

ACTION DES PERFLUOROALKYLCUIVRE(I) SUR LES PERFLUOROALKYLETHYLENES

M. LE BLANC, G. SANTINI, J. GUION et J. G. RIESS*

Département de Chimie, Institut de Mathématiques et Sciences Physiques, Parc Valrose, 06034 NICE CEDEX, France

(Received in France 5 March 1973; Received in the UK for publication 3 April 1973)

Résumé—Les diènes polyfluorés 3, contenant le motif original $-\text{CF}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CF}-$, ont été obtenus avec des rendements de 50 à 70% par réaction des iodo-1 perfluoroalcane sur les perfluoroalkylethylènes en présence de cuivre. Les monoalcènes $\text{R}_f\text{CF}=\text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{R}'_f$ et les dérivés saturés $\text{R}_f\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{R}'_f$ ont été obtenus en modifiant les conditions expérimentales. Les spectres de RMN de ^1H et ^{19}F sont analysés et le mécanisme de la réaction est discuté.

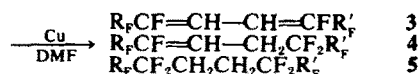
Abstract—A series of new polyfluorinated dienes 3, containing the novel $-\text{CF}=\text{CH}-\text{CF}=\text{CH}-$ pattern has been synthesized (50–70% yields) by reacting perfluoroalkyl iodides with perfluoroalkylethylenes in the presence of copper. The monoalkenes $\text{R}_f\text{CF}=\text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{R}'_f$ and the saturated compounds $\text{R}_f\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{R}'_f$ were obtained by varying the experimental conditions. The ^1H and ^{19}F NMR spectra are analysed and the reaction mechanism is discussed.

Coe et Milner ont montré que les iodures de perfluoroalkyle $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{I}$ ($\text{R}_f\text{CF}_2\text{I}$) réagissent, en présence de cuivre et dans un solvant aprotique, sur les alcènes et cycloalcènes¹ et les arènes² hydrocarbonés. Les conditions opératoires et la nature des produits obtenus (perfluoroalkylalcanes et alcènes aliphatiques ou alicycliques, perfluoroalkylarènes) leur permettent de supposer que la réaction s'effectue par l'intermédiaire d'un perfluoroalkylcuivre(I) $\text{R}_f\text{CF}_2\text{Cu}$. Dans des conditions très voisines, MacLoughlin a pu prouver l'existence de cet organométallique en l'isolant.³

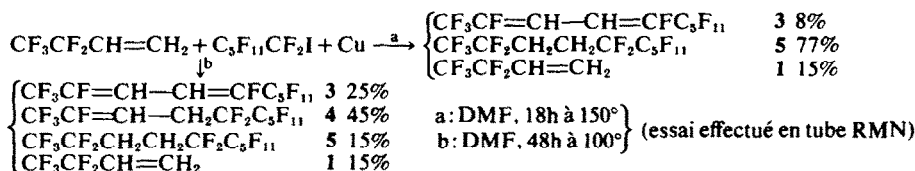
Nous avons entrepris l'étude de la réaction des perfluoroalkylcuivre(I) sur les perfluoroalkylethylènes, ce qui nous a permis d'accéder à une

Les rendements en diènes 3, après isolement et purification, sont de 50 à 70%.

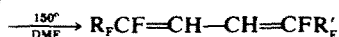
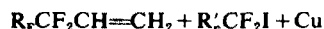
Lorsque la réaction est effectuée, soit à plus basse température (100–120°), soit sur des oléfines 1 plus courtes ($\text{R}_f=\text{CF}_3$, C_3F_7), elle ne conduit pas uniquement aux diènes 3, mais à des mélanges:



Par exemple, dans le cas où $\text{R}_f = \text{CF}_3$ et $\text{R}'_f = \text{C}_3\text{F}_7$, on obtient:



nouvelle famille de diènes polyfluorés 3, contenant le motif original $-\text{CF}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CF}-$, selon le Schéma I:

