

Received: February 12, 1981

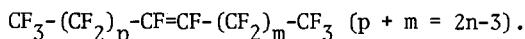
FLUORATION DE TELOMERES POLYHALOGENES PAR LE FLUORURE DE POTASSIUM
(2ème partie) . SYNTHESE D'OLEFINES PERFLUOREES DE HAUTS POIDS MOLECULAIRES

A.BATTAIS, B.BOUTEVIN, Y.PIETRASANTA et P.SIERRA

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

SUMMARY

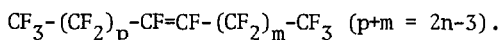
Fluorination of chlorofluorinated telomers of general formula $\text{Cl}-(\text{CFCl}-\text{CF}_2)_n-\text{CCl}_3$ ($n \geq 7$) was studied using potassium fluoride in dimethylsulfoxide as fluorinating agent. The reaction leads to a mixture of perfluorinated linear olefins having 15 to 30 carbon atoms :



We perfected a method to determine molecular weights of the telomers by gel permeation chromatography (G.P.C.). The olefins obtained by fluorination are analyzed both by vapor phase chromatography (V.P.C.) and by ^{19}F nuclear magnetic resonance (N.M.R.).

RESUME

La fluoration de télomères chlorofluorés de formule générale $\text{Cl}-(\text{CFCl}-\text{CF}_2)_n-\text{CCl}_3$ ($n \geq 7$) par le fluorure de potassium en milieu diméthylsulfoxyde est étudiée. La réaction conduit à un mélange d'oléfines perfluorées linéaires comportant 15 à 30 atomes de carbone :



Nous avons mis au point une méthode de détermination des masses moléculaires des télomères utilisés par chromatographie par perméation de gel (C.P.G.). Les oléfines obtenues après fluoration sont analysées par chromatographie en phase vapeur (C.P.V.) et par résonance magnétique nucléaire du fluor (R.M.N.).

INTRODUCTION

Les alcanes et les alcènes perfluorés donnent lieu à des applications spécifiques intéressantes, notamment dans les domaines biotechnologiques, les composés à propriétés diélectriques et en synthèse organique principalement comme précurseurs de composés tensioactifs.

En effet, la biocompatibilité et surtout la capacité de ces produits à dissoudre de grandes quantités d'oxygène {1}, font que l'on envisage depuis quelques années leur utilisation comme substituts du sang {2 à 6}.

D'autre part, ces composés naturellement ininflammables et non corrosifs ont des constantes diélectriques et des facteurs de dissipation particulièrement faibles. Ces propriétés alliées à une grande inertie chimique font qu'on les utilise déjà comme liquides électroniques ou comme fluides diélectriques et caloporteurs {7 à 11}.

En ce qui concerne les composés tensioactifs, ils sont notamment préparés à partir d'acides perfluorés que l'on peut obtenir par coupure oxydante d'alcènes perfluorés {12}.

Dans un précédent mémoire {13} nous avons décrit la synthèse d'oléfines perfluorées par fluoration de télomères polyhalogénés du type $\text{Cl}-(\text{CFCl}-\text{CF}_2)_n-\text{CCl}_3$ (I,n) $3 \leq n \leq 6$. Nous poursuivons ici ce travail sur des télomères dont le degré moyen de polymérisation en nombre ($\overline{\text{DP}}_n$) est plus élevé, dans le but de préparer de nouvelles oléfines perfluorées linéaires de hauts poids moléculaires.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

A. Synthèse et caractérisation de télomères du chlorotrifluoroéthylène et du tétrachlorure de carbone de hauts poids moléculaires.

