 4.

TABLEAU II : STRUCTURE FINE DU PENTACHLORO-1,1,3,5,5 PENTAFLUORO-2,3,4,4,5 PENTÈNE-1 (VII)

$ \begin{array}{c} \text{F}_Y \quad \text{F}_A \quad \text{F}_X \\ \quad \quad \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \text{F}_B \quad \text{Cl} \quad \text{F}_M \quad \text{Cl} \end{array} $					
Noyaux ** J en Hz	A	B	X	Y	M
A		267,2	3,9	7,9	16,9
B	267,2		12,5	6,2	6,2
X	3,9	12,5		13	18
Y	7,9	6,2	13		6,2
M	16,9	6,2	18	6,2	
δ^* ppm	109,9	114,6	126,8	72,3	106,8

* Les déplacements chimiques sont donnés en ppm (10^{-6}) par rapport à CCl_3F avec $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ comme référence externe, et sont comptés positivement à champ croissant

** Les constantes de couplages J_{x-y} sont données en Hz.



SPECTRE RÉEL

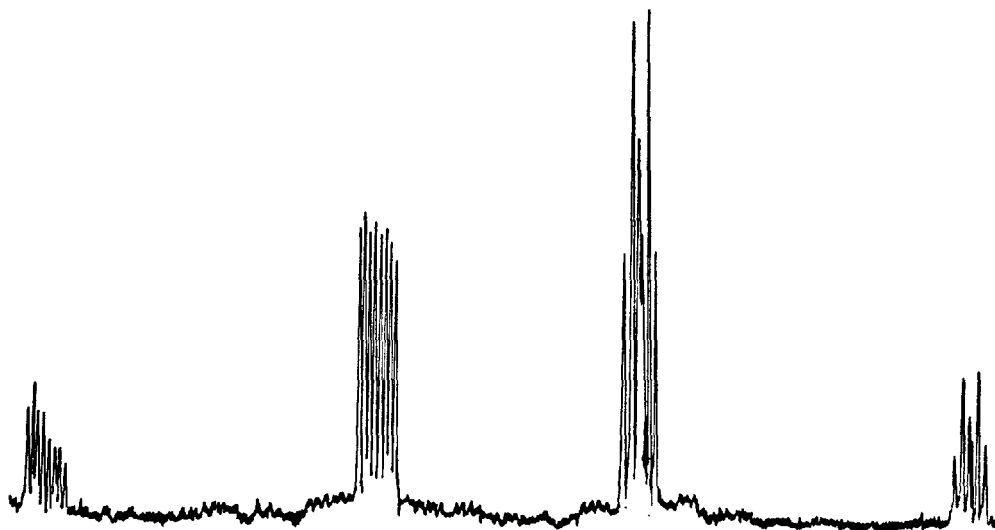


FIGURE 1: CONSTRUCTION DU SYSTEME AB DU PENTACHLORO-1,1,3,5,5 PENTAFLUORO-2,3,4,4, PENTENE-1 (VII)

TABLEAU III : STRUCTURE DU PENTACHLORO-1,1,3,5,5 PENTAFLUORO-1,2,4,4,5
PENTÈNE-2 (VIII)

$ \begin{array}{ccccccc} & \text{F}_1 & & \text{F}_2 & & & \text{Cl} \\ & & & & & & \\ \text{Cl} - & \text{C} - & \text{C} - & \text{C} = & \text{C} - & \text{C} - & \text{F}_4 \\ & & & & & & \\ & \text{Cl} & & \text{F}_2' & & \text{Cl} & \\ & & & & & \text{F}_3 & \\ & & & & & & \text{Cl} \end{array} $				
Noyaux	Non irradiés	Après irradiation de :		δ^* ppm
		1	4	
1	triplet $J_{1,2}=J_{1,2'}=9,4$ dédoublé $J_{1,3}=21,2$ $J_{1,4}=0$		inchangé	73,1
2	doublet $J_{2,1}=J_{2,1'}=9,4$ dédoublé $J_{2,3}=30$ $J_{2,4}=0$	doublet $J_{2,3}=30$	inchangé	105,2
2'	doublet $J_{2,1'}=J_{2,1}=9,4$ dédoublé $J_{2,3'}=31$ $J_{2',4}=0$	doublet $J_{2,3'}=31$	inchangé	105,2
3	doublet $J_{3,1}=21,2$ dédoublé $J_{3,2}=30$ dédoublé $J_{3,2'}=31$ dédoublé $J_{3,4}=11,8$	doublet $J_{3,2}=30$ dédoublé $J_{3,2'}=31$ dédoublé $J_{3,4}=11,8$	doublet $J_{3,2}=30$ dédoublé $J_{3,2'}=31$ dédoublé $J_{3,1}=21,2$	97,1
4	doublet $J_{4,3}=11,8$ $J_{4,2}=0$ $J_{4,2'}=0$ $J_{4,1}=0$	inchangé		61,2

