

ADDITION THERMIQUE DES IODO-1-PERFLUOROALCANES SUR LES PERFLUOROALKYLETHYLENES

F. JEANNEAUX, M. LE BLANC, A. CAMBON et J. GUION

Département de Chimie, Institut de Mathématiques et Sciences Physiques, Parc Valrose, 06034 Nice-Cedex (France)

(Reçu le 4 juillet 1973)

Résumé

Une étude de l'addition thermique des iodo-1-perfluoroalcanes ($C_nF_{2n+1}I$ où $n = 4, 6, 8$) sur les perfluoroalkyléthylènes ($C_nF_{2n+1}CH=CH_2$ où $n = 4, 6, 8$) a été entreprise. Tous les produits de la réaction ont été identifiés par des méthodes spectroscopiques ou par voie chimique. Les conditions optimales pour obtenir les bis(perfluoroalkyl)-1,2-iodoéthanes ont été précisées. Les rendements ainsi obtenus permettent d'envisager la généralisation de cette méthode en synthèse.

Summary

We have undertaken a study of the thermal addition of 1-iodo-perfluoroalkanes ($C_nF_{2n+1}I$ where $n = 4, 6, 8$) to perfluoroalkylethylenes ($C_nF_{2n+1}CH=CH_2$ where $n = 4, 6, 8$). Structures of the reaction products were established through spectroscopic or chemical identification and the optimal conditions for obtaining 1,2-bis(perfluoroalkyl)iodoethanes determined. The good yields thus obtained demonstrate the utility of this method of perfluoroalkylation.

Introduction

L'addition des iodoperfluoroalcanes $C_nF_{2n+1}I$ (R_fI) sur les systèmes insaturés est une bonne méthode d'introduction sélective d'un motif perfluoroalkylé sur un substrat organique. Cette réaction, de type radicalaire, peut être effectuée par voie catalytique, photochimique ou thermique, avec ou sans initiateurs*. Elle nécessite un contrôle rigoureux des conditions expérimentales, en raison des nombreuses réactions parasites possibles (télomérisations, dismutations, etc.).

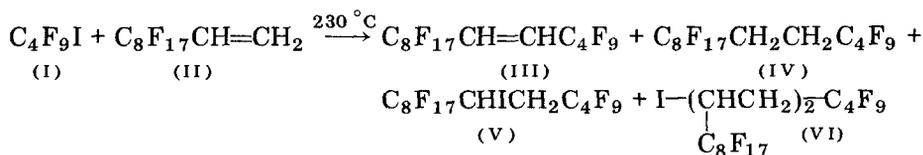
* De très nombreux travaux ont été effectués sur ce sujet. Pour les additions catalytiques, voir Burton et Kehoe [1], pour les additions thermiques ou photochimiques, voir Gregory, Haszeldine et Tipping [2], et pour les additions thermiques initiées, voir Brace [3].

Les études précédentes portaient presque exclusivement sur des iodo-perfluoroalcanes à chaînes très courtes (CF_3I ou $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$), les substrats utilisés étant extrêmement variés. Cependant, il n'existait jusqu'ici qu'un seul exemple d'addition thermique ou photochimique sur les perfluoroalkyléthylènes, celui de l'iodotrifluorométhane sur le trifluoro-3,3,3-propène [4, 5]. Un mécanisme, rendant compte des phénomènes observés, avait été proposé [5].

Le présent travail porte sur l'étude et l'application générale de ce type de réaction en synthèse, dans le cas des iodo-1-perfluoroalcanes [R_fI] (I) et des perfluoroalkyléthylènes $\text{R}'_f\text{CH}=\text{CH}_2$ (II) à chaînes plus longues, l'intérêt des chaînes longues résidant dans les propriétés physicochimiques particulières qu'elles confèrent aux molécules qui les portent [6].

