

A ce niveau, il nous paraît nécessaire de signaler que, contrairement à ce que l'on pourrait attendre en extrapolant les résultats de la série perhydrogénée, le traitement alcalin de I ne conduit pas à l'alcool attendu, mais essentiellement à des produits de dégradation.

Le coût élevé des matières premières polyfluorées initiales, nous a paru en conséquence justifier une recherche complémentaire sur ce sujet.

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

Nos travaux antérieurs sur la fonctionnalisation des perfluoroiodoalcanes ($R_F I$) nous ont conduit à montrer que l'action d'un couple métallique (par ex : zinc-cuivre) sur ces composés, dans des solvants dissociants tels que : DMSO ou DMF, conduit à la formation d'un composé organométallique intermédiaire de formule $R_F ZnI$ adsorbé à la surface du métal. Le milieu réactionnel est alors hétérogène. Le phénomène d'adsorption active l'organométallique intermédiaire. La réactivité de substrats divers sur cet organozincique nous a permis d'obtenir de nombreux composés perfluorés fonctionnels [3].

Vu l'intérêt précédemment souligné, pour les alcools de type II, il nous a paru intéressant d'étendre l'étude de la réactivité du couple métallique zinc-cuivre dans ces solvants dissociants, sur les composés de type I ($R_F CH_2 CH_2 I$)*.

Nous avons pu montrer que, les $R_F CH_2 CH_2 I$ réagissent également en présence de couple métallique zinc-cuivre dans les solvants dissociants DMSO ou DMF, mais en donnant dans ce cas là une solution homogène. Suite à cette observation, il apparaissait logique de penser à la formation d'un composé organozincique intermédiaire de formule $R_F CH_2 CH_2 ZnI$ (III) solvaté dans le milieu.

Dans ce contexte, nous avons montré, en premier lieu que, par hydratation du milieu réactionnel, on obtenait le perfluoroalcoyl éthane ($R_F CH_2 CH_3$) IV, et en second lieu que, le maintien du milieu réactionnel au contact de l'air entraînait la formation progressive d'un intermédiaire, qui, après hydrolyse, aboutissait entre autres à l'alcool attendu.

* Toutefois, nous avons constaté que I réagissait dans les solvants de type étheroxyde (éther diéthylique - THF) en présence de couple métallique zinc-cuivre, de manière douce, en donnant respectivement en quantité majeure :

- dans l'éther anhydre : $R_F (CH_2)_2 - (CH_2)_2 R_F$ (70%) produit de duplication des radicaux $R_F CH_2 CH_2 \cdot$.

- dans le THF anhydre : $R_F CH_2 CH_3$ (80%)

Ces résultats sont similaires à ceux rapportés dans la littérature [4].

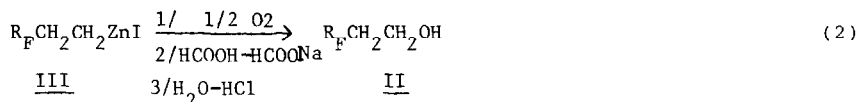
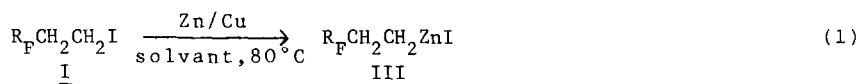
Ces observations confirmaient bien l'hypothèse d'un composé organo-zincique intermédiaire, qui, par une réaction d'oxydation suivie d'une hydrolyse du milieu réactionnel pouvait conduire à l'alcool II.

A partir de ces résultats préliminaires, une nouvelle méthode de préparation de ces alcools II a pu être mise au point [5].

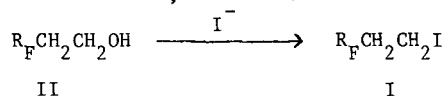
Elle consiste à :

(1) préparer l'organozincique III, par action d'un couple métallique sur I dans un solvant dissociant tel que le DMSO, la DMF, mais également dans les carbonates ou les phosphates d'alcoyles, à l'abri de l'humidité.

(2) à oxyder cet organométallique intermédiaire par un courant d'oxygène gazeux.



Remarque : Nous avons constaté que l'hydrolyse du milieu oxydé par une solution $\text{H}_2\text{O-HCl}$ (80-20) conduisait à la formation du produit de départ ($\text{R}_F\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$) I, vraisemblablement par réaction des ions I^- formés dans le milieu réactionnel, suivant :



Un tel inconvénient a pu être évité en tamponnant la solution avant hydrolyse acide (tampon : acide formique - formiate de sodium).

Ainsi qu'il est indiqué dans le tableau I, le rôle de la teneur en eau du solvant est fonction du solvant utilisé.

