

Received: April 8, 1980

SYNTHÈSES DE DIOLS FLUORÉS A PARTIR DE DÉRIVÉS DES TÉLOMÈRES
DU CHLOROTRIFLUOROÉTHYLÈNE ET DU TÉTRACHLORURE DE CARBONE

Alain BATAIS, Bernard BOUTEVIN, Jean-Pierre HUGON et Yves PIETRASANTA

Laboratoire de Chimie Appliquée

Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier

8, rue Ecole Normale - 34075 MONTPELLIER Cédex (France)

SUMMARY

Synthesis of fluorinated diols using telomers as starting compounds was studied. Thus chemical transformation of difunctional telomers

$\text{RO}_2\text{C}-\text{CF}_2-(\text{CFCl}-\text{CF}_2)_n-\text{CO}_2\text{R}$ (I,n) ($n = 1,2$; $\text{R} = \text{H}$ or $-\text{CH}_3$) leads to the following series of diols :

(II,n) $\text{HOCH}_2-\text{CF}_2-(\text{CFX}-\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{OH}$ ($n = 1,2$; $\text{X} = \text{H}$ or Cl)

(III,n) et (IV,n) $\text{R}-\text{CO}-\text{CF}_2-(\text{CFCl}-\text{CF}_2)_n-\text{CO}-\text{R}$ ($n = 1,2$; $\text{R} = -\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$

Addition of 1,1,1,3,3,3 hexachloro 2,2 difluoro propane by redox catalysis on functionalized alkenes of general formula $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{G}$ ($\text{G} = -\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$, $-\text{CO}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CO}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$) leads to the corresponding difunctional products $\text{G}-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{CF}_2-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{G}$ (V). Kinetic study shows that the reaction proceeds in two steps : formation of the monoadduct which then reacts with the monomer to give the difunctional compound.

Reduction (when $\text{G} = -\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$, $-\text{CO}_2\text{CH}_3$) or hydrolysis (when $\text{G} = -\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$) of compounds (V) leads to the two following diols :

$\text{HOCH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{CF}_2-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{OH}$

$\text{HOCH}_2-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{CF}_2-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$

RESUME

La synthèse de diols fluorés à partir de télomères a été étudiée. Ainsi, la transformation chimique des télomères difonctionnels

$\text{RO}_2\text{C}-\text{CF}_2-(\text{CFCl}-\text{CF}_2)_n-\text{CO}_2\text{R}$ (I,n) ($n = 1,2$; $\text{R} = \text{H}$ ou $-\text{CH}_3$) a permis de préparer la série de diols suivants :

(II,n) $\text{HOCH}_2-\text{CF}_2-(\text{CFX}-\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{OH}$ ($n = 1,2$; $\text{X} = \text{H}$ ou Cl)

(III,n) et (IV,n) $\text{R}-\text{CO}-\text{CF}_2-(\text{CFCl}-\text{CF}_2)_n-\text{CO}-\text{R}$ ($n = 1,2$; $\text{R} = -\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$)

L'addition de l'hexachloro 1,1,1,3,3,3 difluoro 2,2 propane par catalyse rédox sur des alcènes fonctionnalisés du type $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{G}$ ($\text{G} = -\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$, $-\text{CO}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$) conduit aux composés difonctionnels $\text{G}-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{CF}_2-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{G}$ (V) correspondants. Une étude cinétique montre que la réaction procède en deux temps : formation du produit de monoaddition qui réagit ensuite sur le monomère pour donner le composé difonctionnel attendu.

La réduction (quand $\text{G} = -\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$, $-\text{CO}_2\text{CH}_3$) ou l'hydrolyse (quand $\text{G} = -\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$) des composés (V) conduit aux deux diols suivants :

$\text{HOCH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{CF}_2-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{OH}$

$\text{HOCH}_2-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{CF}_2-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$

INTRODUCTION

Les diols fluorés sont des composés très utilisés pour la synthèse de polycondensats dont les applications sont variées : adhésifs à basse température, liants pour propergols solides ...

Leur synthèse a fait l'objet de nombreux travaux. Ils ont été préparés essentiellement par :

- réaction de composés organométalliques avec des esters (1),
- réduction catalytique de β -dicétones (2),
- condensation de type aldolique (3),
- hydrolyse d'haloalcane (4),
- fluoration de diols halogénés (5) et par hydrolyse d'époxydes fluorés (6,7).

Cependant, la majorité des travaux réalisés porte sur la réduction de diacides fluorés ou des dichlorures correspondants au moyen de l'aluminohydrure de lithium (8 à 12).

Nous nous intéressons ici à la préparation de diols chlorofluorés par les méthodes classiques d'une part, et à partir de la télomérisation par catalyse rédox de composés fonctionnels, d'autre part.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

I SYNTHÈSE DE DIOLS FLUORÉS À PARTIR DE COMPOSÉS DIFONCTIONNELS

1° par réduction de diacides. Au cours de précédents travaux (13) nous avons réalisé la synthèse de produits difonctionnels de formule générale : $\text{RO}_2\text{C}-\text{CF}_2-(\text{CFCl}-\text{CF}_2)_n-\text{CO}_2\text{R}$ {(I,n) ; (n=1,2 ; R=H ou $-\text{CH}_3$)}. Par réaction de AlLiH_4 sur les télomères {(I,n) ; R=H} nous avons préparé la série de diols : $\text{HOCH}_2-\text{CF}_2-(\text{CFX}-\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{OH}$ {(II,n) ; X=Cl ou H}.

Nous avons montré que les structures des diols obtenus dépendent essentiellement de la température de réaction :

- à la température ambiante (13) nous avons obtenu les diols chlorofluorés {(II,n) ; X=Cl} alors qu'à partir de 40°C (14) la réaction conduit uniquement aux diols hydrogénéfluorés {(II,n) ; X=H}. Ces derniers sont cristallisés, alors que leurs homologues chlorés sont des liquides de viscosité croissante avec n. Ils présentent en outre un intérêt du point de vue spectrographie R.M.N. En effet, par exemple, le spectre du pentafluoro 2,2,3,4,4 pentane diol 1,5 {(II,1) ; X=H} se présente sous forme d'un système complexe à 10 spins hétéronucléaires. En R.M.N. du proton le système de type A_4Y est représenté sur la figure 1. La partie Y est détaillée dans la figure 2. Du fait de la présence du carbone pseudo asymétrique central, les atomes de fluor des groupements difluorométhylènes situés en α ne sont pas équivalents. Les constantes de couplage H_Y-F_C et H_Y-F_D sont donc différentes et valent respectivement 13,5 et 10Hz. Le signal de H_Y est donc un doublet détriplé détriplé déquintuplé.