* Les déplacements chimiques sont donnés en ppm (10^{-6}) par rapport à CCl_3F avec $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ comme référence externe, et sont comptés positivement à champ croissant.

++ Les constantes de couplage J_{x-y} sont données en Hz.

DISCUSSION

Ainsi, la concentration en agent fluorant influence particulièrement la réaction de fluoration. Deux autres facteurs jouent également un rôle prépondérant, il s'agit de la température et du solvant dans lequel est effectuée la réaction.

I.- INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA VITESSE DE REACTION

Il faut opérer à une température suffisamment élevée pour obtenir une vitesse de réaction appréciable. Des essais systématiques effectués sur le télomère (I,4) indiquent que la fluoration intervient avec une vitesse lente à partir de 140°C. La température idéale pour cette réaction se situe alors autour de 180°C. Dans ces conditions, au bout de 4 heures, 90 à 95% du produit de départ sont transformés.

La température de réaction est également fonction du degré de polymérisation du télomère. Ainsi, pour le composé (I,2) elle est voisine de 140°C, et pour les produits (I,3) et (I,4), elle est respectivement de 160 et 180°C. Pour les télomères (I, n > 5), la réaction de fluoration se fait à reflux du DMSO.

II.- INFLUENCE DU SOLVANT

D'après la littérature (17,18), dans ce type de réaction, la vitesse de conversion et le rendement de la réaction sont extrêmement faibles en l'absence de solvant. Dans ce cas, la fluoration des télomères (I,n) n'a pas lieu, même à des températures supérieures à 300°C. Cette réaction nécessite l'emploi de solvants polaires dont la constante diélectrique est supérieure à 20. Pour notre part, le solvant donnant les meilleurs résultats est le diméthylsulfoxyde (DMSO).

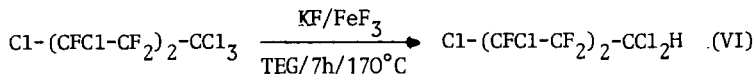
La quantité de DMSO n'est pas importante pourvu que le mélange soit maintenu à l'état fluide et que le contact entre les réactifs soit bien assuré. Pratiquement, on utilise deux à trois fois plus de solvant, en poids, que de fluore de potassium.

Des essais de fluoration ont également été effectués dans le N diméthylformamide (D.M.F.), l'éthylène glycol, les di et triéthylène glycols et le tétraméthylène sulfone (sulfolane).

Lorsqu'on emploie le D.M.F. comme solvant, contrairement aux résultats attendus (17), la réaction de fluoration ne se fait pas. Il semble à priori

que ceci soit dû à deux facteurs agissant probablement dans le même sens. D'une part, la constante diélectrique et le moment dipolaire plus faibles pour le DMF que pour le DMSO (21), et d'autre part, le point d'ébullition relativement bas du DMF qui ne permet pas d'atteindre une température suffisante pour assurer la fluoration.

L'emploi de glycols ne permet également pas la substitution des atomes de chlore, même dans des conditions drastiques (3 heures à 300°C). Aussi, avons nous envisagé l'utilisation d'un cocatalyseur tel que le fluorure ferrique FeF_3 . En effet l'ion Fe^{3+} a la propriété de complexer les groupements trichlorométhyles, diminuant ainsi l'énergie de liaison C-Cl (22). Même dans ces conditions, la fluoration ne se fait pas, mais on constate la substitution d'un atome de chlore du groupement trichlorométhyle terminal par un atome d'hydrogène. Par exemple avec le télomère (I,2) on obtient le composé (VI), identifié précédemment, avec un rendement de 60%.