Résultats et discussion

En l'absence d'un contrôle précis des conditions opératoires, on observe la formation de plusieurs produits de réaction. Ainsi, à 230°C , un mélange équimoléculaire d'iodo-1-perfluorobutane et de perfluoro-octyléthylène conduit à un mélange complexe, comme le montre le schéma ci-dessous:



Les conditions expérimentales (température, durée de réaction, proportions relatives des réactifs) ont été définies sur un exemple précis ($\text{C}_4\text{F}_9\text{I} + \text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}=\text{CH}_2$), afin d'obtenir de manière très prépondérante les bis(perfluoroalkyl)-1,2-iodoéthanés (V). L'évolution de la réaction en fonction du temps a été suivie par chromatographie en phase gazeuse, pour différentes températures et différentes compositions du mélange initial.

La Figure 1 montre bien l'influence de la température sur le déroulement de la réaction. A 230°C (courbes en traits pleins), l'oléfine (II) est totalement consommée après 4 h, la conversion maximale en produit d'addition (V) (environ 50%) étant atteinte après 2 h. On voit aussi qu'à ce moment les produits légers (III) et (IV) sont déjà apparus et que la proportion du composé d'addition 1/2-(VI) est très importante. A 215°C , la réaction n'est pas encore terminée après 6 h, mais la conversion en produit (V) est déjà de l'ordre de 65%. On n'observe pas la formation de (III) et (IV), qui sont les seuls produits de réaction formés au-dessus de 300°C . L'abaissement de la température ralentit assez notablement la réaction, mais permet d'éliminer les composés (III) et (IV) du milieu. La proportion de (VI) bien qu'ayant diminué, reste toutefois importante.

Elle peut être réduite de façon appréciable par l'emploi d'un excès d'iodo-1-perfluoroalcanes, comme le montre la Figure 2. Cet excès est facile à récupérer, donc à recycler, et il permet également d'accélérer la réaction tout en abaissant la température, évitant ainsi tout risque de formation de (III) et (IV).

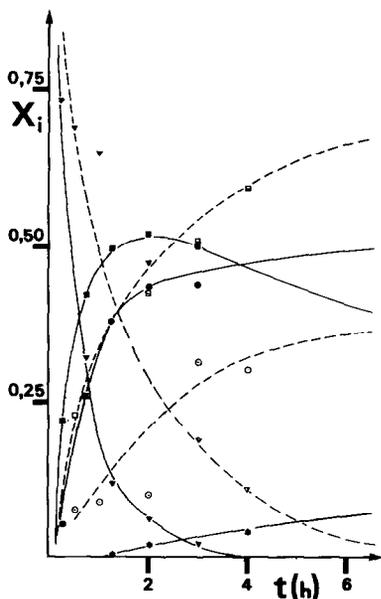


Fig. 1. Evolution de la réaction d'addition thermique de C_4F_9I sur $C_8F_{17}CH=CH_2$ (mélange équimoléculaire). Fractions molaires des constituants du mélange:

		215 °C	230 °C
$C_8F_{17}CH=CH_2$	(II)	▽	▼
$C_8F_{17}CHICH_2C_4F_9$	(V)	□	■
$I-(CHCH_2)_2-C_4F_9$	(VI)	○	●
$C_8F_{17}CH=CHC_4F_9$	(III)		*
$C_8F_{17}CH_2CH_2C_4F_9$	(IV)		

[nous n'avons pas tenu compte de C_4F_9I dans l'estimation des fractions molaires, celui-ci étant toujours présent en fin de réaction en raison de la formation du composé d'addition 1/2 - (VI)].

Les essais effectués sur une série de produits homologues, dans les conditions ainsi définies, montrent que les rendements en produit d'addition (V) sont très bons (*cf.* Tableau 1). En opérant sur des quantités plus importantes, on peut isoler les composés (V) avec des rendements convenables (*cf.* Tableau 2).

Les principales caractéristiques spectroscopiques de tous les produits de réaction sont données dans la partie expérimentale et dans la référence 7. Les composés de type (V) sont identifiés sans ambiguïté par spectrométrie de masse et de RMN. Les spectres de RMN du proton, bien que complexes, sont très caractéristiques et confirment la structure proposée (Figure 3). En RMN du fluor, on observe l'ensemble des signaux attendus et, en particulier, le système AB dû à la non équivalence des fluors du groupe difluorométhylène b, voisin du carbone asymétrique portant l'iode (Figure 4).