Nous avons étudié jusqu'à présent les télomères chlorofluorés (I,n) dont n est inférieur à 6, c'est-à-dire ceux dont le $\overline{\text{DP}}_n$ est de l'ordre de 3 {14,15}. Notre objectif étant de préparer des acides perfluorés comportant au moins 10 atomes de carbone, nous avons été amenés à utiliser des télomères dont le $\overline{\text{DP}}_n$ est de cet ordre. Nous avons, pour cela, mis au point la réaction de télomérisation conduisant à des composés relativement lourds {16}. Cette étude nous a permis d'établir l'équation générale suivante :

$$\frac{1}{\overline{\text{DP}}_n} = 75c + 0,013 R$$

R et c représentent respectivement les rapports molaires du tétrachlorure de carbone et du catalyseur au monomère. L'étude de la variation du \overline{DP}_n en fonction de c {16} montre que la valeur optimale de ce rapport est de $5 \cdot 10^{-3}$ pour l'obtention de télomères de \overline{DP}_n égal à 5. L'analyse de ces composés est réalisée par chromatographie par perméation de gel (C.P.G.) après un étalonnage préalable à l'aide des huit premiers télomères {16}.

Les télomères désirés sont préparés à partir d'un échantillon de $\overline{DP}_n = 5$ en effectuant des opérations de fractionnement par différents solvants. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau I.

TABLEAU I

Fractionnement des télomères chlorofluorés de $\overline{DP}_n = 5$

Soluble	Insoluble	% Poids (g)	\overline{DP}_n
Méthanol	-	55	3,9
Ether de pétrole	méthanol	26	8,1
Acétone	éter de pétrole	16,5	10
Ether	acétone	2,5	> 10

Les parties insolubles dans le méthanol (environ 50 % en poids) ont un \overline{DP}_n supérieur à 8 et sont directement utilisables pour la réaction de fluoration.

B. Fluoration des télomères du chlorotrifluoroéthylène et du tétrachlorure de carbone de hauts poids moléculaires.

La réaction de fluoration des télomères (I,n) de hauts poids moléculaires est effectuée dans le diméthylsulfoxyde à l'ébullition à l'aide du fluorure de potassium suivant un procédé que nous avons décrit précédemment {13}.

Dans ce cas la réaction conduit à un mélange d'oléfines solides et liquides de formule générale $CF_3-(CF_2)_p-CF = CF-(CF_2)_m-CF_3$ ($p + m = 2n-3$)

que l'on sépare par décantation. Ces solides ont des points de fusion compris entre 105 et 125°C et les liquides ont des points d'ébullition compris entre 150 et 180°C sous la pression atmosphérique.

L'analyse des composés solides est difficile car ils ne sont solubles que dans le trichloro-1,1,2 trifluoroéthane. D'une façon générale, après fractionnement par distillation, ces produits ont été analysés simultanément par chromatographie en phase vapeur (C.P.V.) et par R.M.N. du ^{19}F .

En ce qui concerne la C.P.V., l'utilisation des trois étalons $\text{C}_{11}\text{F}_{22}^*$, $\text{C}_{13}\text{F}_{26}^*$ et $\text{C}_{16}\text{F}_{32}^*$ {13,17}, nous a permis d'identifier les oléfines reportées dans le tableau II et de calculer les $\overline{\text{DP}}_n$ des diverses fractions de distillation.

En outre, nous avons pu mettre en évidence, grâce à cette méthode que les oléfines possédant moins de 17 atomes de carbone sont liquides alors que les homologues supérieurs sont solides. Cela correspond exactement aux caractéristiques de l'étalon en C_{16} qui a un point de solidification voisin de la température ambiante.

En ce qui concerne la R.M.N., on observe trois séries de pics :

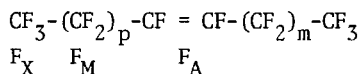
- entre 83 et 85 ppm, les groupements $-\text{CF}_3$ des extrémités de chaînes {18},
- entre 117 et 130 ppm, les groupements $-\text{CF}_2-$ de la chaîne {17,18},
- entre 156 et 160 ppm, les fluors oléfiniques {18}.