Enfin, les essais de fluoration dans la tétraméthylène sulfone demandent des conditions plus dures (200-250°C pendant 7 heures) et donnent de moins bons rendements en oléfines perfluorées qu'avec le DMSO.

III.- ETUDE DU MECANISME DE LA REACTION

Ainsi, l'action du fluorure de potassium sur les alcanes (I,n) conduit dans tous les cas à des oléfines, contrairement aux résultats obtenus par PIERCE et coll. (18) et par MAYNARD (23).

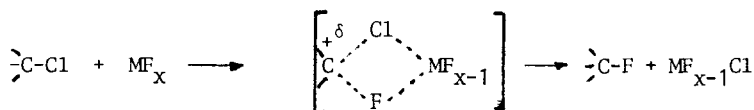
Elle met donc en jeu trois réactions :

- deshalogénéation du composé chlorofluoré saturé
- substitution des atomes de chlore par des atomes de fluor
- isomérisation des oléfines

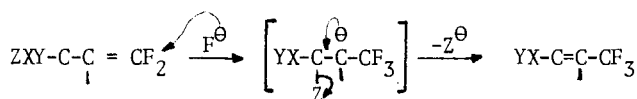
Ces réactions font intervenir des mécanismes déjà connus que nous rappellerons ici brièvement.

1°) Mécanisme de SWARTS (24)

Dans ce mécanisme, l'échange d'halogènes fait intervenir un intermédiaire cyclique à quatre membres entre un carbone sp^3 de la molécule organique et le fluorure métallique :

2°) Mécanisme de MILLER (25, 26)

Ce mécanisme de substitution applicable aux oléfines fait intervenir un état de transition carbanionique et l'oléfine halogénofluorée de départ est susceptible de se fluorer tout en s'isomérisant :



avec X,Y et Z halogènes

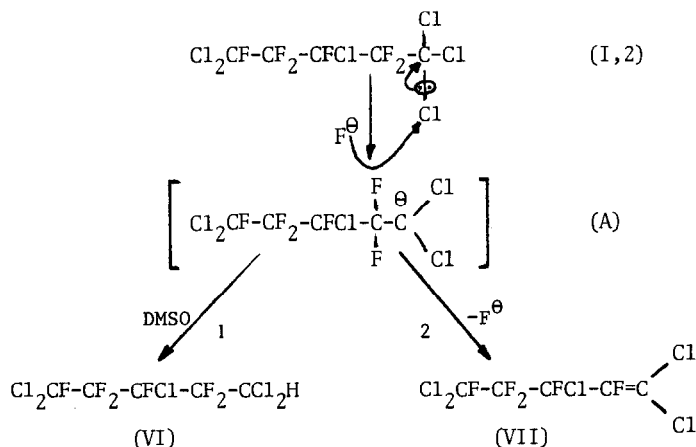
3°) Mécanisme de BURTON et HERKES (27)

Ce mécanisme d'isomérisation fait intervenir un état de transition cyclique entre l'oléfine et le fluorure métallique. Ainsi, pour le phényl-2 heptafluorobutène-1, l'isomérisation en présence d'ions fluorures conduit à la formation prépondérante de l'isomère cis du phényl-2 heptafluorobutène-2 :

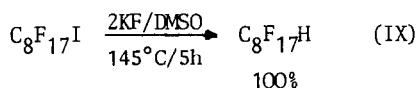


Dans notre cas la première étape de la réaction est une élimination d'un atome de chlore du groupement trichlorométhyle terminal. En effet, les halogènes de ce groupement sont très mobiles du fait de l'interaction stérique. Le carbanion ainsi formé peut se réarranger de deux manières suivant que l'on es en présence d'un défaut ou d'un excès de fluorure de potassium.