En R.M.N. du ^{19}F (figure 3) le système est de type C_2D_2X découplé par les protons A et Y. Ce système est très complexe car la partie CD comporte 48 bandes théoriques et la partie X 24 bandes. La largeur du signal du noyau X ne permet pas d'effectuer l'irradiation de ce noyau et par suite de résoudre complètement le système. Nous trouvons cependant la valeur classique $J_{C-D} = 270\text{Hz}$ pour le couplage C-D d'un système C-D-X dans ce type de télomère (15).

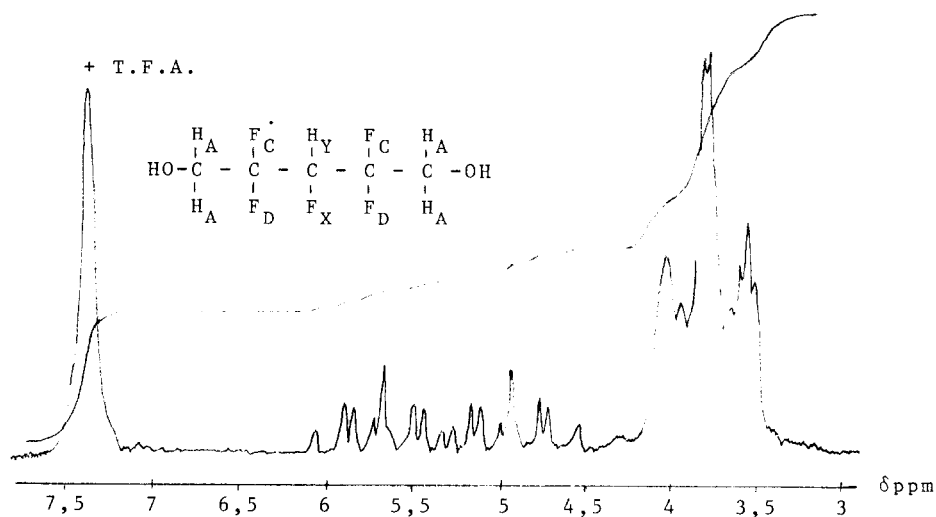


Fig.1. Spectre RMN du ^1H du pentafluoro 2,2,3,4,4 pentane diol 1,5

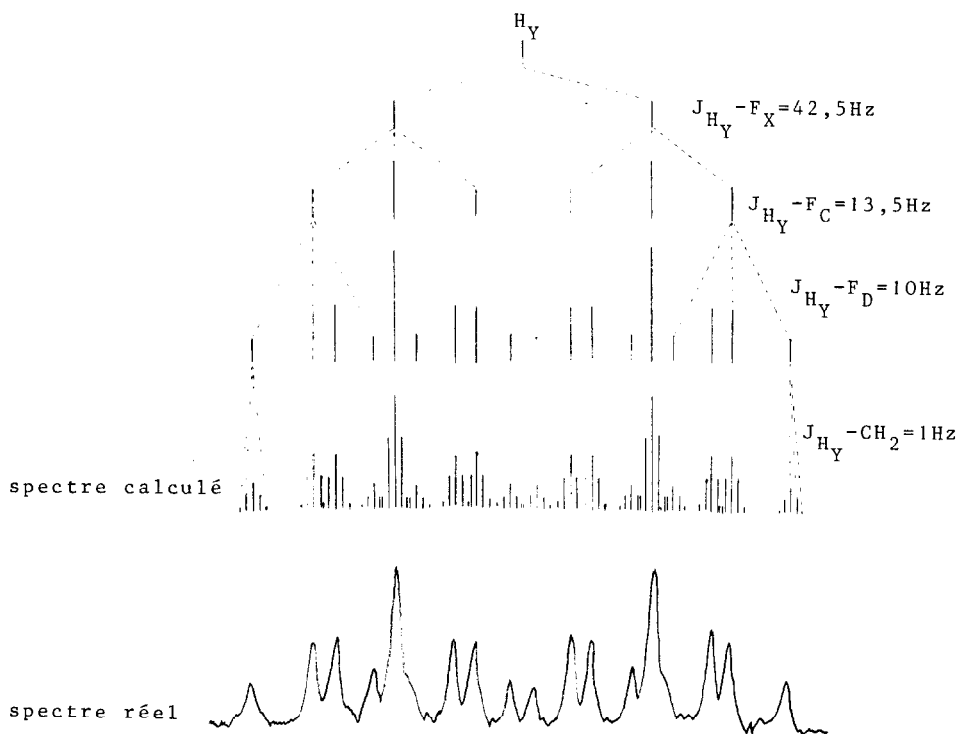


Fig. 2. RMN du ^1H du pentafluoro 2,2,3,4,4 pentane diol 1,5
Étalement de la partie Y.