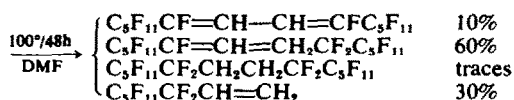


- a $\text{R}_f = \text{C}_3\text{F}_7$, $\text{R}'_f = \text{C}_3\text{F}_7$ d $\text{R}_f = \text{C}_7\text{F}_{15}$, $\text{R}'_f = \text{C}_3\text{F}_7$
 b $\text{R}_f = \text{C}_3\text{F}_7$, $\text{R}'_f = \text{C}_3\text{F}_7$ e $\text{R}_f = \text{C}_7\text{F}_{15}$, $\text{R}'_f = \text{C}_7\text{F}_{15}$
 c $\text{R}_f = \text{C}_3\text{F}_7$, $\text{R}'_f = \text{C}_7\text{F}_{15}$

SCHEMA I

Le taux de conversion est alors de 85%.

L'influence de la température a été étudiée. A 100°, par exemple, on a:



Ces résultats permettent de préciser le domaine

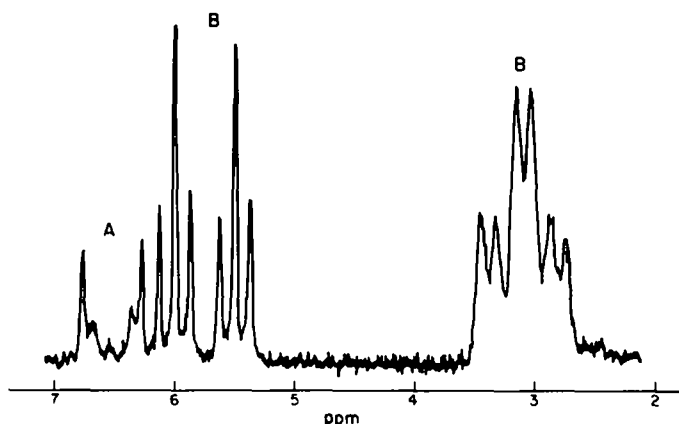


Fig 1. Spectre de RMN du proton d'un mélange de $C_5F_{11}CF=CH-CH=CF-C_5F_{11}$ (A) et de $C_5F_{11}CF=CH-CH_2C_6F_{13}$ (B).

d'application de cette méthode. On voit, en effet, qu'une température trop basse diminue le taux de conversion et favorise la formation de l'alcène 4 au détriment du diène 3. Le composé 4 peut être aisément transformé en 3 en portant le mélange réactionnel à plus haute température. L'influence de la longueur de la chaîne perfluorée de l'oléfine 1 est également importante. Dans le cas de chaînes courtes, la formation du dérivé saturé 5 est prépondérante et ce dernier ne peut être transformé en diène 3 par élévation de la température. La réaction ne peut être effectuée à plus de 150° , la décomposition du perfluoroalkyl cuivre(I) R_FCF_2Cu , qui est vraisemblablement l'espèce réactive, devenant alors trop importante et abaissant notablement les rendements. L'influence de la longueur de la chaîne de l'iodure de perfluoroalkyle 2 n'a pas été examinée.

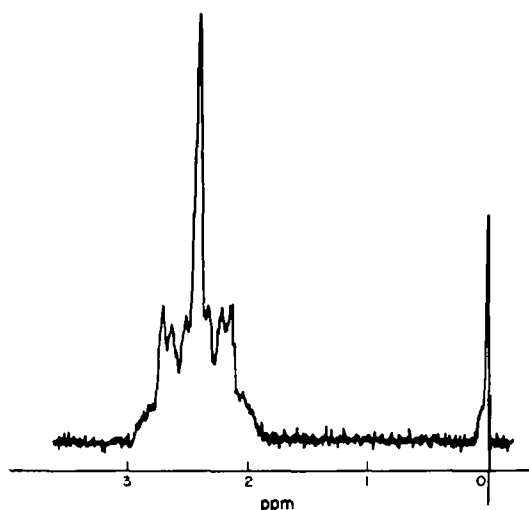
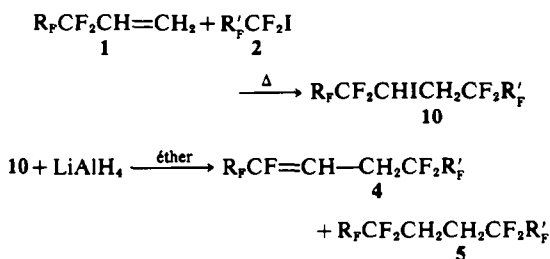


