

ETUDE COMPARATIVE DE LA REACTIVITÉ D'IODURES D'ALKYLE PER ET POLYFLUORES PAR VOIE ORGANOZINCIQUE DANS DES SOLVANTS "REACTIFS"

S. Bénédicte-Malquet*, H. Blancou et A. Commeyras,

U.A. C.N.R.S. No 1097 Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place E. Bataillon, 34060 Montpellier Cédex (France)

La voie "organozincique adsorbée à la surface du couple zinc-cuivre dispersé dans un solvant approprié" constitue une méthode aisée d'accès à diverses molécules renfermant des chaînes perfluoroalkyle à partir des perfluoroiodoalcanes $R_F I$ ($R_F = C_n F_{2n+1}$). Le rôle du solvant est très important dans un tel processus.

Nous exposons ici une étude comparative dans ce contexte, de la réactivité des perfluoroiodoalcanes $R_F I$ et des perfluoroalkyl-2 iodo-1 éthanes $R_F C_2 H_4 I$ en présence de couple métallique zinc-cuivre, dispersé dans des solvants peu usités en chimie organométallique: carbonates d'alkyle, phosphates d'alkyle et sulfolane.

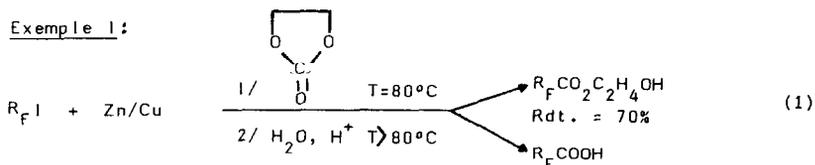
Ces solvants présentent la particularité d'être dans certains cas, solvants et réactifs vis-à-vis de l'intermédiaire organozincique ou dans d'autres cas, uniquement solvants de réaction.

1/ Solvants carbonates et phosphates d'alkyle :

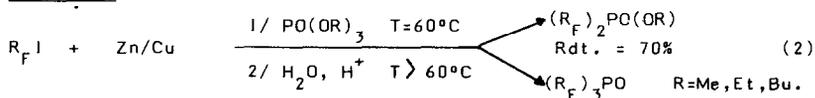
. Réactivité des perfluoroiodoalcanes $R_F I$:

Dans les solvants carbonates et phosphates d'alkyle, nous observons la formation d'un perfluoroorganozincique $R_F ZnI$, adsorbé à la surface du métal et réactif vis-à-vis du solvant utilisé, pour conduire dans le premier cas à la formation d'acides et d'esters perfluorocarboxylique et dans le deuxième, à la synthèse de phosphinates d'alkyle et d'oxydes de phosphine perfluoroalkylés.

Exemple 1 :



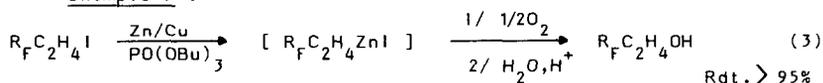
Exemple 2 :



. Réactivité des perfluoroalkyl-2 iodo-1 éthanes $R_F C_2 H_4 I$:

Nous observons dans ce cas la formation d'un organozincique polyfluoré $R_F C_2 H_4 ZnI$, solvaté dans le milieu, non réactif avec le solvant utilisé, mais toutefois susceptible d'être oxydé pour conduire après hydrolyse à la formation de perfluoroalkyl éthanol :

Exemple 3 :



2/ Solvant sulfolane :

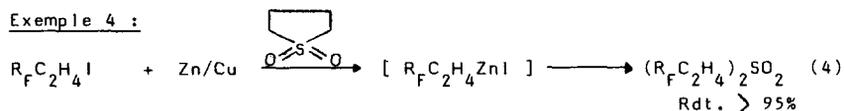
. Réactivité des perfluoroiodoalcane $R_F I$:

Dans le cas de la réactivité des perfluoroiodoalcane $R_F I$, il est observé la formation d'un perfluoroorganozincique $R_F ZnI$, solvaté dans le milieu, et de ce fait non réactif.

. Réactivité des perfluoroalkyl-2 iodo-1 éthanes $R_F C_2 H_4 I$

Ils conduisent à la formation d'un organozincique de type $R_F C_2 H_4 ZnI$ solvaté, mais réactif avec le solvant sulfolane pour conduire après deux additions nucléophiles successives suivies de réactions d'éliminations à la formation de sulfones polyfluorées symétriques.

Exemple 4 :



Au travers des diverses réactions étudiées ont été abordés, d'une part, l'intérêt des produits fluorés obtenus, d'autre part, l'influence des divers paramètres au niveau des mécanismes réactionnels (adsorption et solvation des organozinciques fluorés).

Nous remercions par l'intermédiaire de M. LANTZ, la Société ATOCHEM pour l'aide qu'elle a apportée à cette étude.

- 1 S. Bénédicte, H. Blancou et A. Commeyras, Tetrahedron, 40, 1541 (1984).
- 2 S. Bénédicte - Malouet, H. Blancou et A. Commeyras, J. Fluorine Chem., 30, 171(1985).
- 3 H. Blancou, S. Bénédicte et A. Commeyras, J. Fluorine Chem., 23, 57(1983); Brevet français 8202922(1982).
- 4 S. Bénédicte, H. Blancou et A. Commeyras, J. Fluorine Chem., 23; 47(1983).