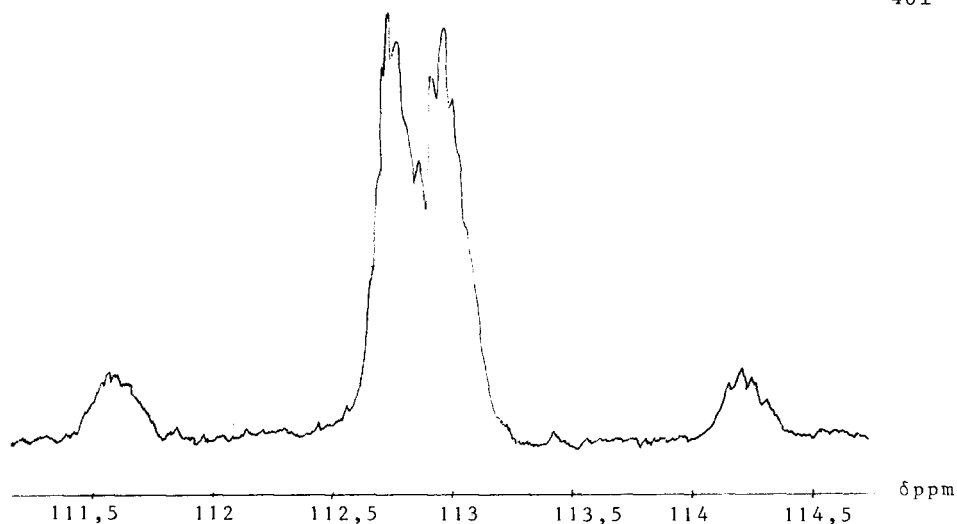


Fig. 3a. Spectre R.M.N. du ^{19}F du pentafluoro 2,2,3,4,4 pentane diol 1,5 : a) Etalement de la partie C.D.

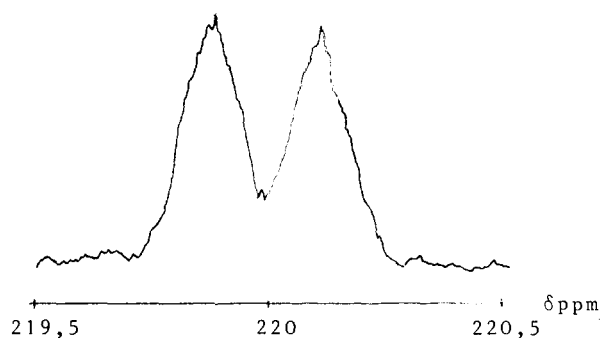
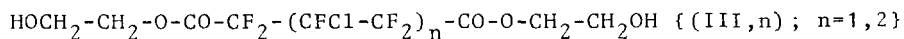


Fig. 3b. Spectre R.M.N. du ^{19}F du pentafluoro 2,2,3,4,4 pentane diol 1,5 : b) Etalement de la partie X.

2° par estérification de diacides. Par réaction de l'éthylène glycol sur les diacides (I,n) nous avons pu préparer avec des rendements voisins de 75% la série de diols :

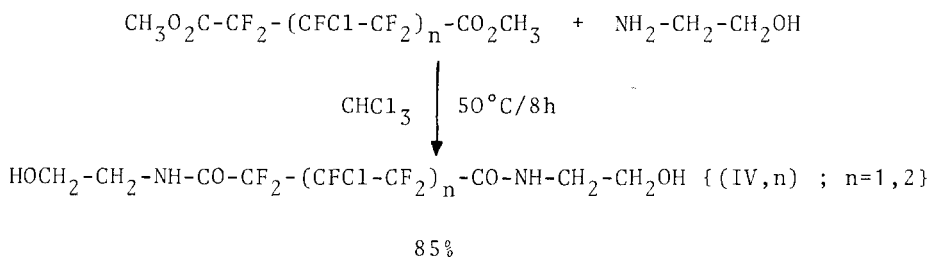


L'avancement de la réaction est contrôlée par la mesure de la quantité d'eau formée et par chromatographie en phase vapeur (C.P.V.).

L'infrarouge et la R.M.N. du proton confirme la structure des diols obtenus. En infrarouge on observe les bandes de vibrations des hydroxyles et des carbonyles situées respectivement à $3600\text{--}3100\text{cm}^{-1}$ et à 1780cm^{-1} . En R.M.N. on observe un système A_2B_2 centré à 4,2ppm et un singulet dû aux protons hydroxyles qui se déplace par dilution.

Nous avons également essayé de synthétiser les diols (III,n) par transestérification des diesters (I,n). Cependant, cette réaction effectuée en présence des catalyseurs classiques de transestérification (Sb_2O_3 /litharge, ou $\text{Ti}(\text{OBu})_4$) ne permet pas d'obtenir les diols désirés. La faible réactivité des esters (I,n) est vraisemblablement due à la présence des atomes d'halogènes situés en α de la fonction carbonyle (16).

3° par amidification de diesters. La synthèse d'alcools (17) et de diols halogénés (16) par réaction de l'éthanol amine sur des esters est connue. Nous avons étudié cette réaction sur les diesters méthyliques $\{(I,n) ; n=1,2\}$:



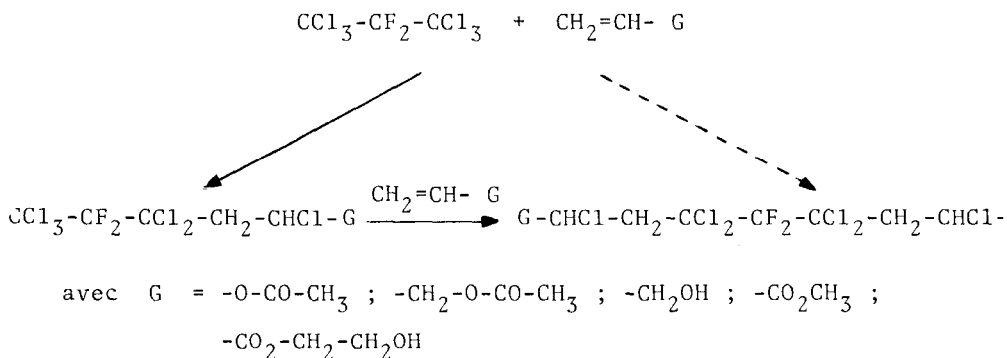
En l'absence de solvant la réaction, très exothermique, conduit à des produits de décomposition. Par contre, dans le chloroforme on peut contrôler la température et l'on obtient facilement les diols désirés. La fin de la réaction est déterminée en R.M.N. par la disparition des signaux correspondants aux groupements méthyliques des diesters de départ qui résonnent à 3,8ppm.

Une confirmation de la structure de ces diols est donnée en spectrographie I.R. qui montre la présence de fonctions hydroxyles et carbonyles de type amide à 1690cm^{-1} . Cette dernière adsorption subit un effet bathochrome de l'ordre de 80cm^{-1} par rapport à la fonction carbonyle de l'ester de départ.