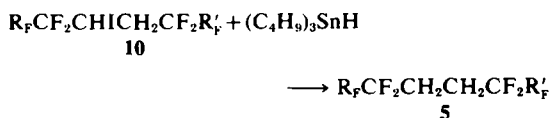
Fig 2. Spectre de RMN du proton de $C_6F_{13}CH_2CH_2-C_6F_{13}$.

Les composés 4 et 5 n'ont pas pu être isolés à l'état pur dans la plupart des cas, car ils sont difficilement séparables. Ils ont été identifiés par leurs spectres de RMN du proton, très caractéristiques (Figs 1 et 2), et par comparaison à des échantillons préparés par d'autres méthodes.

Nous avons pu préciser de quel côté se formait la double liaison dans l'alcène 4, la présence d'une chaîne courte sur l'oléfine 1 rendant alors possible l'interprétation sans ambiguïté de la partie du spectre de RMN du fluor correspondant aux signaux d'absorption des divers groupes CF_3 des produits de la réaction (Fig 3). Nous avons déjà observé par ailleurs,^{4,6} la formation d'alcènes de type 4, ainsi que de dérivés saturés 5, dans la réaction:



Le composé 5 a été également identifié par comparaison à un échantillon pur, préparé par synthèse indépendante,⁸ selon:



Enfin, les diènes 3 ont été identifiés par RMN de 1H et ^{19}F , spectrométrie de masse et spectroscopie infrarouge. Leur pureté a été vérifiée par CPV et analyse élémentaire.

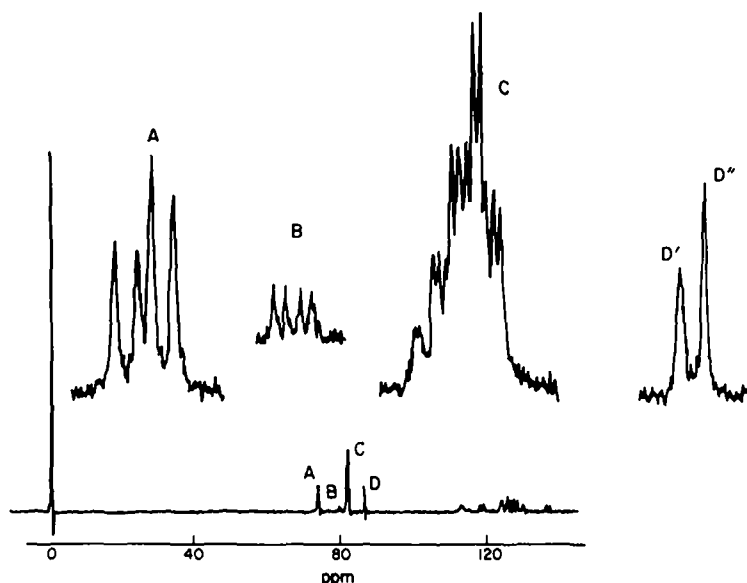


Fig 3. Spectre de RMN du fluor des produits de la réaction $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{C}_6\text{F}_{11}\text{CF}_2\text{I} + \text{Cu}(\text{DMF}/48 \text{ hr}/100^\circ)$.

Caractérisations spectrales

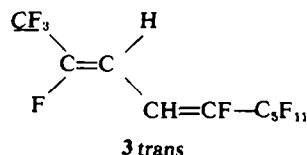
En RMN du proton, les composés homologues de structure 3, 4 ou 5 présentent des spectres pratiquement superposables, à partir d'une certaine longueur de chaîne. Leur aspect général (Figs 1 et 2) est cependant très caractéristique. Les données numériques sont résumées dans le Tableau 1.