Si l'on a un défaut de KF, on observe la formation de produits de type (VI) et (VII) ainsi que nous l'avons vu précédemment :



L'obtention du composé hydrogéné (VI) même en quantité minoritaire peut s'expliquer par l'abstraction d'un proton au solvant par le carbanion (A). Une confirmation de ce type de réaction est donnée lorsqu'on effectue la réaction du fluorure de potassium dans le DMSO sur le iodure de perfluorooctyle :

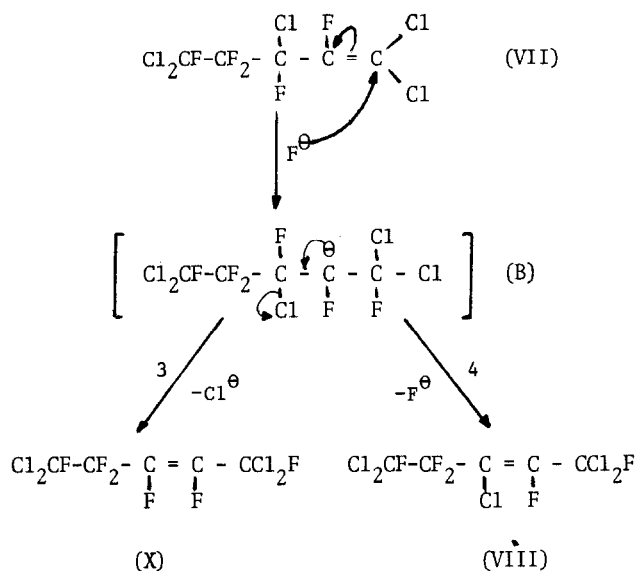


On note dans ce cas l'absence totale d'oléfines perfluorées, ce qui indique que le carbanion difluorométhyle est plus réactif vis-à-vis du DMSO que son homologue chloré (A).

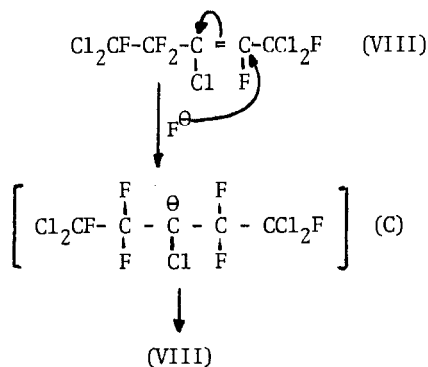
Le produit prépondérant (VII) est obtenu par stabilisation du carbanion chloré (A) avec départ d'un ion fluorure.

Ainsi, la première étape de fluoration des télomères (I,n) est la formation d'une oléfine chlorée terminale quelle que soit la longueur de la chaîne.

Cette oléfine est ensuite susceptible de s'isomériser pour conduire à un alcène-2 selon deux manières :



Les composés (VIII) et (X) proviennent de l'élimination respect des atomes de fluor et de chlore du carbanion (B). Seul, le composé (VIII) a pu être isolé, bien que sa formation soit a priori étonnante. Cependant, si l'on envisage une nouvelle addition d'ion fluorure sur ce composé, le produit qui en découle n peut être que l'oléfine (VIII) comme le montre le schéma suivant :



Par contre, le composé (X) ne peut être isolé car il réagit immédiatement avec les ions fluorures présents dans le milieu pour conduire aux oléfines perfluorées par un mécanisme d'élimination des atomes de chlore du type MILLER ou BURTON.

Cette interprétation permet d'expliquer deux faits expérimentaux toujours observés au cours des réactions de fluoration.

- 1°) la présence d'oléfines perfluorées, même lorsqu'on utilise un défaut d'agent fluorant (voie 3 conduisant aux oléfines perfluorées),
- 2°) la présence d'oléfines monochlorées quelles que soient les conditions de la réaction (voie 4 conduisant aux oléfines possédant un atome de chlore vinylique).

Il semble donc que les atomes de chlore vinyliques ne puissent être substitués par ce type de fluoration. Une confirmation de ce phénomène a été obtenue en renouvelant trois fois l'opération de fluoration sur un mélange d'oléfines provenant du télomère (I,4) et en observant toujours près de 12% d'alcènes monochlorés.