II. SYNTHESE DE DIOLS FLUORES PAR CATALYSE REDOX

Cette méthode consiste à utiliser des télogènes fluorés avec des monomères comportant une fonction alcool ou un groupement susceptible d'être transformé en alcool. Ainsi JAEGER (18) a pu préparer des monoalcools de formule $F-(CF_2)_x-CH_2-CH(OH)-CH_2OH$ par télomérisation de iodures de perfluoroalkyle avec l'alcool allylique. Plus récemment, BOUTEVIN et coll. (19) ont mis en évidence la réactivité d'agents télogènes possédant une extrémité du type $-CF_2-CCl_3$ sur des monomères tels que l'acétate de vinyle ou l'acétate d'allyle permettant d'obtenir ensuite les alcools par transformation chimique des monoacétates.

Nous avons utilisé cette méthode pour préparer des diols fluorés par addition de l'hexachloro 1,1,1,3,3,3 difluoro 2,2 propane (13) successivement sur l'acétate de vinyle, l'acétate d'allyle, l'alcool allylique, l'acrylate de méthyle et l'acrylate de 2 hydroxyéthyle :



Le système catalytique employé est de type rédox (20). Il contient en solution $2 \cdot 10^{-2}$ molaire dans l'acétonitrile ou le propionitrile un mélange équimolaire de trichlorure ferrique et de benzoïne ou le chlorure cuivrique. Les réactions sont effectuées à la pression atmosphérique dans l'acétonitrile à l'ébullition ($80^\circ C$) ou à reflux du propionitrile ($95^\circ C$), ou bien sous pression dans des tubes de CARIUS scellés à une température voisine de $125^\circ C$. Les résultats que nous avons obtenus sont donnés dans les tableaux I et II.

TABLEAU I .

TELOMERISATION de l'HEXACHLORO 1,1,1,3,3,3 DIFLUORO 2,2 PROPANE AVEC L'ACETATE d'ALLYLE

Système catalytique	Temps de réaction (jours)	Température °C	r (a)	Produits obtenus	Rendement %	Expérience N°
CuCl ₂	2	95	2,5	(V)	38	1
CuCl ₂	6	95	2,5	(V) (VI)	56 11	2
CuCl ₂	13	95	2,5	(V) (VI)	13 66	3
CuCl ₂	0,8	125	2,5	(V) (VI)	48 32	4
FeCl ₃ /Benzoïne	6	80	2,5	(V)	52	5
FeCl ₃ /Benzoïne	0,75	125	2,5	(V) (VI)	52 27	6
CuCl ₂	12	95	1,2	(V) (VI)	63 17	7
CuCl ₂ ^(b)	0,8	125	1,2	(VI)	64	8

a) r = rapport molaire : (monomère)/(télomère)

b) dans cette expérience le télomère utilisé est le monoacétate (V).

(V) : $\text{CCl}_3\text{-CF}_2\text{-CCl}_2\text{-CH}_2\text{-CHCl-CH}_2\text{-O-CO-CH}_3$ (VI) : $\text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_2\text{-CHCl-CH}_2\text{-CCl}_2\text{-CF}_2\text{-CCl}_2\text{-CH}_2\text{-CHCl-CH}_2\text{-O-COCH}_3$

TABLEAU II .

TELOMERISATION de l'HEXACHLORO 1,1,1,3,3,3 DIFLUORO 2,2 PROPANE avec DIVERS MONOMERES*

Monomère	Temps de réaction	Température °C	r (a)	Produits Obtenus	Rendement %
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	16h	80	1,2	$\text{CCl}_3-\text{CF}_2-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	(VII) 10
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	16h	80	2,5	$\text{CCl}_3-\text{CF}_2-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$ $\text{CH}_3\text{CO}-\text{O}-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{CF}_2-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{O}-\text{COCH}_3$	(VII) 30 (VIII) 5
$\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_3$	16h	125	2,5	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CO}-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{CF}_2-\text{CCl}_3$ $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CO}-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{CF}_2-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{COOCH}_3$	(IX) 80 (X) 6
$\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	5 jours	80	2,5	$\text{CCl}_3-\text{CF}_2-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CO}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	(XI) 40
$\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	16h	110	2,5	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ O	(XII) 80
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$	16h	125	2,5	$\text{CCl}_3-\text{CF}_2-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{HOCH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-\text{CF}_2-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{OH}$	(XIII) 30 (XIV) 10

(a) r = rapport molaire (monomère)/(télogène)

* Dans tous les cas le système catalytique utilisé est le chlorure cuivrique CuCl_2

DISCUSSION

L'examen des résultats exposés dans les tableaux I et II conduit à faire les remarques suivantes :

- on trouve, dans la plupart des cas, le composé résultant de l'addition sur une seule extrémité du télogène,
- seuls, l'acrylate de 2 hydroxyéthyle et l'alcool allylique conduisent directement en totalité ou partiellement aux diols désirés,
- l'orientation de l'addition dépend essentiellement de la température et, dans une moindre mesure, du rapport molaire $r = \{\text{monomère}\}/\{\text{télogène}\}$,
- pour les monomères allyliques on sait (19) que le catalyseur rédox n'a pas d'influence sur le \overline{DP}_n des télomères obtenus car la propagation est rapidement interrompue par transfert des radicaux au chlorure métallique compte tenu des constantes de transfert très élevées (21).

1° Influence du rapport molaire r sur l'orientation de la réaction

Les résultats montrent qu'il est nécessaire d'opérer avec des rapports supérieurs à 2 pour obtenir les composés difonctionnels en quantité appréciable. Nous avons représenté sur la figure 4 l'évolution de l'addition de l'acétate d'allyle sur $\text{CCl}_3\text{-CF}_2\text{-CCl}_3$ pour $r = 2,5$. On constate que la vitesse de formation du monoacétate (V) est beaucoup plus grande que celle du diacétate (VI). L'agent télogène ne réagit donc dans un premier temps que par une seule de ses extrémités trichlorométhyles jusqu'à un taux de transformation de 70%. Le composé (V) ainsi obtenu disparaît ensuite au profit du diacétate (VI). Ceci est confirmé par le fait que lorsqu'on emploie un rapport $r = 1,2$, c'est-à-dire lorsqu'on a un défaut de monomère la réaction s'arrête au monoadduct faute de télogène (figure 5). Par contre, si l'on remet en réaction le monoacétate (V) avec l'acétate d'allyle (expérience n° 8), on obtient rapidement le diacétate (VI). On constate que le monoacétate (V) est donc moins bon agent télogène que l'hexachloro 1,1,1,3,3,3 difluoro 2,2 propane, certainement à cause de la diminution de l'effet attracteur, sur le groupement trichlorométhyle. Cette remarque s'applique également aux autres monomères que nous avons utilisés.