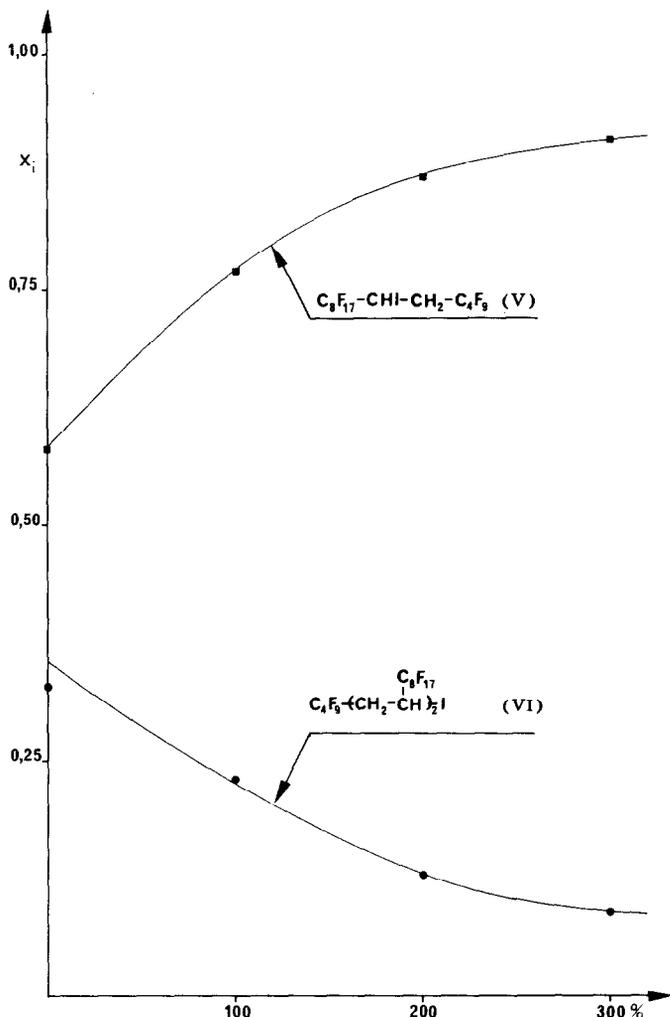


Fig. 2. Influence de l'excès de C_4F_9I par rapport à $C_8F_{17}CH=CH_2$ sur les proportions relatives des produits d'addition 1/1 - (V) et 1/2 - (VI) après 8 h à $200^\circ C$.

Les produits légers (III) et (IV) sont difficilement séparables. Nous les avons identifiés en mélange, par comparaison à des échantillons purs, préparés selon le schéma suivant:

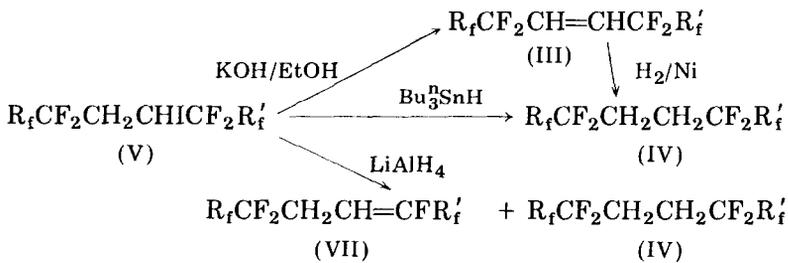


TABLEAU 1

Evaluation par CPV des rendements de la réaction d'addition thermique des iodo-1-perfluoroalcanes sur les perfluoroalkyléthylènes