CONCLUSION

Nous avons mis au point la synthèse d'oléfines perfluorées à double liaison substituée, par fluoration de télomères chlorofluorés saturés. L'agent fluorant employé est le fluorure de potassium en présence de diméthylsulfoxyde. Cette étude nous a permis de mettre en évidence l'extraordinaire réactivité du couple KF/DMSO, et de valoriser ainsi des composés jusqu'alors utilisables après transformations chimiques de leurs extrémités.

Nous avons en outre proposé le mécanisme de cette réaction de fluoration qui fait intervenir dans un premier temps une réaction de deshalogénéation, la substitution des atomes de chlore et l'isomérisation des oléfines intervenant au cours d'étapes ultérieures selon un mécanisme décrit par MILLER et précisé par BURTON, en ce qui concerne la configuration des oléfines.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN du ^{19}F ont été enregistrés sur un appareil VARIAN E.M.390 travaillant à 84,67MHz. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport à CCl_3F et sont comptés positivement à champ croissant.

Les spectres RMN du ^1H ont été enregistrés sur un spectrographe VARIAN A.60 ; la référence interne est le TMS.

Les spectrogrammes infrarouges ont été enregistrés sur un spectrophotomètre BECKMANN ACCULAB 6. La position des bandes est donnée en cm^{-1} . Les lettres F,m,f signifient respectivement, intensité forte, moyenne et faible.

La chromatographie en phase vapeur a été réalisée sur un appareil PERKIN-ELMER F.30 avec un détecteur à ionisation de flamme. L'enregistreur est un appareil PERKIN-ELMER RECORDER 56. Les conditions expérimentales sont les suivantes : colonne OV.1 et OV.17 de longueur 1m , diamètre intérieur : 1/8 pouce, phase stationnaire graisse de silicone sur support chromosorb G, gaz vecteur : azote sous pression de 500KN/m^2 et un débit de 30ml/mn , température de l'injection 300°C , température du détecteur : 300°C , température de la colonne : 1mn à 60°C , puis programmation linéaire de 60 à 290°C , vitesse de montée en température : $30^\circ/\text{mn}$

Les spectres de masse ont été obtenus sur un appareil J.M.S.D. 100 Jéol. Le courant d'ionisation et l'énergie d'ionisation sont respectivement égaux à 100A et 70eV . Nous donnons les valeurs m/e des pics et, entre parenthèses, l'abondance relative de chacun des pics par rapport à celui de base.

Nous donnons dans le tableau ci-dessous le point d'ébullition et le temps de rétention en CPV des différents télomères $\text{Cl}-(\text{CFCl}-\text{CF}_2)_n-\text{CCl}_3$ (I,n) isolés par distillation.

(I,n) n =	1	2	3	4	5	6	7
$T_{\text{eb}}/(\text{mmHg})$	85/20	120/20	95/0,02	125/0,01	150/0,01	185/0,01	220/0
Temps rétention en mn	1	3	4,3	5,4	6,2	7	7,7

HEPTACHLORO-1,1,3,5,7,7,7 PERFLUOROHEPTANE {(I),n=3}

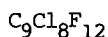
ANALYSE ELEMENTAIRE



Calc. % C 16,71 Cl 49,31 F 33,98
Tr. 16,60 49,17 33,67

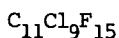
IR dans CS_2

1265m,1190ff,1170ff,1100f,1060f,960f,895f,845f,820m,805f,
740m,715m,680f,645m,600m,550ff,525ff.

OCTACHLORO-1,1,3,5,7,9,9,9 PERFLUORONONANE {(I),n=4}ANALYSE ELEMENTAIRE

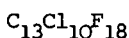
Calc. % C 17,44 Cl 45,77 F 36,79

Tr. 17,22 45,34 36,54

IR dans CS₂1270f, 1190ff, 1120f, 1090m, 1055f, 960f, 890m, 840f, 780f, 765f,
750f, 710f, 640m, 600m, 585m.NONACHLORO-1,1,3,5,7,9,11,11,11 PERFLUOROUNDECANE {(I),n=5}ANALYSE ELEMENTAIRE

Calc. % C 17,92 Cl 43,38 F 38,69

Tr. 17,78 43,42 38,19

IR dans CS₂1260f, bande large entre 1200 et 1100ff, 1085f, 960f, 890m,
835f, 780f, 725m, 630f, 580f.DECACHLORO-1,1,3,5,7,9,11,13,13,13 PERFLUOROTRIDECANE {(I),n=6}ANALYSE ELEMENTAIRE