Les multiples couplages qui existent entre les noyaux de fluor des chaînes perfluorées rendent les spectres de RMN de ^{19}F très complexes et d'une interprétation difficile. Seuls, les déplacements chimiques sont en général accessibles. Ils sont rassemblés dans le Tableau 2.

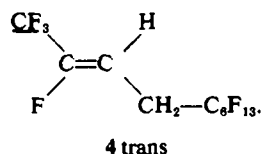
Les spectres de RMN du fluor des produits ont été interprétés de façon plus détaillée, dans la région correspondant aux déplacements chimiques des groupes CF_3 (Fig 3). On note la présence de quatre massifs A, B, C, D.

Le massif A se résout, après étalement, en deux doublets d'importance inégale, correspondant

aux signaux des groupes CF_3 allyliques des composés 3 et 4, de structure trans:



et



Le massif B (deux doublets) correspond aux

Tableau 1

Composé	δH_α^a	δH_β^a	$J_{\text{H}_\alpha-\text{H}_\beta}^b$	$J_{\text{H}_\alpha-\text{F}_\gamma}^b$	$J_{\text{H}_\beta-\text{F}_\delta}^b$
$\text{R}_f-\text{CF}_\gamma=\text{CH}_\alpha-\text{CH}_\beta=\text{CF}_\delta-\text{R}'_f$		6.35	c	30	30
$\text{R}_f-\text{CF}_\gamma=\text{CH}_\alpha-\text{CH}_{2\beta}\text{CF}_{2\delta}\text{R}'_f$	5.85	3.05	7.5	30	c
$\text{R}_f\text{CF}_{2\gamma}\text{CF}_{2\alpha}-\text{CH}_{2\beta}\text{CF}_{2\delta}\text{R}'_f$		2.40	c	c	c

^aDéplacements chimiques en ppm par rapport au TMS, utilisé comme référence interne, comptés positivement dans le sens des champs décroissants. Les échantillons examinés sont des solutions environ 0.2 M dans CFCl_3 .

^bValeur des constantes de couplage en Hz.

^cGrandeurs non mesurables directement sur le spectre (voir Figs 1 et 2).

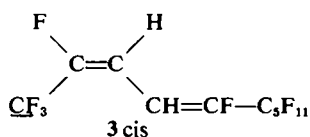
Tableau 2

$\text{CF}_3\text{—CF}_{2\beta}\text{—(CF}_{2\gamma})_n\text{—X—(CF}_{2\gamma})_{n'}\text{—CF}_{2\delta}\text{—CF}_3$ $n, n' = 0, 2, 4$.	
$\text{X} = \text{CF}_{2\beta}\text{—CF}_{\alpha}\text{=CH—CH=CF}_{\alpha}\text{—CF}_{2\beta}$	$\delta F_{\alpha}^a =$ b $\delta F_{\beta}^a =$ $118\text{--}118.5$
$\text{X} = \text{CF}_{2\beta}\text{—CF}_{\alpha'}\text{=CH—CH}_2\text{CF}_{2\alpha'}\text{CF}_{2\beta}$	$\delta F_{\alpha'}^a =$ b $\delta F_{\alpha''}^a =$ $113.5\text{--}114$
$\text{X} = \text{CF}_{2\beta}\text{CF}_{2\alpha'}\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{CF}_{2\alpha'}\text{CF}_{2\beta'}$	$\delta F_{\beta}^a =$ $118\text{--}118.5$ $\delta F_{\beta'}^a =$ $120.8\text{--}121.3$ $\delta F_{\gamma}^a =$ $120.5\text{--}122.5$ $\delta F_{\delta}^a =$ $124.5\text{--}126.5$ $\delta \text{CF}_3^a =$ $80.8\text{--}81.7$

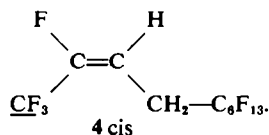
^aDéplacements chimiques en ppm par rapport à CFCl_3 , utilisé comme référence et comme solvant (solutions environ 0.2 M), comptés positivement vers les champs croissants.