Produits de départ		$R_f'CHICH_2R_f$	$R_f-(CH_2CH)_2I$
$R_f'CH=CH_2^a$	R_fI	(%) ^b	(%) ^b R_f'
$C_4F_9CH=CH_2$	C_4F_9I	84	16
$C_4F_9CH=CH_2$	$C_6F_{13}I$	91	9
$C_4F_9CH=CH_2$	$C_8F_{17}I$	92	8
$C_6F_{13}CH=CH_2$	C_4F_9I	95	5
$C_6F_{13}CH=CH_2$	$C_6F_{13}I$	94	6
$C_6F_{13}CH=CH_2$	$C_8F_{17}I$	93	7
$C_8F_{17}CH=CH_2^c$	C_4F_9I	85	15
$C_8F_{17}CH=CH_2$	$C_6F_{13}I$	86	14
$C_8F_{17}CH=CH_2$	$C_8F_{17}I$	90	10

^a Réaction effectuée à 195 °C, durée 4 h, 200% d'excès de R_fI . Le taux de conversion est alors de 100%.

^b Pourcentages relatifs des seuls produits de réaction observés.

^c Réaction effectuée à 200 °C, durée 4 h, 200% d'excès de R_fI (conversion 100%).

TABLEAU 2

Rendements et constantes physiques des produits d'addition obtenus en quantités plus importantes^a

Produits préparés	Rendements CPV (%)	Point de fusion/°C	Point d'ébullition/°C (mmHg)	Rendements pratiques (%)
$C_4F_9CHICH_2C_4F_9$	71		72(0,5)	60
$C_6F_{13}CHICH_2C_6F_{13}$	80		90(0,5)	60
$C_8F_{17}CHICH_2C_6F_{13}$	80	25	95(0,4)	60
$C_8F_{17}CHICH_2C_8F_{17}$	81	30	109(0,5)	76
$C_8F_{17}CHICH_2C_4F_9$	80		125(13)	67

^a 0,025 mol de R_fI , 0,02 mol de $R_f'CH=CH_2$, chauffés 48 h à 185 °C.

Le traitement de (V) par la potasse alcoolique conduit à un produit dont toutes les caractéristiques sont identiques à celles de (III) ainsi qu'à celles d'un bis(perfluoroalkyl)-1,2-éthylène obtenu par une voie différente [7]. De plus, l'hydrogénation catalytique, sur nickel de Raney, des composés préparés par ces deux méthodes, ou du mélange de (III) et (IV)

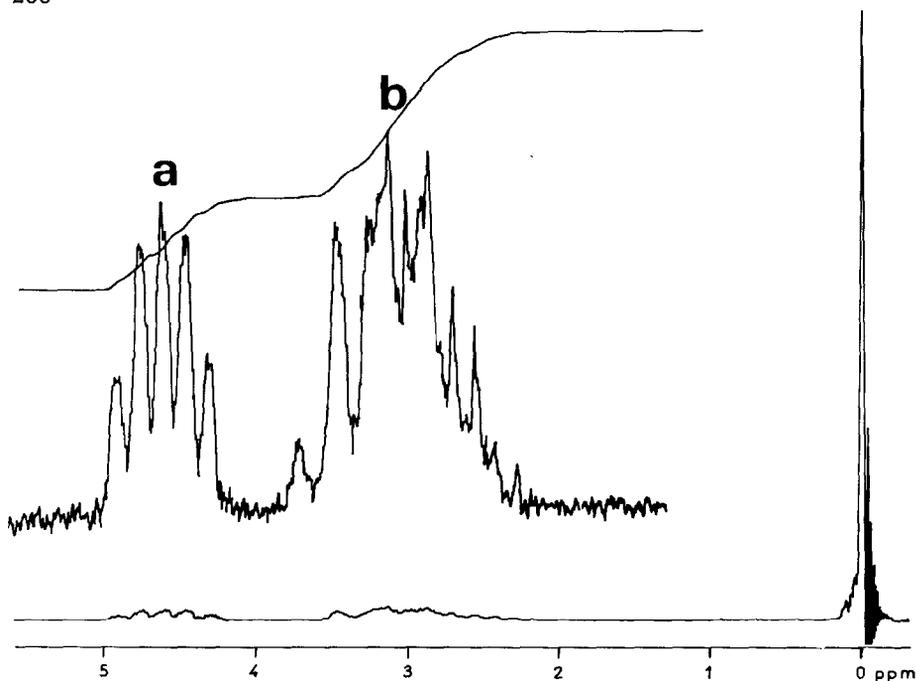


Fig. 3. Spectre de RMN¹H de C₈F₁₇CHICH₂C₄F₉ (CCl₃F + TMS).