Une étude de l'influence de la concentration en eau sur le rendement de la réaction en alcool a été effectuée dans le cas du phosphate de butyle : Cette étude a montré que, si la concentration en eau est supérieure ou égale à 2,5 % molaire, la concentration en alcool II est nulle. Pour une teneur en eau de 0,4% molaire, la concentration en alcool formé n'est que de 50%. Un rendement quantitatif en alcool II ne peut être obtenu que pour une concentration en eau inférieure ou égale à 0,25% molaire.

Dans les autres solvants rapportés dans le tableau I des teneurs en eau de 0,2% à 0,4 % molaire ne conduisent qu'à un rendement maximum en alcool II de 30%.

TABLEAU I .

Rendements des différents produits des réactions 1 et 2 successives en fonction des solvants utilisés.

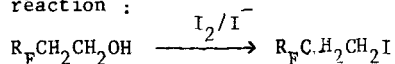
solvants \ produits obtenus	Rendements évalués après hydrolyse du milieu réactionnel		
	$R_FCH_2CH_2OH^*$	$R_FCH_2CH_3^{**}$	$R_FCH_2CH_2I^{***}$
DMSO teneur $H_2O=0,4\%M$	5%	95%	-
DMF teneur $H_2O=0,4\%M$	25%	55%	20%
carbonates d'alcoyles (éthylène-éthyle) teneur $H_2O=0,4\%M$	30%	50%	20%
phosphate de butyle teneur $H_2O=0,4\%M$	50%	30%	20%

Résultats de l'hydrolyse du milieu réactionnel :

* La formation de $R_FCH_2CH_2OH$ provient de l'hydrolyse de l'organozincique oxydé : $R_FCH_2CH_2OZnI$.

** La quantité importante de $R_FCH_2CH_3$ provient de l'hydrolyse de l'organozincique $R_FCH_2CH_2ZnI$ par le solvant utilisé.

*** $R_FCH_2CH_2I$ provient de la réaction des ions iodures présents dans le milieu, selon la réaction :



Pour des teneurs en eau équivalentes (0,2% molaire) le phosphate de butyle apparaît donc, manifestement, comme le solvant le plus intéressant (tableau II)

TABLEAU II .

Rendements en perfluoroalcoyl éthanol, obtenus au cours des réactions 1 et 2 successives, en fonction de divers solvants utilisés renfermant une teneur en eau de l'ordre de 0,2% molaire.

$R_FCH_2CH_2OH$ Rdts. solvants	$C_4F_9CH_2CH_2OH$	$C_6F_{13}CH_2CH_2OH$	$C_8F_{17}CH_2CH_2OH$
DMSO teneur $H_2O=0,2\%$	10%	10%	5%
DMF teneur $H_2O=0,2\%$	25%	25%	20%
carbonates d'alcoyles teneur $H_2O=0,2\%$	35%	35%	35%
$PO(OBu)_3$ teneur $H_2O=0,25\%$	100%	100%	100%

Notons d'autre part, que la formation importante de perfluoroalcoyl éthane ($R_FCH_2CH_3$) observée dans les solvants DMSO, DMF et carbonates d'alcoyles semble provenir d'une réaction de l'organozincique $R_FCH_2CH_2ZnI$ sur ces solvants, et non de la teneur en eau de ces derniers.

En dehors du couple zinc-cuivre, la réactivité d'autres couples métalliques a été étudiée dans le phosphate de butyle, dans les conditions optimales de la synthèse de II précédemment décrites:

L'utilisation du couple magnésium-mercure ne conduit qu'à une faible proportion d'alcool II (de l'ordre de 10%) accompagnée d'une proportion importante de perfluoroalcoyl éthane IV (60%).

L'utilisation, par contre, du couple aluminium-mercure induit une polymérisation rapide du solvant.

En conclusion, ce travail met en évidence un nouveau procédé quantitatif pour la synthèse des alcools polyfluorés de type II.

Ce procédé ne fait pas intervenir un nouveau type de réaction, puisque la synthèse organozincique est bien connue [6]. Il fait intervenir, toutefois, des solvants jusqu'à présent non utilisés dans ce type de réaction.

Dans de tels solvants, les organohalogénoziniques polyfluorés sont des intermédiaires solvatés relativement stables, mais suffisamment actifs pour être oxydés de façon ménagée.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés sur un appareil VARIAN T60 (travaillant à 56,4 MHz (^{19}F) et 60 MHz (^1H)) ainsi que sur un appareil VARIAN EM390 (travaillant à 84,7 MHz (^{19}F) et 90 MHz (^1H)). Les déplacements chimiques, dans le cas de la RMN du (^{19}F), sont comptés positivement à partir de CCl_3F , à champ croissant. Les rendements donnés dans les différents tableaux sont évalués au moyen des spectres de RMN du (^{19}F). Les pourcentages de chaque produit sont obtenus par intégration de leurs signaux caractéristiques (CF_2 très distincts, suivant le produit considéré). Ces pourcentages P_i ont été déterminés avec une bonne précision à partir de la formule : $P_i = 100 (h_i/N_i) / \sum (h_i/N_i)$, où h_i représente la hauteur de la vague d'intégration correspondant au signal du produit i , et N_i le nombre d'atomes de fluor correspondant à ce signal.