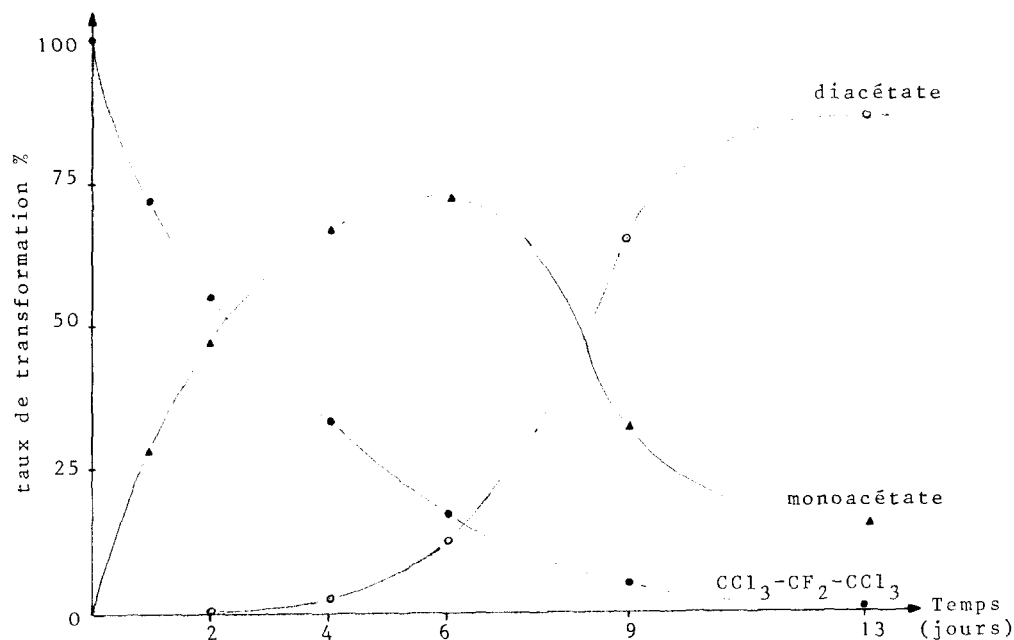


Fig. 4. Télomérisation de l'acétate d'allyle avec l'hexachloro 1,1,1,3,3,3 difluoro 2,2 propane : $r=2,5$; $\theta=95^\circ\text{C}$

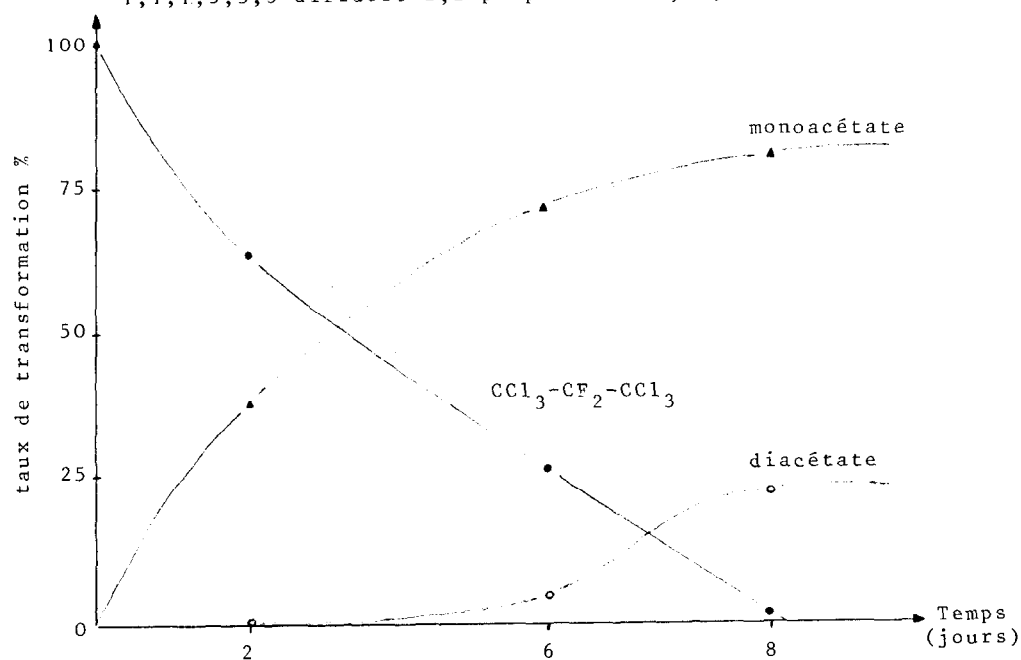


Fig. 5. Télomérisation de l'acétate d'allyle avec l'hexachloro 1,1,1,3,3,3 difluoro 2,2 propane : $r=1,2$; $\theta=95^\circ\text{C}$

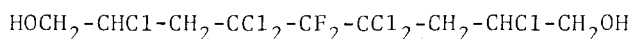
2° Influence de la température sur l'orientation de la réaction

La température a une influence déterminante sur le résultat des réactions. En effet, la température minimum permettant d'obtenir les composés de diaddition se situe au-dessus de 90°C. Dans tous les cas, au-dessous de cette température, nous n'obtenons que les composés monofonctionnels. Le seuil d'amorçage de la réaction avec un télogène du type $\text{CCl}_3\text{-CF}_2\text{-CCl}_2\text{-CH}_2\text{-CHCl-}$ G est donc supérieur à celui de la réaction avec l'hexachloro 1,1,1,3,3,3 difluoro 2,2 propane.