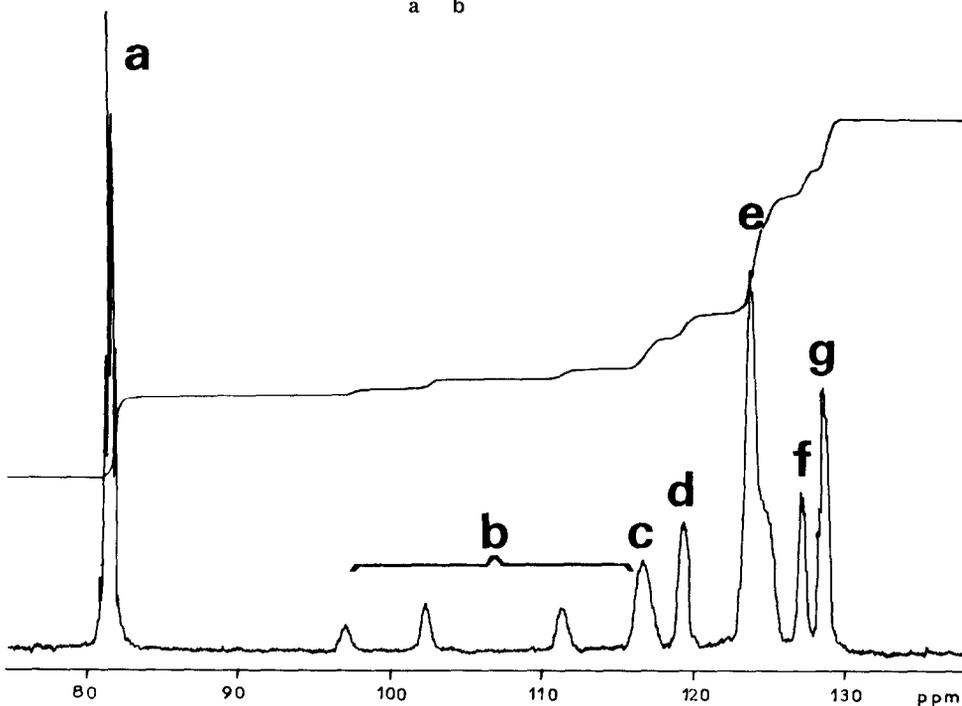
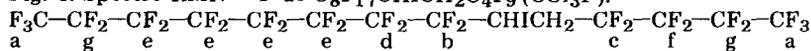


Fig. 4. Spectre RMN ¹⁹F de C₈F₁₇CHICH₂C₄F₉ (CCl₃F).



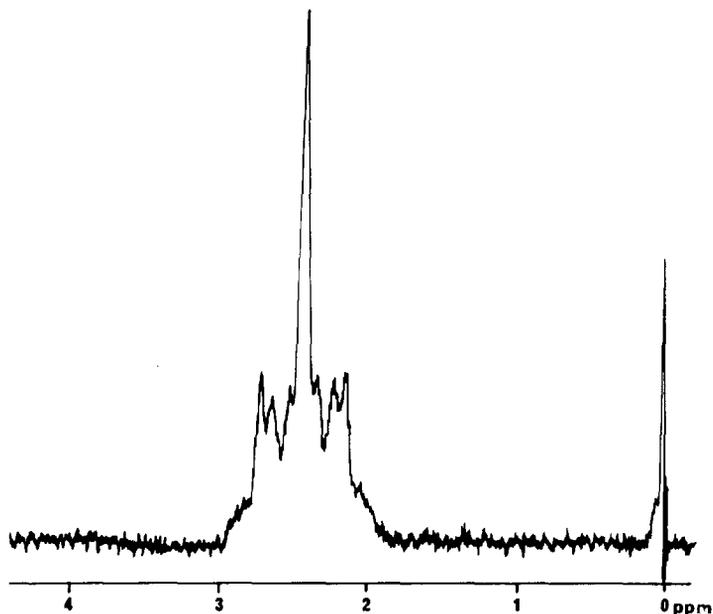


Fig. 5. Spectre RMN ^1H de $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ ($\text{CCl}_3\text{F} + \text{TMS}$).