Les déplacements chimiques dans le cas de la RMN du (^1H) sont comptés positivement à partir de $\text{Si}(\text{Me})_4$. Ils sont exprimés en ppm.

Les spectres de masse ont été obtenus au moyen d'un appareil JEOL JMS D100 au Laboratoire de Spectrométrie de masse de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc.

Les produits fluorés de départ ont été fournis par la Société des Produits chimiques UGINE KUHLMANN.

a) Préparation du couple métallique zinc-cuivre

200 mg d'acétate de cuivre (10^{-3} mole) sont dissous dans 10 cm^3 d'acide acétique bouillant ; 6,5 g de zinc en poudre sont alors ajoutés par petites fractions ; le mélange étant agité vigoureusement. La réaction de réduction du cuivre est rapide et exothermique. Après refroidissement, le couple est lavé à l'acide acétique, plusieurs fois. Le couple métallique

est obtenu par décantation. L'acide acétique est évaporé sous pression réduite. Le couple est alors utilisé ainsi fraîchement préparé, en dispersion dans 30 cm³ de solvant.

b) Purification du solvant

Le solvant est déshydraté jusqu'à une teneur en eau inférieure à 0,25% molaire par séjour prolongé sur tamis moléculaire 3A ou résines desséchantes (dowex dessicant).

Les teneurs en eau des solvants ont été déterminées par la méthode de Karl-Fischer.

c) Réaction

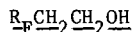
0,05 mole de R_FCH₂CH₂I (soit pour R_F = C₄F₉ : 18,7 g, R_F = C₆F₁₃ : 23,7 g ; R_F = C₈F₁₇ : 28,7 g) est additionnée goutte à goutte au couple métallique Zn/Cu, dispersé dans 30 cm³ de solvant phosphate de butyle anhydre.

Le mélange réactionnel porté à une température de 80°C est vigoureusement agité pendant deux heures, puis soumis à un courant d'oxygène durant 10 minutes.

Le milieu réactionnel est alors tamponné par une solution : acide formique - formiate de sodium, puis hydrolysé avec une solution HCl 20%. Après décantation, la partie organique est extraite à l'éther, et distillée sous pression réduite (20 mm Hg).

Ces alcools ont été identifiés par comparaison avec des échantillons authentiques.

d) Quelques caractéristiques des perfluoroalcoyl éthanol



R.M.N. = (¹⁹F) : produit pur, réf. ext. : CF₃COOH

δ_{CF_3} : 83,2 ppm $\delta_{CF_2-CH_2}$: 115,5 ppm

(¹H) : produit pur, réf. ext. : TMS

$\delta_{\text{CF}_2-\text{CH}_2}$: 2,36 ppm, triplet détriplé, $J_{\text{F-H}}$: 18 Hz, $J_{\text{H-H}}$: 7,5 Hz

δ_{OH} : 4,85 ppm, singulet (échangeable avec D_2O)

MASSE : M^+ : 264 ; 245* $\left| \text{C}_4\text{F}_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \right|$, 263 $\left| \text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \right|$,
195 $\left| (\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \right|$, 214 $\left| \text{C}_4\text{F}_8\text{CH}_2 \right|$, 227 $\left| \text{C}_4\text{F}_8\text{CH}_2\text{CH} \right|$

coupures caractéristiques d'une chaîne perfluorée en C_4F_9 :

219 $\left| \text{C}_4\text{F}_9 \right|$, 200 $\left| (\text{CF}_2)_4 \right|$, 169 $\left| \text{CF}_3(\text{CF}_2)_2 \right|$, 131 $\left| (\text{CF}_2)_2\text{CF} \right|$, 119 $\left| \text{CF}_3\text{CF}_2 \right|$,
100 $\left| (\text{CF}_2)_2 \right|$.

$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Eb.₂₀ = 87°C.

R.M.N. : (^{19}F) : produit pur, réf. ext. : CF_3COOH

δ_{CF_3} = 83,3 ppm $\delta_{\text{CF}_2-\text{CH}_2}$ = 116,4 ppm

(^1H) : produit pur, réf. ext. : TMS.