^bLes signaux correspondant aux atomes de fluor en position vinylique F_{α} et $F_{\alpha'}$ ne sont pas observables sur les spectres. D'après les valeurs données dans la littérature (5), (6), leurs déplacements chimiques doivent être très voisins de ceux de F_{γ} ou F_{δ} .

groupes CF_3 des isomères cis de 3 et 4.



et



Les groupes CF_3 terminaux des chaînes longues présentent un massif complexe C.

Le dernier massif, D, correspond à: $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{—CH=CH}_2$ (D') et $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—C}_6\text{F}_{13}$ (D'').

Les déplacements chimiques mesurés sont en accord avec ceux donnés pour des structures voisines,^{6,7} et permettent donc de préciser la position de la double liaison dans les alcènes de type 4.

Les spectres de masse sont tout en accord avec les structures proposées et présentent entre eux de nombreuses analogies; à part l'ion moléculaire, on observe les ions correspondant à la fragmentation habituelle des chaînes perfluorées longues. Dans le cas des diènes 3 et des alcènes 4, la rupture allylique classique,^{8,9} est importante.

Les diènes 3 sont caractérisés, en infrarouge, par deux bandes d'absorption pour les vibrations de valence C=C vers 1680 cm^{-1} (f) et 1660 cm^{-1} (m), confirmant bien la structure diénique et montrant l'effet hypsochrome des atomes de fluor en position vinylique.¹⁰

DISCUSSION

Les diverses réactions possibles entre les perfluoroalkyléthylènes 1 et les iodures de perfluoroalkyle 2 en présence de cuivre et dans un solvant aprotique dipolaire sont résumés dans le Tableau 3. Quatre possibilités peuvent être envisagées, qui sont symbolisées par les voies A, B, C, D. La voie A procéderait de l'addition directe de 2 sur 1, conduisant au produit de condensation iodé 10, qui réagirait sur le cuivre pour donner les composés 3, 4 et 5 observés. Les voies B, C, et D supposent toutes les trois le passage par un perfluoroalkyl-cuivre(I) 6, mais dans la voie B, c'est l'hydro-1 perfluoroalcane 7, provenant de la réaction de 6 avec le solvant, qui s'additionnerait sur 1 pour donner 5, alors que la voie C ferait intervenir une décomposition radicalaire de 6, le radical 8 étant l'entité réagissante, et que la voie D consisterait en une addition directe de l'organocuvrique 6 sur 1.