TABLEAU II

Temps de rétention des oléfines perfluorées

Composé	$\text{C}_{11}\text{F}_{22}$	$\text{C}_{13}\text{F}_{26}$	$\text{C}_{16}\text{F}_{32}$	$\text{C}_{15}\text{F}_{30}$	$\text{C}_{17}\text{F}_{34}$
Temps de rétention (s)	266	281	319	305	343
Composé	$\text{C}_{19}\text{F}_{38}$	$\text{C}_{21}\text{F}_{42}$	$\text{C}_{23}\text{F}_{46}$	$\text{C}_{25}\text{F}_{50}$	$\text{C}_{27}\text{F}_{54}$
Temps de rétention (s)	364	398	441	488	532

L'intégration des trois parties du spectre permet de confirmer la structure des oléfines et de calculer le \overline{DP}_n de chaque fraction :



En effet, si les 6 atomes de fluor X ont une hauteur d'intégration h et les 2(m + p) atomes M une hauteur H, le nombre N d'atomes de carbone des oléfines est donné par la formule :

$$C_N = \frac{3H + 4h}{h} \quad \text{et} \quad \overline{DP}_n = \frac{C_N - 1}{2}$$

La R.M.N. du fluor permet également de faire les remarques suivantes :

- la comparaison des hauteurs d'intégration entre les signaux F_X et F_A montre un défaut de fluor oléfinique. Ceci est dû vraisemblablement au fait qu'une faible portion des doubles liaisons est substituée par des atomes de chlore {13}. Ce fait est par ailleurs confirmé par l'analyse élémentaire (voir partie expérimentale),

- la position du signal F_X donne les proportions respectives des différents isomères {18}. On constate que pour la grande majorité des oléfines la double liaison est au moins en position 4,

- la finesse des signaux F_A confirme que les oléfines ont une configuration cis {13}.

Enfin, la comparaison des chromatogrammes C.P.V. et des spectres R.M.N. des quatres fractions successives de distillation reportées dans le tableau III montre la bonne corrélation entre les deux méthodes utilisées.

TABLEAU III

Détermination du \overline{DP}_n par C.P.V. et R.M.N. du ^{19}F de fractions d'oléfines perfluorées.

Fraction N°.	1	2	3	4
\overline{DP}_n par C.P.V.	6,33	7,43	9,75	12,50
\overline{DP}_n par R.M.N.	7	8,10	10,25	13,25

CONCLUSION

Nous avons synthétisé les télomères du C.T.F.E. avec le CCl_4 de $\overline{\text{DP}}_n$ compris entre 5 et 15 et, par fluoration au moyen du fluorure de potassium dans le D.M.S.O., nous avons obtenu de nouvelles oléfines perfluorées liénaires comportant 15 à 30 atomes de carbone. La C.P.G. nous a permis d'analyser les télomères lourds. Par C.P.V. et R.M.N. du ^{19}F , nous avons pu déterminer le nombre d'atomes de carbone des oléfines correspondantes et confirmer leurs structures.

PARTIE EXPERIMENTALE

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

La chromatographie en phase vapeur a été réalisée sur un appareil PERKIN. ELMER F.30 avec un détecteur à ionisation de flamme. 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 500 KN/m^2 et un débit de 30 ml/mn, température de l'injection : 300°C , température du détecteur : 300°C , température de la colonne : 1 mn à 60°C , puis programmation linéaire de 60° à 290°C , vitesse de montée en température : 30°C/mn .

Les masses moléculaires sont déterminées par chromatographie par perméation de gel, grâce au chromatographe WATERS Ass. Colonnes : styragel, 10^3 , 10^4 et 10^5 \AA ; solvant T.H.F. ; débit 2 ml/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.

Réactions de télomérisation

Elles ont été effectuées en tubes scellés pour les études préliminaires {16} et extrapolées au stade pilote dans un autoclave émaillé type PFAUDLER de 4,5 l.

Synthèse des oléfines

La réaction est effectuée à reflux du D.M.S.O. Dans cet exemple, les télomères utilisés sont ceux de $\overline{DP}_n = 8,1$.

Dans un ballon d'un litre équipé d'un réfrigérant, d'un dean-stark et d'une agitation magnétique, on introduit 280g de DM50 et 76g de KF. Après homogénéisation du mélange, on ajoute 100g de télomères. Les oléfines perfluorées distillent au fur et à mesure de leur formation et décantent dans le dean-stark. Les produits obtenus sont lavés à l'eau pour éliminer le D.M.S.O. puis lavés au méthanol et à l'éther. Le rendement de la réaction est de l'ordre de 80 %.