Une augmentation de la température permet d'accélérer de façon notable la réaction. Cependant, dans la plupart des cas, on est limité par la dégradation des produits formés. Ceci est particulièrement le cas de l'acétate de vinyle où au-dessus de 90°C on assiste à une décomposition très rapide notamment par deshydrohalogénéation.

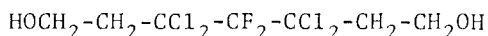
3° Transformations chimiques des télomères difonctionnels

Nous avons essentiellement utilisé deux méthodes (19) : la réduction des fonctions acétate par AlLiH_4 et l'hydrolyse acide en milieu méthanolique. Ces réactions effectuées sur le diacétate d'allyle (VI) conduisent au diol (XIV) :

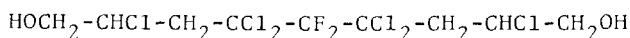


Les diols obtenus ont une structure identique à ceux préparés par addition de $\text{CCl}_3\text{-CF}_2\text{-CCl}_3$ sur l'alcool allylique mais, tandis que le rendement de cette réaction est de 10% (22), celui de la synthèse des diols (XIV) à partir de l'acétate d'allyle est voisin de 35%.

La réaction de NaBH_4 ou l'hydrolyse acide sur les télomères de l'acétate de vinyle conduisant respectivement à des alcools α - β insaturés et à des dicétals (19), nous avons également utilisé AlLiH_4 qui réagit sur les diacétates (VIII) dans les mêmes conditions que précédemment et conduit quantitativement au diol (XV) :



La réaction dans les mêmes conditions de l'aluminohydruure de lithium sur le diester (X) conduit au diol (XIV) :



PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de R.M.N. du ^{19}F ont été enregistrés sur un appareil VARIAN EM 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 de R.M.N. du ^1H ont été enregistrés sur un spectrographe A 60 ; la référence interne est le T.M.S.

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 et 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 flammes. Les conditions expérimentales sont les suivantes : colonne OV 1, phase stationnaire : graisse de silicone, gaz vecteur - azote, débit 30ml/s, températures d'injection 300°C, du détecteur 300°C, de la colonne : programmation linéaire de 60°C à 290°C (30°C/mn).

Les analyses ont été effectuées au Service Central de Microanalyse du C.N.R.S., division de Montpellier - E.N.S.C.M.

Les points de fusion non corrigés ont été déterminés en capillaire à l'aide de l'appareil du Dr. TOTTOLI.

Les réactions effectuées en pression le sont dans des tubes de CARIUS en verre pyrex ($\varnothing = 23\text{mm}$, $L = 26\text{mm}$). Ils sont placés dans un autoclave PROLABO à agitation par balancement et régulation de température.

Chloro 3 pentafluoro 2,2,3,4,4 pentane dioate 1,5 de bis hydroxy 2' éthyle (III-1)

Analyse $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Cl F}_5\text{O}_6$

Calc. % C 31,35 H 2,90 Cl 10,30 F 27,57

Tr. 30,98 2,93 10,62 27,24

IR dans CHCl_3 : 3600(m), 3550-3100 (bande large), 2940(m), 2880(f), 1780(FF), 1670(m), 1450(f), 1380(m), 1310(F), 1240(F), 1180(FF), 1140(F), 1080(m), 970(f), 945(f), 880(f), 830(f).

RMN du ^1H dans CDCl_3 : système A_2B_2 (4H) centré à 4,16ppm
singulet (1H) à 3,8ppm qui se déplace par dilution

Dichloro 3,5 octafluoro 2,2,3,4,4,5,6,6 heptanedioate 1,7 de bis hydroxy 2' éthyle (III,2)

Analyse $C_{11}H_{10}Cl_2F_8O_6$

Calc.% C 28,63 H 2,16 Cl 15,40 F 32,97

Tr. 29,01 2,22 15,98 32,06

IR dans $CHCl_3$: identique à celui du composé (III,1)

RMN dans $CDCl_3$: identique à celui du composé (III,1)

(bis N hydroxy 2' éthyl) chloro 3 pentafluoro 2,2,3,4,4 pentane diamide 1,5 (IV,1)

$T_f = 85^\circ C$

Analyse $C_9H_{12}Cl F_5O_4N_2$

Calc.% C 31,53 H 3,50 Cl 10,36 F 27,73 N 8,17

Tr. 31,69 3,61 10,23 27,42 8,37

IR (KBr): 3500-3200 (bande large), 3080(f), 2990(f), 2960(m), 2880(f), 1690(FF), 1550(F), 1480(f), 1440(m), 1380(f), 1300(m), 1220(F), 1170(F), 1130(F), 1090(f), 1060(m), 1050(f), 1035(m), 945(m), 850(f), 815(m).

RMN du 1H dans $CD_3 CO CD_3$: système A_2B_2 (4H) centré à 3,67ppm massif (2H) à 4,1ppm qui se déplace par dilution

(bis N hydroxy 2' éthyl) dichloro 3,5 octafluoro 2,2,3,4,4,5,6,6 heptane diamide 1,7 (IV,2)

$T_f = 105^\circ C$

Analyse $C_{11}H_{12}Cl_2F_8O_4N_2$

Calc.% C 28,76 H 2,01 Cl 15,46 F 33,11 N 6,10

Tr. 28,91 2,14 15,02 32,65 6,43

IR (KBr): identique à celui du composé (IV,1)

RMN du 1H dans CD_3COCD_3 : identique à celui du composé (IV,1)

Acétate de l'hexachloro 2,4,4,6,6,6 difluoro 5,5 hexyle (V)

$T_{\text{eb}}/0,01 \text{ torr} = 112^{\circ}\text{C}$

Analyse $\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_6\text{F}_2\text{O}_2$

Calc.% C 24,80 H 4,06 Cl 55,03 F 9,81

Tr. 25,02 2,30 54,79 9,79

IR. dans CHCl_3 : 3005(m), 2960(m), 1745(FF), 1460(f), 1430(m),
1385(F), 1370(F), 1240(FF), 1180(m), 1150(m),
1140(m), 1100(f), 1050(F), 1000 (f), 985(m),
930(f), 910(m), 880(f), 845(F), 820(F).