Calc. % C 18,28 Cl 41,61 F 40,10

Tr. 17,84 41,87 39,46

IR dans CS₂1270f, bande large entre 1250 et 1100ff, 1090f, 970ff, 890f,
840m, 730f, 710f, 640f, 600m.SYNTHESE DE PERFLUOROOLEFINES

Dans un ballon de 250ml surmonté d'un décanteur et d'un réfrigérant ascendant, on place 20g (0,032 mole) de télomère {(I),n=4}, 16,46g (0,284 mole) de fluorure de potassium et 50g (0,641 mole) de diméthylsulfoxyde. On agite le mélange réactionnel et on chauffe rapidement jusqu'à 180°C. Un produit incolore commence à distiller au bout de 15mn. Après 2h30mn de réaction on recueille 13,44g de ce produit dans le décanteur. Les analyses de ce produit montre qu'il contient 48% de perfluorononène 4, 24% de perfluorononène 3, 8% de per-

fluorononène 2, 12% de monochloroperfluorononène et 2% de dichloroperfluorononène.
Les oléfines perfluorées sont séparées par distillation.

PERFLUOROHEPTENE 2 et 3 (II)

$$T_{\text{éb}}/760 = 81^{\circ}\text{C}$$

ANALYSE ELEMENTAIRE

C_7F_{14}

Calc.% C 24,0 F 76,0

Tr. 23,91 75,80

IR dans CS_2

1680f, 1335m, 1310m, 1280m, 1230ff, 1215ff, 1190f, 1145m,
1110m, 1050f.

RMN du ^{19}F

a) Perfluoroheptène 2 (II-1)

Signaux à 83,7ppm (3F) ; à 129,7ppm (2F) ; à 127,7ppm (2F)
à 121,5ppm (2F) ; à 161,7ppm (2F) et à 72,5 (3F).

b) Perfluoroheptène 3 (II-2)

Signaux à 122,1ppm (2F) ; à 131,7ppm (2F) ; à 83,7ppm (3F)
à 124,9ppm (2F) ; à 87,5ppm (3F) ; à 159,3ppm (2F).

La structure fine des composés (II-1) et (II-2) a déjà été
décrite dans un précédent mémoire (20).

PERFLUORONONENE 2,3 et 4 (III)

$$T_{\text{éb}}/760 = 123^{\circ}\text{C}$$

ANALYSE ELEMENTAIRE

C_9F_{18}

Calc.% C 24,0 F 76,0

Tr. 23,26 75,40

IR dans CS_2

1690f, 1265m, 1240ff, 1230f, 1200f, 1155m.

RMN du ^{19}F a) Perfluorononène 3 [III-2]

Signaux à 121,2ppm (2F) ; à 125,4ppm (2F) ; à 126,2ppm (2F)
à 129,1ppm (2F) ; à 85ppm (3F) ; à 124,4ppm (2F) ; à
88,8ppm (3F) ; à 157,4ppm (2F) .

b) Perfluorononène 4 [III-3]

Signaux à 121,2ppm (2F) ; à 127,1ppm (2F) ; à 129,1ppm (2F)
à 85,0ppm (3F) ; à 122,1ppm (2F) ; à 131,1ppm (2F) ;
à 88,8ppm (3F) ; à 156,5ppm (2F) .

MELANGE DE PERFLUOROHEPTENE ET DE PERFLUORONONENE DANS LES PROPORTIONS 40/60MASSE

450(2,8 ; C_9F_{18}) ; 431(13,3 ; C_9F_{17}) ; 381(5,3 ; C_8F_{15}) ;
350(6,7 ; C_7F_{14}) ; 331(40 ; C_7F_{13}) ; 281(81,6 ; C_6F_{11}) ;
243(15 ; C_6F_9) ; 231(95 ; C_5F_9) ; 219(6,7 ; C_4F_9) ;
212(10 ; C_5F_8) ; 193(29,1 ; C_5F_7) ; 181(97 ; C_4F_7) ;
169(45 ; C_3F_7) ; 162(31,6 ; C_4F_6) ; 155(8,3 ; C_5F_5) ;
143(33,3 ; C_4F_5) ; 131(95 ; C_3F_5) ; 124(11,6 ; C_4F_4) ;
119(100 ; C_2F_5) ; 100(25 ; C_2F_4) ; 93(63,3 ; C_3F_3) ;
69(98 ; CF_3) .