Lors de la préparation des oléfines dans le D.M.S.O., nous avons observé la formation d'un gaz d'odeur très désagréable. L'étude en spectrographie R.M.N. du 1H montre qu'il s'agit de diméthylsulfure.

L'élimination de ce gaz est réalisée en ajoutant au montage deux pièges contenant du méthanol. Il peut être aussi avantageusement oxydé en D.M.S.O. par action du brome en milieu carbonate acide de potassium {19}. Le FCl formé au cours de l'étape d'élimination est quant à lui, neutralisé par une solution aqueuse de potasse.

L'analyse élémentaire des oléfines est pratiquement toujours identique. Ces produits contiennent 72 % de fluor, 24 % de carbone et près de 4 % de chlore ce qui confirme la présence de produits secondaires de la réaction contenant un atome de chlore vinylique {13}.

REFERENCES

- 1 E.P. Wesseler, R. Iltis et C.L. Clark Jr, J. Fluorine. Chem, 9, (1977), 137.
- 2 L.C. Clark, F. Becattini et S. Kaplan, Triangle, 13, (1973), 85.
- 3 N. Nakabayashi, J. Synth. Org. Chem (Japan), 30, (1972), 500.
- 4 R.P. Geyer, Proc Xth Int. Cong. for Nutrition : Symposium on Perfluorochemical Artificial Blood, Kyoto 1975, pp 3.19 ; Jgakushobo (Medicinal Publisher) Osaka 1976.
- 5 a) J.G. Riess et M. Le Blanc, Angew. Chem, 17(9), (1978), 621.
 b) Symposium on Artificial Blood, Bethesda 1974, Fed. Proc, 34, (1975), 1428.
 c) Symposium on Inert Organic Liquids for Biological Oxygen Transport. Atlantic City 1969. Fed. Proc, 29, (1970), 1695.

- 6 V. Novakova, *Acta. Physiol. Scand*, 98(4), (1976), 433.
- 7 J.W. Sargent et J.D. Lazerte, *Am. Soc. Testing. Mater, Spec. Tech. Publ*, 346, (1964), 51.
- 8 L.J. Berberich et C.N. Works, *U.S.Pat*, 2, 849, 525, (1958).
- 9 B.C. Oxenrider, C. Woolf et W.M. Beyleveld, *U.S.Pat*, 3, 746, 952, (1973).
- 10 B.C. Oxenrider, C. Woolf et W.M. Beyleveld, *U.S.Pat*, 3, 751, 469, (1973).
- 11 E.P. Sorokin, E.A. Artyukhov et Y.E. Tarakanov, *Jzv. Leningr. Elektrotekh. Inst*, 158, (1974), 88 ; *Chem. Abstr.* 86, (1977), 74966 s.
- 12 C. Guizard, H. Cheradame, Y. Brunel et C.G. Beguin, *J. Fluorine. Chem*, 13, (1979), 175.
- 13 A. Battais, B. Boutevin, L. Cot, W. Granier et Y. Piétrasanta, *J. Fluorine. Chem*, 13, (1979), 531..
- 14 B. Boutevin et Y. Piétrasanta, *Tetrahedron Letters*, 12, (1973), 887.
- 15 B. Boutevin et Y. Piétrasanta, *Europ. Polym. J*, 12, (1976), 219.
- 16 B. Boutevin, C. Maubert, Y. Piétrasanta et P. Sierra, *J. Polym. Sci* (1980), sous presse.
- 17 A. Battais, B. Boutevin et P. Moreau, *J. Fluorine. Chem*, 12, (1978), 481.
- 18 A. Battais, B. Boutevin et P. Moreau, *J. Fluorine. Chem*, 13, (1979), 391.
- 19 J. Drabowicz, W. Midura et M. Mikolajczyk, *Synthesis*, 1, (1979), 39.