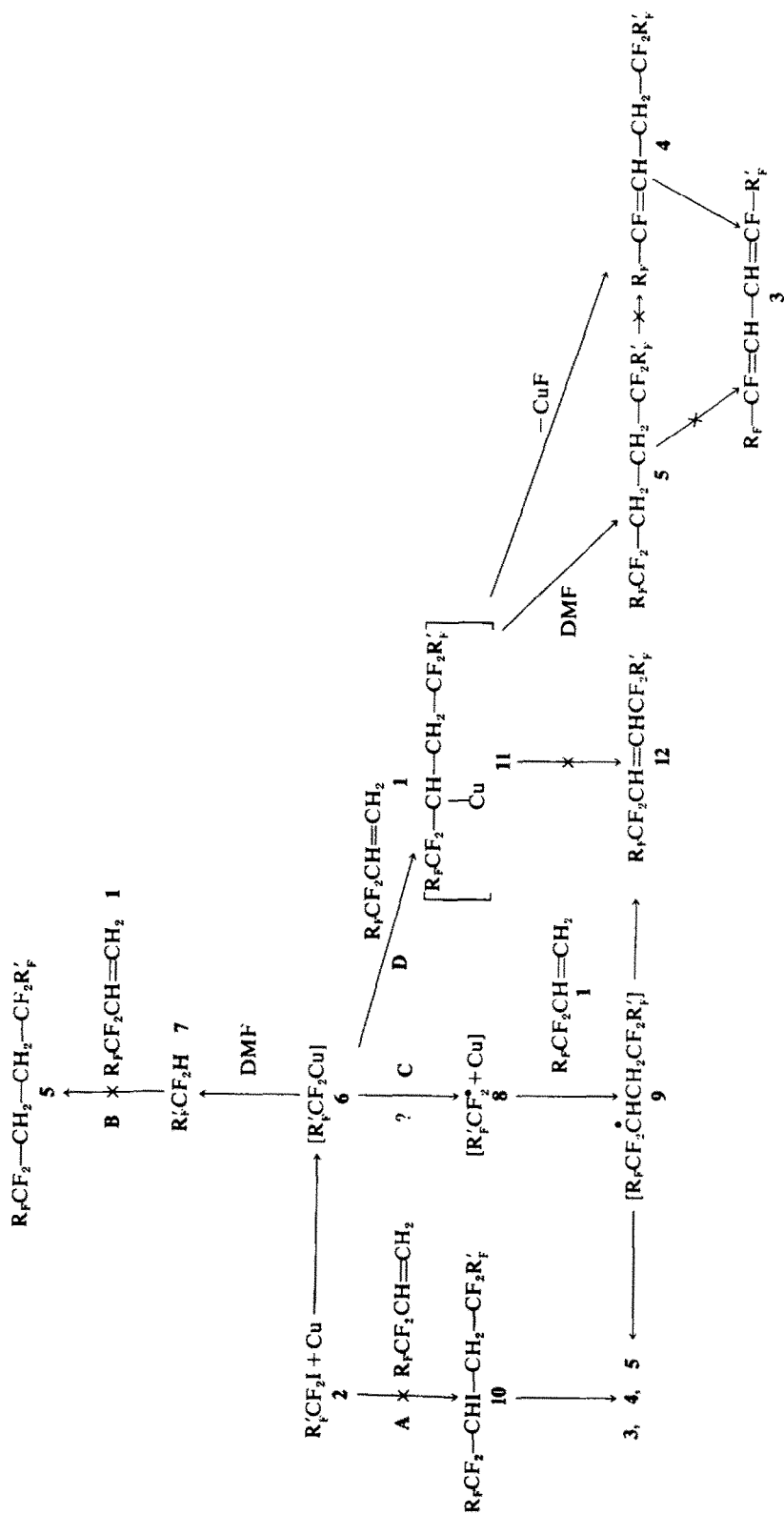
Nous avons d'abord cherché à préciser par quel intermédiaire s'effectuait la réaction d'addition. En l'absence de cuivre ou de solvant dans le mélange initial, nous n'avons observé aucune réaction dans les conditions standard utilisées (chauffage à 150° pendant 18 h). Ceci écarte la voie A et constitue un argument en faveur du passage par un organométallique tel que 6. Il est alors important de préciser de quelle façon celui-ci peut évoluer dans le milieu.

En l'absence de perfluoroalkyléthylène 1, l'iodo-1 perfluoroalcane 2 est intégralement transformé en hydro-1 perfluoroalcane 7 dans DMF à $120^\circ/1\text{ hr}$.

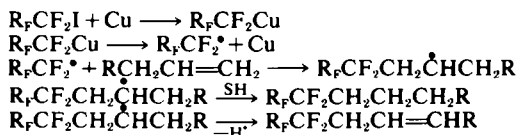
Mais 7 est totalement inerte vis-à-vis de l'alcène 1, ce qui permet d'éliminer la voie B.

La voie C, faisant intervenir un radical perfluoré $\text{R}_f\text{CF}_2\cdot$ 8, est analogue à celle proposée,¹ pour l'addition des perfluoroalkylcuivre(I) sur certains

Tableau 3.



alcènes - 1:



Ce mécanisme ne nous paraît pas s'appliquer à la réaction que nous avons étudiée. En effet, l'addition de deux équivalents d'hydroquinone aux réactifs initiaux ne ralentit que très faiblement la réaction. La quantité d'hydro-1 perfluoroalcane 7 formée reste très faible et le produit prépondérant devient 5 et non 3. Il nous semble qu'en la présence d'une telle quantité d'hydroquinone, les radicaux 8, s'ils se formaient, devraient être totalement transformés en hydro-1 perfluoroalcane 7, dont nous avons vu qu'ils ne réagissaient pas avec 1 dans les conditions utilisées. Il est à noter cependant que, contrairement à Coe et Milner,¹ nous n'avons pas "préformé" R_fCF_2Cu avant d'ajouter le substrat, mais que nous l'avons toujours préparé en présence de l'alcène 1, ce qui peut avoir pour conséquence de ralentir ou d'empêcher la décomposition radicalaire de l'organométallique, puisque cette décomposition est alors en compétition avec l'addition directe de 6 sur 1.