MELANGE DE PERFLUOROTRIDECANE, PERFLUOROPENTADÉCANE et de PERFLUOROHEPTADÉCANEMASSE

831(13,1 ; $\text{C}_{17}\text{F}_{33}$) ; 781(6,2 ; $\text{C}_{16}\text{F}_{31}$) ; 731(19,1 ; $\text{C}_{15}\text{F}_{29}$) ;
681(11 ; $\text{C}_{14}\text{F}_{27}$) ; 631(21,8 ; $\text{C}_{13}\text{F}_{25}$) ; 581(28,1 ; $\text{C}_{12}\text{F}_{23}$) ;
531(35 ; $\text{C}_{11}\text{F}_{21}$) ; 481(37,5 ; $\text{C}_{10}\text{F}_{19}$) ; 431(40,6 ; C_9F_{17}) ;
381(41 ; C_8F_{15}) ; 331(45,3 ; C_7F_{13}) ; 281(46,9 ; C_6F_{11}) ;
243(44,3 ; C_6F_9) ; 231(29,7 ; C_5F_9) ; 212(10 ; C_5F_8) ;
193(25,3 ; C_5F_7) ; 181(46,5 ; C_4F_7) ; 169(48,4 ; C_3F_7) ;
162(56,2 ; C_4F_6) ; 155(7,8 ; C_5F_5) ; 143(15,6 ; C_4F_5) ;
131(51,5 ; C_3F_5) ; 124(6 ; C_4F_4) ; 119(57,8 ; C_2F_5) ;
100(37,5 ; C_2F_4) ; 93(17,2 ; C_3F_3) ; 69(100 ; CF_3) .

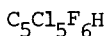
(V) TETRACHLORO-1,1,3,3 DIFLUORO-2,3 PROPENE 1ANALYSE ELEMENTAIRE

Calc. % C 16,66 F 17,59 Cl 65,74

Tr. 16,42 17,04 65,92

IR dans CCl_4

1635m, 1420f, 1270f, 1170m, 1120ff, 1090m, 1010f, 960ff, 820-730f, 700f, 590m.

(VI) PENTACHLORO-1,1,3,5,5 HEXAFLUORO-2,2,3,4,4,5 HYDROGENO-1 PENTANEANALYSE ELEMENTAIRE

Calc. % C 17,02 F 32,34 Cl 50,35 H 0,28

Tr. 16,84 32,81 49,90 0,38

La RMN de ce composé a été décrite dans un précédent mémoire (22).

(VII) PENTACHLORO-1,1,3,5,5 PENTAFLUORO-2,3,4,4,5 PENTENE-1ANALYSE ELEMENTAIRE

Calc. % C 18,07 F 28,61 Cl 53,31

Tr. 17,92 28,47 53,24

La RMN de ce composé est décrite dans la partie théorique.

IR dans CCl_4

1640m, 1430f, 1340m, 1270f, 1220f, 1180ff, 1140ff, 1085ff, 1030m, 970ff, 890ff, 710f, 640m, 560f.

(VIII) PENTACHLORO-1,1,3,5,5 PENTAFLUORO-1,2,4,4,5 PENTENE-2-CISANALYSE ELEMENTAIRE

Calc. % C 18,07 F 28,61 Cl 53,31

Tr. 18,02 28,72 51,90

IR dans $CHCl_3$

2990f, 1640f, 1400f, 1290m, 1170f, 1130f, 1085f, 1020m, 970f, 890f, 820f.

(IX) 1-HYDROGENOPERFLUOROCTANEANALYSE ELEMENTAIRE

Calc. % C 22,85 F 76,90 H 0,24
 Tr. 22,53 76,10 0,41.