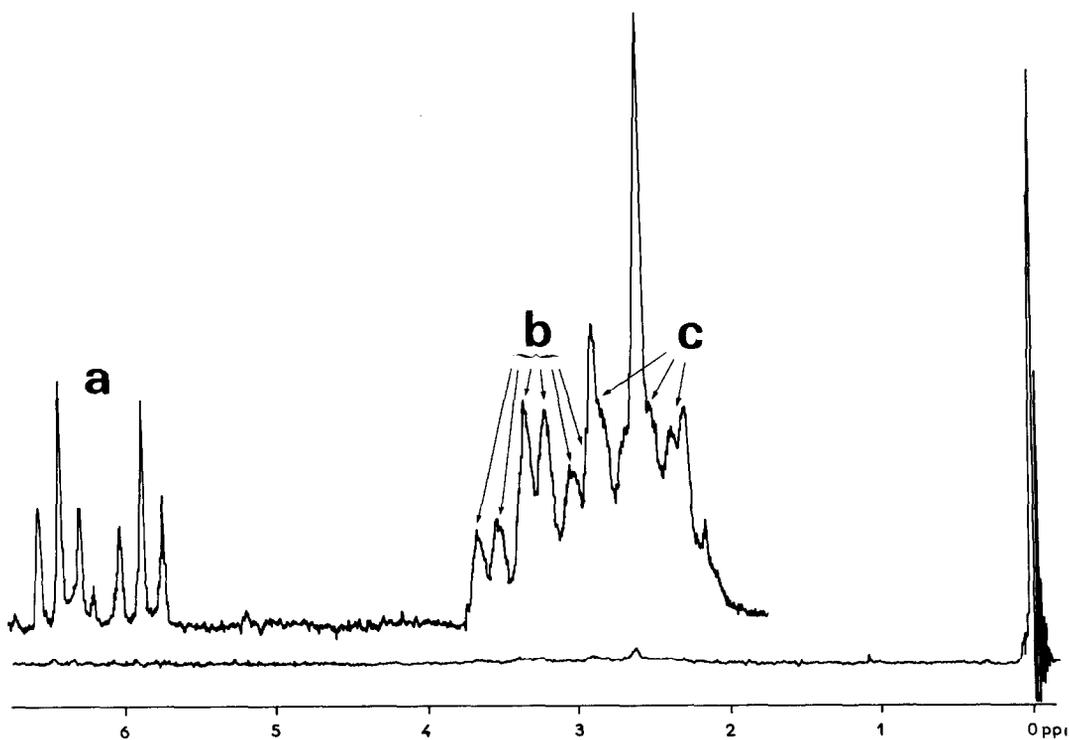


Fig. 6. Spectre RMN ^1H ($\text{CCl}_3\text{F} + \text{TMS}$) d'un mélange de $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CF}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ et de $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$, obtenu par réaction de LiAlH_4 sur $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}(\text{C}_4\text{F}_9)_2$.

conduit à un produit unique, qui est (IV), identifié par RMN du proton (Figure 5) et aussi par réduction de (V) à l'hydrure de tris(n-butyl)étain. (IV) ne peut être obtenu à l'état pur par réduction de (V) à l'hydrure de lithium et d'aluminium. Il se forme également un produit éthylénique, de structure $R_fCF_2CH_2CH=CFR'_f$ (VII), que nous n'avons pas pu séparer de (IV). (VII) a été caractérisé par RMN du proton (Figure 6). Ce type de sous produit a déjà été observé dans certaines réactions analogues [8, 9].