L'addition du perfluoroalkylcuivre(I) 6 sur le perfluoroalkyléthylène 1 (voie D) suppose le passage par un intermédiaire organométallique de type 11, qui nous semble mieux pouvoir rendre compte des faits expérimentaux, c'est à dire à la fois de la nature des produits formés et du fait que la réaction ne soit pas inhibée par l'hydroquinone. En outre, la seule présence des produits 3, 4 et 5 justifie plutôt 11 que 9, dont on attendrait que la décomposition donne naissance à des produits tels que 12, c'est à dire un mécanisme de décomposition ionique.

Nous avons pu montrer que 4 et 5 se formaient indépendamment, et que 3 provient d'une défluorhydratation de 4. En effet, celui-ci, qui est le produit majeur à basse température est intégralement transformé en 3 si l'on prolonge le temps de réaction ou si l'on élève la température. Par contre, si l'on ajoute 5 au mélange initial, il ne se transforme ni en 4, ni *a fortiori* en 3.

En conclusion, la voie D nous semble la plus satisfaisante pour interpréter les divers résultats obtenus, bien que nous ne soyons pas encore en mesure d'apporter de preuve définitive en faveur de ce mécanisme.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de RMN du proton et du fluor ont été enregistrés sur un appareil JEOL C 60-HL, les spectres infrarouge sur Leitz Model III G et les spectres de masse sur CEC 21-130. La pureté des produits obtenus a été contrôlée par chromatographie en phase gazeuse sur Girdel 3000, équipé d'une colonne de $10' \times 1/8''$ garnie de 20% de QF1 sur chromosorb PAW 60-80 mesh.

Bis(perfluoroalkyl)-1,4, difluoro-1,4, butadiènes-1,3, (3)

On chauffe 0.01 mole de perfluoroalkyléthylène 1 avec 0.0125 mole d'iodo-1 perfluoroalcane 2 et 2 g de cuivre dans 10 ml de N,N-diméthylformamide à 150° dans un tube scellé pendant 18 hr. Le tube est ensuite refroidi, ouvert et son contenu est filtré. Le filtrat est versé dans 100 ml d'eau et extrait par trois fois 20 ml d'éther. Le précipité est lavé deux fois par 20 ml d'éther. Les solutions étherées sont rassemblées et séchées sur sulfate de magnésium anhydre. Après évaporation du solvant, le résidu est distillé sous vide pour isoler le diène 3 pur. $C_3F_{11}-CF=CH-CH=CF-C_3F_7$, 3a, $E_{b,5} = 38^\circ$; Rdt = 52%; Trouvé: C, 27.61; H, 0.45; F, 71.88; Calculé pour $C_{12}H_2F_{18}$: C, 27.38; H, 0.38; F, 72.24%. $C_3F_{11}-CF=CH-CH=CF-C_5F_{11}$, 3b, $E_{b,45} = 62^\circ$; Rdt = 48%; Trouvé: C, 26.72; H, 0.30; F, 72.32; Calculé pour $C_{14}H_2F_{22}$: C, 26.84; H, 0.32; F, 72.84%. $C_3F_{11}-CF=CH-CH=CF-C_7F_{15}$, 3c, $E_{b,35} = 83^\circ$, F = 38-39°; Rdt = 68% Trouvé: C, 26.39; H, 0.42; F, 73.32; Calculé pour $C_{16}H_2F_{26}$: C, 26.45; H, 0.27; F, 73.28%. $C_7F_{15}-CF=CH-CH=CF-C_3F_{11}$, 3b, $E_{b,45} = 62^\circ$; Rdt = Trouvé: C, 27.04; H, 0.35; F, 72.68; Calculé pour $C_{14}H_2F_{22}$: C, 26.84; H, 0.32; F, 72.84%. $C_7F_{15}-CF=CH-CH=CF-C_7F_{15}$, 3e, F = 64°; Rdt = 50%; Trouvé: C, 25.90; H, 0.34; F, 73.56%; Calculé pour $C_{18}H_2F_{30}$: C, 26.15; H, 0.24; F, 73.60%.