RMN du ^1H dans CDCl_3 : singulet (3H) à 2,2ppm
doublet (2H) à 3,1ppm $J = 4\text{Hz}$
massif complexe (3H) à 4,45ppm

Diacétate 1,9 de l'hexachloro 2,4,4,6,6,8 difluoro 5,5 nonylène (VI)

Analyse $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{Cl}_6\text{F}_2\text{O}_4$

Calc.% C 32,03 H 3,28 Cl 43,73 F 7,80

Tr. 32,34 3,39 43,59 7,87

IR dans CHCl_3 : identique à celui du composé (V)

RMN du ^1H dans CDCl_3 : identique à celui du composé (V)

Acétate de l'hexachloro 1,3,3,5,5,5 difluoro 4,4 pentyle (VII)

Analyse $\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_6\text{F}_2\text{O}_2$

Calc.% C 22,52 H 1,60 Cl 57,10 F 10,18

Tr. 22,84 1,78 56,78 9,85

IR dans CHCl_3 : 2940(m), 2850(f), 1745(FF), 1435(F), 1370(m),
1270(m), 1250(m), 1165(F), 1010(f), 980(f), 860(f).

RMN du ^1H dans CDCl_3 : système ABX partie AB (2H)
 $\nu_A = 3,60\text{ppm}$, $\nu_B = 3,04\text{ppm}$, $J_{AB} = 15\text{Hz}$
partie X (1H) à 4,76ppm, $J_{AX} = 5,1\text{Hz}$, $J_{BX} = 2,9\text{Hz}$

Diacétate 1,7 de l'hexachloro 1,3,3,5,5,7 difluoro 4,4 heptylène (VIII)Analyse $C_{11}H_{12}Cl_6F_2O_4$

Calc.% C 28,76 H 2,61 Cl 46,40 F 8,27

Tr. 28,04 2,98 45,96 8,80

IR dans $CHCl_3$: identique à celui du composé (VII)RMN du 1H dans $CDCl_3$: identique à celui du composé (VII)Hexachloro 2,4,4,6,6,6 difluoro 5,5 hexanoate de méthyle (IX) $T_{Eb/0,02\text{ torr}} = 118^\circ C$ Analyse $C_7H_6Cl_6F_2O_2$

Calc.% C 22,52 H 1,60 Cl 57,10 F 10,18

Tr. 21,98 1,82 57,83 10,10

IR dans CCl_4 : 2980(m), 1750(FF), 1400(f), 1380(f), 1330(f),
1310(f), 1260(m), 1250(m), 1220(f), 1180(FF),
1165(F), 1150(m), 1140(f), 1100(f), 1020(F), 850(F).RMN du 1H dans $CHCl_3$: singulet (3H) à 3,83ppm
système ABX : partie AB (2H)
 $\nu_A=3,77\text{ppm}$, $\nu_B=3,23\text{ppm}$, $J_{AB}=15\text{Hz}$
partie X (1H) à 4,58ppm,
 $J_{AX}=7,35\text{Hz}$, $J_{BX}=3,65\text{Hz}$ Hexachloro 2,4,4,6,6,8 difluoro 5,5 nonanedioate de méthyle (X)Analyse $C_{11}H_{12}Cl_6F_2O_4$

Calc.% C 28,75 H 2,60 Cl 46,40 F 8,27

Tr. 28,92 2,71 45,97 7,88

IR dans CCl_4 : identique à celui du composé (IX)RMN du 1H dans $CHCl_3$: identique à celui du composé (IX)

Hexachloro 2,4,4,6,6,6 difluoro 5,5 hexanoate d'hydroxy 2' éthyle (XI)Analyse $C_8H_8Cl_6F_2O_3$

Calc. % C 23,82 H 1,98 Cl 52,85 F 9,42

Tr. 24,02 2,07 52,53 9,14

IR dans $CHCl_3$: 3600(m), 3550-3100 (bande large), 3000(m), 2950(F),
1760(FF), 1420(m), 1360(F), 1325(m), 1250(F),
1170(FF), 1080(m), 1020(f), 860(f), 840(F).RMN du 1H dans $CDCl_3$: système ABX : partie AB (2H) $\nu_A=3,77ppm$, $\nu_B=3,05ppm$, $J_{AB}=15Hz$ partie X (1H) à 4,80ppm, $J_{AX}=3,03ppm$ $J_{BX}=1,97ppm$ système A_2B_2 (4H) centré à 4,15ppm

1 singulet (1H). qui se déplace par dilution.

Hexachloro 2,4,4,6,6,8 difluoro 5,5 nonanedioate d'hydroxy 2' éthyle (XII) $T_{eb}/0,01 \text{ torr} = 149^\circ C$ Analyse $C_{13}H_{16}Cl_6F_2O_6$

Calc. % C 30,05 H 3,08 Cl 41,04 F 7,32

Tr. 29,46 2,94 42,36 7,01

IR dans $CHCl_3$: identique à celui du produit (XI)RMN du 1H dans $CDCl_3$: identique à celui du produit (XI)hexachloro 2,4,4,6,6,6 difluoro 5,5 hexanol (XIII)Analyse $C_6H_6Cl_6F_2O$

Calc. % C 20,86 H 1,73 Cl 61,73 F 11,01

Tr. 20,21 2,04 61,01 11,80

IR dans $CHCl_3$: 3600(m), 3500-3100 (bande large), 2970(m), 2940(m),
1470(m), 1430(m), 1400(F), 1300(f), 1270(f), 1230(F),
1190(F), 1150(F), 1070(F), 1030(m), 1000(F), 970(f),
920(m), 870(m), 850(FF), 830(F).

RMN du ^1H dans CDCl_3 : 1 massif complexe (2H) centré à 3,1ppm
 1 doublet (2H) à 3,85ppm $J = 2\text{Hz}$
 1 singulet (1H) à 4,7ppm qui se déplace
 par dilution
 1 singulet élargi (1H) à 4,5ppm

Transformations chimiques des télomères difonctionnels

- La réduction par AlLiH_4 des diacétates (VI) s'opère dans l'éther anhydre à 0°C .