Le produit d'addition $1/2, I-(CHCH_2)_2-R_f$ (VI) a été isolé et purifié

$$\begin{array}{c} | \\ R'_f \end{array}$$

dans un cas ($R_f = C_4F_9$, $R'_f = C_8F_{17}$). Il a été caractérisé par analyse centésimale. Ce composé est nouveau, ainsi que tous ceux du type (V) isolés.

Partie expérimentale

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un spectromètre JEOL C-60HL, aux fréquences respectives de 60 et 56,4 MHz pour le proton et le fluor. Les spectres infrarouge ont été réalisés sur un appareil Leitz modèle IIIG et les spectres de masse sur un appareil CEC 21 - 130.

Les analyses par chromatographie en phase gazeuse ont été faites au moyen d'un chromatographe Varian-Aerograph P90, équipé d'une colonne SE-30 10% sur WAW 60/80 mesh (3 m × 6 mm).

Essais préliminaires

Influence de la température

Le mélange initial (0,01 mol de $C_8F_{17}CH=CH_2$ et 0,01 mol de C_4F_9I) est réparti dans une série de tubes. Ceux-ci sont scellés et placés dans un four à la température choisie. A intervalles de temps croissants, un tube est prélevé, refroidi, ouvert, et son contenu est analysé par CPV. Les pourcentages relatifs des constituants du mélange sont déterminés par intégration des chromatogrammes. Les résultats sont représentés graphiquement sur la Figure 1.

Influence des proportions relatives des réactifs

Quatre tubes, contenant 5×10^{-4} mol de $C_8F_{17}CH=CH_2$ et 5×10^{-4} , 10^{-3} , $1,5 \times 10^{-3}$ et 2×10^{-3} mol de C_4F_9I sont scellés et placés dans un four à 200 °C. Après 8 h, les tubes sont refroidis, ouverts, et leur contenu analysé par CPV. Les résultats sont représentés graphiquement sur la Figure 2.

Reactions tests

Les mélanges de 5×10^{-4} mol de $R'_fCH=CH_2$ (II) et de $1,5 \times 10^{-3}$ mol de R_fI (I) sont placés dans des tubes scellés, puis chauffés 4 h à 190 °C. Après refroidissement et ouverture des tubes, la composition de chaque échantillon est déterminée par CPV (voir tableau 1).

TABLEAU 3

Analyses centésimales des produits d'addition (V) isolés

Produits	Carbone		Hydrogène		Fluor		Iode	
	Calc. (%)	Tr. (%)	Calc. (%)	Tr. (%)	Calc. (%)	Tr. (%)	Calc. (%)	Tr. (%)
$C_4F_9CHICH_2C_4F_9$	20,27	20,35	0,51	0,45	57,78	57,50	21,44	21,41
$C_6F_{13}CHICH_2C_6F_{13}$	21,21	21,44	0,38	0,43	62,38	62,46	16,02	15,74
$C_8F_{17}CHICH_2C_4F_9$	21,21	21,50	0,38	0,36	62,38	62,59	16,02	15,41
$C_8F_{17}CHICH_2C_6F_{13}$	21,53	21,65	0,34	0,33	63,91	64,02	14,23	14,18
$C_8F_{17}CHICH_2C_8F_{17}$	21,78	22,39	0,30	0,34	65,13	64,77	12,79	12,40

*Bis(perfluoroalkyl)-1,2-iodoéthanes (V)**Préparation*

Dans un tube scellé, on chauffe un mélange d'oléfine (II) (0,1 mol) et d'iodo-1-perfluoroalcane (I) (0,125 mol) à 185 °C pendant deux jours. Le taux de conversion est alors de 100%. Le tube est refroidi, ouvert, son contenu est lavé par une solution aqueuse d'iodure de potassium à 10% pour éliminer les traces d'iode, séché et distillé. Les rendements et les constantes physiques des produits obtenus sont rassemblés dans le Tableau 2, les résultats de la microanalyse dans le Tableau 3. Les spectres de RMN du proton et du fluor sont tous très voisins de ceux de $C_8F_{17}CHICH_2C_4F_9$, représentés dans les Figures 3 et 4.