Conditions standard—Toutes les réactions ont été effectuées en tubes scellés. Le mode opératoire de la réaction témoin, conduisant à la formation du diène 3, est résumé ci-dessus: $C_6F_{13}CH=CH_2$ (10^{-3} mole); $C_6F_{13}I$ (1.25×10^{-3} mole); Cu (3×10^{-3} at. g); DMF (10 ml); température (150°); Durée (18 h). Dans ces conditions, on obtient $C_3F_{11}CF=CH-CH=CFC_3F_{11}$ avec un taux de conversion de 85%. Dans les essais décrits ci-dessous, nous signalons uniquement les différences avec cette réaction témoin.

Cas des chaînes courtes— $C_6F_{13}CH=CH_2$ est remplacé par $C_2F_5CH=CH_2$ ou $C_4F_9CH=CH_2$. Le taux de conversion de 1 est du même ordre. Il se forme un mélange des composés 3 (10%) et 5 (90%).

Cas des basses températures—Après 48 h à 100-120°, le taux de conversion est plus faible (70%). Le mélange est alors composé de: $C_3F_{11}CF=CH-CH=CFC_3F_{11}$ (15%); $C_3F_{11}CF=CHCH_2CF_2C_3F_{11}$ (85%); $C_3F_{11}CF_2CH_2CH_2CF_2C_3F_{11}$ (traces).

En l'absence de cuivre pas de réaction.

En l'absence de solvant, pas de réaction.

Avec $C_6F_{13}H$, en remplaçant $C_6F_{13}I$ par $C_6F_{13}H$, et en l'absence de cuivre, on n'observe pas de réaction.

En présence de 5, ajoutant 10^{-3} mole de $C_6F_{13}CH_2CH_2-C_6F_{13}$ au mélange initial, la quantité de diène obtenue n'est pas modifiée, et le composé saturé 5 n'est pas consommé.

En présence d'hydroquinone, en ajoutant au départ 10^{-3} mole d'hydroquinone, le taux de conversion est à peine plus faible. On obtient un mélange de 3 (10%) et de 5 (90%).

Remerciements—Ce travail a bénéficié de l'aide de la Société des Produits Chimiques Ugine-Kuhlmann, qui nous a également fourni les dérivés perfluoroalkylés de départ.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹P. L. Coe et N. E. Milner, *J. Organometall. Chem.* **39** 395 (1972)
- ²P. L. Coe et N. E. Milner, *J. Fluorine Chem.* **2** 167 (1972)

- ³V. C. R. McLoughlin et J. Thrower, *Tetrahedron* **25** 5921 (1969)
- ⁴F. Jeanneaux, M. Le Blanc et J. Guion en préparation.
- ⁵C. H. Dungan et J. R. Van Wazer, *Compilation of reported ¹⁹F NMR chemical shifts*, Wiley, New York, 1970, spectres 1079 et suivants
- ⁶P. Piccardi, M. Modena et L. Cavalli, *J. Chem. Soc. (C)* (1971) 3959
- ⁷R. E. Banks, A. Braithwaite, R. N. Haszeldine et D. R. Taylor, *J. Chem. Soc. (C)* (1969) 454
- ⁸J. L. Cotter, *J. Chem. Soc. (B)* (1967) 1162
- ⁹P. Piccardi, M. Modena et E. Santoro, *J. C. S. Perkin T. I* (1972) 1146
- ¹⁰L. J. Bellamy, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, Methuen, Londres, 2^e édition, p. 42