RMN ^{19}F

triplet détriplé (intégration 3F, $\delta = 83\text{ppm}$, $J = 10,8\text{Hz}$,
 $J = 1,5\text{Hz}$) ; multiplet (intégration 4F, $\delta = 123\text{ppm}$) ; mul-
 triplet (intégration 2F, $\delta = 123,3\text{ppm}$) ; multiplet (inté-
 gration 2F, $\delta = 124,5\text{ppm}$) ; multiplet (intégration 2F,
 $\delta = 131\text{ppm}$) ; multiplet (intégration 2F, $\delta = 138,5-139,2\text{ppm}$).

RMN du 1H

triplet ($J = 5\text{Hz}$) ; détriplé ($J = 51\text{Hz}$) centré à 6ppm .

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R.N.GRIFFIN et M.I.BRO, J.Org.Chem., 25, (1960), 1068.
- 2 T.S.REID, G.H.SMITH et W.H.PEARLSON, U.S.Pat (1956) 2,746,997. Chem.Abstr. 51, (1957), 1260i.
- 3 L.O.MOORE, J.Org.Chem., 35, (1970), 3201.
- 4 T.J.BRICE, J.D.LAZERTE, L.J.HALS et W.H.PEARLSON, J.Amer.Chem.Soc., 75, (1953), 2698.
- 5 J.D.LAZERTE, L.J.HALS, T.S.REID et G.H.SMITH, J.Amer.Chem.Soc., 75, (1953), 4525.
- 6 R.N.HASZELDINE et J.E.OSBORN, J.Chem.Soc., (1956), 61.
- 7 R.N.HASZELDINE, J.Chem.Soc., (1952), 4259.
- 8 R.N.HASZELDINE, J.Chem.Soc., (1954), 1273.
- 9 J.A.BEEL, H.C.CLARK et D.WHYMAN, J.Chem.Soc., (1962), 4423.
- 10 E.S.LO, J.Org.Chem., 36, (1971), 364.
- 11 A.BATTAIS, B.BOUTEVIN et P.MOREAU, J.Fluorine Chem., 12, (6), (1978), 481.
- 12 H.BLANCOU, P.MOREAU et A.COMMEYRAS, Tetrahedron, 33, (1977), 2061.
- 13 H.C.FIELDING, W.R.DEEM, L.E.HOUGHTON et J.HUTCHINSON, Ger.Offen, (1973), 2215385.
- 14 W.J.BREHM, K.G.BREMMER, H.S.ELEUTERIO et R.W.MESCHKE, U.S.Pat., (1959), 2918501 ; Chem Abstr., 54, 20875, (1960).
- 15 R.D.DRESDNER, F.N.TIUMAC et J.A.YOUNG, J.Org.Chem., 30, (1965), 3524.
- 16 W.BRUNSKILL, W.T.FLOWERS, R.GREGORY et R.N.HASZELDINE, Chem.Comm, (1970), 1444.
- 17 G.W.HOLBROOK et O.R.PIERCE, U.S.Pat. (1962), 196,512 Fr.Pat, (1963), 1,357,391.
- 18 O.R.PIERCE et G.A.GRINDAHL, U.S.Pat. (1962), 196,513 Fr.Pat, (1963), 1,357,392.
- 19 B.BOUTEVIN et Y.PIETRASANTA, Europ.Polym.J., 12, (1976), 219.
- 20 A.BATTAIS, B.BOUTEVIN et P.MOREAU, J.Fluorine.Chem (soumis à publication).

- 21.- A.J.PARKER,Chem.Revs,69(1), (1969),1.
- 22.- B.BOUTEVIN,M.DOHEIM,Y.PIETRASANTA et G.RIGAL,J.Fluorine.Chem,
(soumis à publication)
- 23.- J.T.MAYNARD,J.Org.Chem,28, (1963),112.
- 24.- F.SWARTS,Bull.Acad.Roy.Belg,5, (1921),7438.
- 25.- W.T.MILLER Jr,J.H.FRIED et H.GOLDWHITE,J.Amer.Chem.Soc.,82, (1960),3091.
- 26.- J.A.YOUNG,Fluorine.Chem.Rev.,1, (1967),359.
- 27.- D.J.BURTON et F.E.HERKES,J.Org.Chem.,33, (1968),1854.