Action de la potasse

Dans un bicol de 50 cm³, muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on place 4×10^{-3} mol de composé d'addition (V) et 5 cm³ d'alcool éthylique. On ajoute alors goutte à goutte 5 cm³ d'une solution de potasse alcoolique à 10% (25% d'excès) à température ambiante et sous forte agitation magnétique. Après 1 h de réaction, le mélange est versé dans 20 cm³ d'eau et décanté. La phase inférieure est séchée sur tamis moléculaires et distillée, pour donner les bis(perfluoroalkyl)-1,2-éthylènes (III). Ces composés sont identiques aux bis(perfluoroalkyl)-1,2-éthylènes obtenus par une autre méthode [7], comme le montrent toutes les données spectroscopiques habituelles.

Action de l'hydrure de tris(n-butyl)étain

Un mélange de 0,1 mol de composé iodé (V) et de 0,105 mol d'hydrure de tris(n-butyl)étain est chauffé à 50 °C pendant 3 h sous atmosphère d'azote, puis décanté. La phase inférieure est constituée de bis(perfluoroalkyl)-1,2-éthane (IV) pratiquement pur, identifié par RMN du proton (Figure 5).

Action de l'hydrure de lithium et d'aluminium

Une solution de 4×10^{-3} mol du composé (V) dans 15 cm^3 d'éther anhydre est ajoutée lentement à une solution de 10^{-3} mol de LiAlH_4 dans 5 cm^3 d'éther anhydre à température ambiante. On laisse la réaction se poursuivre 24 h, puis on hydrolyse par 10 cm^3 d'une solution d'acide chlorhydrique à 10%. La phase étherée est séparée par décantation. La phase aqueuse est extraite par deux fois 5 cm^3 d'éther. Les phases étherées sont rassemblées, séchées sur MgSO_4 et évaporées sous vide. Le résidu est composé du produit de départ (V), de bis(perfluoroalkyl)-1,2-éthane (IV) et de bis(perfluoroalkyl)-1,3-fluoro-1-propène (VII).

Produit d'addition 1/2 - (VI)

Ce produit a été purifié par distillation pour un exemple, *i. e.*

$\text{I}-(\text{CHCH}_2)_2-\text{C}_4\text{F}_9$. Son analyse centésimale a donné les résultats suivants:

$$\begin{array}{c} | \\ \text{C}_8\text{F}_{17} \end{array}$$

Trouvé: C, 23,46; H, 0,43; F, 66,21; I, 10,09%. Calculé pour $\text{C}_{24}\text{H}_6\text{F}_{43}\text{I}$: C, 23,26; H, 0,48; F, 66,00; I, 10,26%. Son spectre de RMN du proton, bien que complexe, présente l'aspect attendu, son spectre de masse est également en accord avec la structure posée.

Bibliographie

- 1 D. J. Burton et L. J. Kehoe, *Tetrahedron Lett.*, (1966) 5163; *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 1339; *ibid.*, 36 (1971) 2596.
- 2 R. Gregory, R. N. Haszeldine et A. E. Tipping, *J. Chem. Soc. (C)*, (1971) 1216.
- 3 N. O. Brace, *J. Org. Chem.*, 37 (1972) 2429.
- 4 A. L. Henne et M. Nager, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73 (1951) 5527.
- 5 R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, (1952) 2504.
- 6 Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Interscience, New York, 2nd ed., Vol. 9, *The Chemistry and Chemical Technology of Fluorine*, 1966, p.686.
- 7 G. Santini, M. Le Blanc et J. G. Riess, *Tetrahedron*, 29 (1973) 2411.
- 8 F. J. Mettillie et D. J. Burton, *Fluorine Chem. Rev.*, 1 (1967) 315.
- 9 P. Piccardi, M. Modena et L. Cavalli, *J. Chem. Soc. (C)*, (1971) 3959.