Le diacétate est ajouté goutte à goutte. La réaction est poursuivie pendant 15mn après la fin de l'addition. On effectue alors immédiatement la destruction de l'hydrure en excès.

- L'hydrolyse acide est réalisée au reflux du méthanol avec un rapport molaire acide sulfurique-diacétate égal à 2.

- Les télomères de l'acétate de vinyle et de l'acrylate de méthyle sont réduits par AlLiH_4 dans l'éther anhydre à 30°C .

hexachloro 2,4,4,6,6,8 difluoro 5,5 nonane diol (XIV)

Analyse $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{Cl}_6\text{F}_2\text{O}_2$

Calc.% C 26,80 H 2,97 Cl 52,85 F 9,43

Tr. 27,12 3,14 52,04 9,98

IR dans CHCl_3 : identique à celui du composé (XIII)

RMN du ^1H dans CDCl_3 : identique à celui du produit (XIII)

tétrachloro 3,3,5,5 difluoro 4,4 heptane diol (XV)

Analyse $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{F}_2\text{O}_2$

Calc.% C 27,45 H 3,26 Cl 46,40 F 12,42

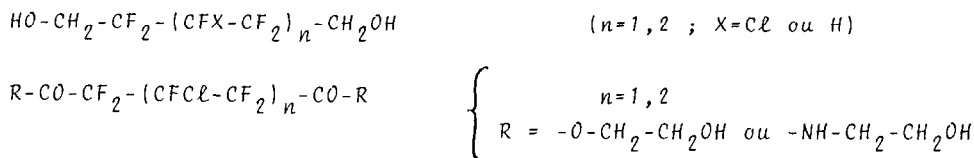
Tr. 27,20 3,20 46,65 12,63

IR dans CHCl_3 : 3550(m), 3500-3100 (bande large), 2970(m), 2920(m), 1460(m), 1430(m), 1370(m), 1280(m), 1250(F), 1210(F), 1170(FF), 1100(m), 1070(m), 1010(m), 900(f), 860(f), 840(f).

RMN du ^1H dans CHCl_3 : système A_2B_2 (4H) centré à 3,45ppm
 1 singulet (1H) à 3,60ppm qui se déplace
 par dilution

CONCLUSION

Au cours de ces travaux nous avons étudié plusieurs méthodes de synthèse de diols fluorés. A partir de télomères difonctionnels $RO_2C-CF_2-(CFCl-CF_2)_n-CO_2R$ ($n=1,2$, $R=H$ ou $-CH_3$) nous avons préparé la série de diols fluorés suivante :



Nous avons également étudié l'addition par catalyse redox de l'hexachloro 1,1,1,3,3,3 difluoro 2,2 propane sur divers monomères vinyliques allyliques ou acryliques. L'étude cinétique des réactions montre que l'obtention des produits difonctionnels passe dans un premier temps par la formation des composés de monoaddition qui réagissent ensuite sur le monomère pour donner les produits difonctionnels attendus.

La télomérisation par catalyse redox apparaît donc comme une méthode particulièrement simple et facile à mettre en oeuvre pour préparer des diols fluorés et plus généralement des composés difonctionnels fluorés.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 E.T.McBEE, O.R.PIERCE et M.C.CHEN, J.Amer.Chem.Soc., 75, (1953), 2324.
- 2 A.L.HENNE et P.E.HINKAMP, J.Amer.Chem.Soc., 76, (1954), 5147.
- 3 L.A.SIMONYAN, N.P.GAMBARYAN et I.L.KNUNYANTS, Zh.Vses.Khim.Obshchost, 11, (1966), 467 ; Chem.Abstr.65, (1966), 18489c.
- 4 E.T.McBEE, O.R.PIERCE et W.F.MARZLUFF, J.Amer.Chem.Soc., 75 (1953) 1609.
- 5 G.OLAH et A.PAVLATH, Acad.Sci.Hung, 3, (1953), 425.
- 6 E.T.McBEE et T.M.BURTON, J.Amer.Chem.Soc., 74, (1952), 3022.
- 7 D.A.RAUSCH, A.M.LOVELACE et L.E.COLEMAN Jr, J.Org.Chem, 21, (1956), 1328.
- 8 E.T.McBEE, W.F.MARZLUFF et O.R.PIERCE, J.Amer.Chem.Soc., 74, (1952), 444.
- 9 D.W.WUJCLAK, R.H.WADE et W.S.BARNHART, U.S.Pat., (1958), 2,824,897.
- 10 E.T.McBEE, O.R.PIERCE et D.D.SMITH, J.Amer.Chem.Soc., 76, (1954), 3725.
- 11 J.ROYLANCE, J.C.TATLOW et R.E.WORTHINGTON, J.Chem.Soc., (1954), 4426.
- 12 D.R.HUSTED et A.H.AHLBRECHT, J.Amer.Chem.Soc., 75, (1953), 1605.
- 13 B.BOUTEVIN, J.CALS et Y.PIETRASANTA, Tetrahedron Letters, 12, (1974), 939.

- 14 B.BOUTEVIN et Y.PIETRASANTA, Europ. Polym. J, 12, (1976), 231.
- 15 A.BATTAIS, B.BOUTEVIN, L.COT, W.GRANIER et Y.PIETRASANTA, J. Fluorine. Chem., 13, (1979), 531.
- 16 B.BOUTEVIN, E.B.DONGALA et Y.PIETRASANTA, Europ. Polym. J, 13, (1977), 939.
- 17 L.G.ANELLO, R.F.SWEENEY et M.H.LITT, U.S. Pat. 1,599,703, (1970).
- 18 H.JAEGER (CIBA) Ger. Pat. 2,142,056, (1972).
- 19 B.BOUTEVIN, J.P.HUGON, Y.PIETRASANTA et A.SIDERIS, Europ. Polym. J, 14, (1978), 353.
- 20 M.ASSCHER et D.VOFSI, J.Chem.Soc, (1968), 947.
- 21 B.BOUTEVIN, C.MAUBERT, A.MEBKHOUT et Y.PIETRASANTA, J. Polym. Sci, (1980), en cours de publication.
- 22 B.BOUTEVIN, E.B.DONGALA et Y.PIETRASANTA, Europ. Polym. J, 13, (1977), 935.