$\delta_{\text{CF}_2-\text{CH}_2}$: 2,36 ppm, triplet détriplé, $J_{\text{H-F}}$: 18 Hz, $J_{\text{H-H}}$: 7,5 Hz

$\delta_{\text{CH}_2-\text{OH}}$: 3,92 ppm; triplet détriplé, $J_{\text{H-F}}$: 18 Hz, $J_{\text{H-H}}$: 7,5 Hz

δ_{OH} : 4,62 ppm (échangeable avec D_2O)

MASSE : M^+ : 364 ; 345* $\left| \text{C}_6\text{F}_{12}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \right|$, 363 $\left| \text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \right|$,
295 $\left| (\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \right|$, 314 $\left| \text{C}_6\text{F}_{12}\text{CH}_2 \right|$, 327 $\left| \text{C}_6\text{F}_{12}\text{CH}_2\text{CH} \right|$

coupures caractéristiques d'une chaîne perfluorée en C_6F_{13} :

319 $\left| \text{C}_6\text{F}_{13} \right|$, 300 $\left| \text{C}_6\text{F}_{12} \right|$, 269 $\left| \text{CF}_3(\text{CF}_2)_4 \right|$, 231 $\left| (\text{CF}_2)_4\text{CF} \right|$

$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Eb.₂₀ = 115°C, F = 47°C.

R.M.N. : (^{19}F) : solvant : CD_3COCD_3 , réf. ext. : CF_3COOH

δ_{CF_3} : 83,5 ppm, $\delta_{\text{CF}_2-\text{CH}_2}$: 116,4 ppm

(^1H) : solvant : CD_3COCD_3 , réf. ext. : TMS

* Les fragmentations en spectrométrie de masse sont données par ordre d'intensité décroissante.

$\delta_{\text{CF}_2-\text{CH}_2}$: 2,37 ppm, triplet détriplé, $J_{\text{H-F}}$: 18 Hz, $J_{\text{H-H}}$: 7,5 Hz

$\delta_{\text{CH}_2-\text{OH}}$: 3,92 ppm, triplet, $J_{\text{H-H}}$: 7,5 Hz.

δ_{OH} : 4,68 ppm, singlet (échangeable avec D_2O).

MASSE : M^+ : 464 ; 445* $\left| \text{C}_8\text{F}_{16}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \right|$, 463 $\left| \text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \right|$,
395 $\left| (\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \right|$, 414 $\left| \text{C}_8\text{F}_{16}\text{CH}_2 \right|$, 427 $\left| \text{C}_8\text{F}_{16}\text{CH}_2\text{CH} \right|$.

coupures caractéristiques d'une chaîne perfluorée en C_8F_{17} :
419 $\left| \text{C}_8\text{F}_{17} \right|$, 400 $\left| (\text{CF}_2)_8 \right|$, 369 $\left| \text{CF}_3(\text{CF}_2)_6 \right|$.

REMERCIEMENTS

Nous remercions par l'intermédiaire de MM. BERTOCCHIO, FOULLETIER, LANTZ et MATHAIS, la Société des Produits chimiques Ugine Kuhlmann pour l'aide qu'elle nous a apportée.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 Takao Hayashi et Masashi Matsuo, Brevet Japonais, 14 avril 1972, 37 520/1972.
- 2 Richard I. Day, (to E.I. du Pont de Nemours and Co), U.S., 3,283,012 (Cl. 260-633) Nov. 1, 1966, App., May 29, 1962.
- 3 a H. Blancou, P. Moreau et A. Commeyras, Tetrahedron (1977) 33, 2061.
b H. Blancou, P. Moreau et A. Commeyras, J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1976) 715.
c A. Commeyras, H. Blancou et P. Moreau, Brevet français, 5 mars (1976) 7 606 303.
d H. Blancou et A. Commeyras, J. Fluorine Chem., (1977) 9, 309-313.
e H. Blancou et A. Commeyras, J. Fluorine Chem., (1982) 20, 255 et 267.
- 4 H. Blank, K. von Werner, A. Gisser et E. Manhart, J. Fluorine Chem., (1980) 16, 193-197.
- 5 H. Blancou, S. Bénéfice et A. Commeyras, Brevet français, 23 février (1982) 82 029 22.
- 6 a E.E. Blaise - Conférence à la Société chimique de France, 18 Nov. 1911, Bull. Soc. chim., (1911) (4), 9,1
b C.R. Noller, J. Am. Chem. Soc., (1929) 51, 594.
c R.N. Haszeldine et E.G. Walaschewski, J. Chem. Soc., (1953) 3607
d H.J. Emeleus et R.N. Haszeldine, J. Chem. Soc., (1949), 2948.
e W.T. Miller, J.E. Bergman et A.H. Fainberg, J. Am. Chem. Soc., (1957), 79, 4159.
f/A. Sekiya et N. Ishikawa, Chemistry Letters (1977), 81.

* Les fragmentations en spectrométrie de masse sont données par ordre d'intensité décroissante.