

Received: November 13, 1986; accepted: July 4, 1987

SYNTHESE DE MATERIAUX POLYMERES TRANSPARENTS. PARTIE I

SYNTHESE DU TRIFLUOROACRYLATE DE TRIDEUTEROMETHYLE

B. BOUTEVIN, Y. PIETRASANTA, A. ROUSSEAU

Laboratoire de Chimie Appliquée - Unité Associée 1193 au CNRS  
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier  
8, rue Ecole Normale - 34075 Montpellier Cedex (France)

D. BOSC

Centre National d'Etudes des Télécommunications - LANNION B  
Route de Trégastel - Lannion (France)

SUMMARY

The acrylic ester  $F_2C=CF-CO_2CD_3$  is prepared from a mixture of difluorotetrachloroethanes  $CFCl_2-CFCl_2$  and  $CF_2Cl-CCl_3$ . The dehalogenation of these Freons, followed by the addition of  $CFCl_3$  by means of  $AlCl_3$  leads to a mixture of chlorofluoropropanes. The hydrolysis with oleum gives the acid chlorides which are then esterified by  $CD_3OD$ . The dehalogenation of the mixture by the zinc stirred in oxalic acid enables isolation of the expected ester by distillation. This compound, the refractive index of which  $n_D^{20} = 1.3667$  does not show a major absorption in the near infra-red between 0.6 and 1.4  $\mu m$ . Thus the corresponding polymer is likely to provide a good material for the core of optical fibers.

RESUME

L'ester acrylique  $F_2C=CF-CO_2CD_3$  est préparé à partir d'un mélange de difluorotétrachloroéthanés  $CFCl_2-CFCl_2$  et  $CF_2Cl-CCl_3$ . La déshalogénéation de ces fréons, suivie de l'addition du  $CFCl_3$  au moyen de  $AlCl_3$  conduit à un mélange de chlorofluoropropanes dont l'hydrolyse par l'oléum donne les chlorures d'acides estérifiés ensuite par  $CD_3OD$ . La déshalogénéation du mélange par le zinc activé par l'acide oxalique permet d'isoler l'ester attendu par distillation. Ce composé, d'indice de réfraction  $n_D^{20} = 1,3667$ , ne présente pas d'absorption notable dans le

proche infrarouge entre 0,6 et 1,4 $\mu$ m, le polymère correspondant est donc susceptible de constituer un bon matériau pour coeurs de fibres optiques tout plastique.

## INTRODUCTION

Nous avons vu que l'introduction d'atomes d'halogènes dans les polymères amorphes contribue à diminuer leur absorption dans le proche infrarouge diminuant ainsi l'atténuation lorsque le polymère est utilisé dans les composants optiques passifs [1]. Les composés à base de liaisons carbone deutérium ont une transmission nettement améliorée dans le spectre visible, mais reste encore faible dans le proche IR ; c'est le cas du PMMA-d8 [2]. On sait d'autre part que l'introduction d'atomes beaucoup plus lourds que le deutérium déplace considérablement les bandes d'absorption dues aux liaisons C-X, et donc, par exemple, que la substitution par des atomes de fluor va améliorer la transparence non seulement dans le visible, mais aussi, dans le proche IR [27]. En ce qui nous concerne, nous nous intéressons aux monomères acryliques ne comportant pas d'atome d'hydrogène tel que  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CO}_2\text{CD}_3$  [3]. Dans ce domaine on connaît essentiellement les récents travaux de la Société Japonaise DAIKIN KOGYO [4]. En effet, les auteurs préparent une série d' $\alpha$ -fluoroacrylates deutériés parmi lesquels on remarque l'acrylate  $\text{CD}_2=\text{CF}-\text{CO}_2\text{CD}_3$ . Ils soulignent l'intérêt de tels monomères pour accéder à des matériaux optiques susceptibles d'être utilisés dans le coeur de fibres optiques plus résistants à la température et ayant de meilleures propriétés mécaniques que leurs homologues PMMA-d8. Il a été montré par de récents travaux de NTT [2] que la fluoration de styrène diminuait l'absorption d'eau qui est un absorbant du proche IR ; on peut donc penser que nos produits auront une reprise d'eau moins grande que leurs homologues méthacryliques hydrogénés ou deutériés. Enfin, on sait que les  $\beta,\beta,\alpha$ -trifluoroacrylates peuvent conduire à des polymères difficilement et en présence de rayons  $\gamma$  s'il s'agit de faire une homopolymérisation [5] et quantitativement dans des conditions drastiques (3000 atm., 160°C) [6]. Les copolymérisations sont plus faciles et donnent des polymères intéressants pour notre objectif avec notamment des fluoro-oléfines [7]. Nous pensons que le monomère  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CO}_2\text{CD}_3$  constituera une bonne optimisation par rapport aux monomères précédents, en ce qui concerne les propriétés optiques.

## RESULTATS ET DISCUSSIONS

Nous avons relevé dans la littérature quatre méthodes permettant d'accéder aux trifluoroacrylates.

La première de ces méthodes fait intervenir des dérivés organométalliques du trifluoroéthylène [8],[9],[10]. Ainsi le composé  $\text{CF}_2=\text{CF}$  Métal soumis à une carbonation donne l'acide trifluoroacrylique.

La deuxième permet d'obtenir les composés  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CO}_2\text{R}$  par pyrolyse de succinates du type  $\text{FOC}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CO}_2\text{R}$  [11], [12] où R est un groupement alkyle.

La troisième méthode fait intervenir des dérivées propañoïques à partir desquels on effectue une réaction d'élimination de FBr, HF ou  $\text{Cl}_2$  [13], [14], [15]. Par exemple RENDALL et Coll. préparent le composé  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CO}_2\text{CH}_3$  à partir de  $\text{CF}_3-\text{CFH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$  par élimination de HF à très haute température ( $600^\circ\text{C}$  à  $800^\circ\text{C}$ ). Il faut accorder une mention particulière aux travaux de PALETA et POSTA qui, dès 1966, mettent au point les bases de la réaction  $\text{CFCl}=\text{CFCl} + \text{CFCl}_3$  en présence de  $\text{AlCl}_3$  [16] ce qui permet d'obtenir les matières premières pour l'obtention de  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CO}_2\text{R}$ .

Enfin la quatrième méthode est celle décrite par DEDEK et Coll. [19] qui préparent le produit  $\text{CF}_2\text{Br}-\text{CFX}-\text{CH}=\text{CH}_2$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{F}$ ) par télomérisation de  $\text{CF}_2\text{Br}-\text{CFXBr}$  avec l'éthylène, ensuite une oxydation et une estérification conduisent au composé  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CO}_2\text{CH}_3$ .

Notre objectif consiste à effectuer la synthèse du composé  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CO}_2\text{CD}_3$ , avec un rendement convenable et par une méthode suffisamment intéressante sur le plan économique pour être mise en oeuvre industriellement.

Pour cela, nous disposons comme produits de départ d'un mélange des composés  $\text{CFC1}_2\text{-CFC1}_2$  1 a et  $\text{CF}_2\text{Cl-CCl}_3$  1 b (F 112 de la société ATOCHEM) dans les proportions respectives de 65 % et 35 %. Par la suite de réactions prévues (voir Figure 1) le composé 1 a est susceptible de conduire au produit attendu cependant le fait que nous disposions d'un mélange de deux réactifs nous oblige à travailler sur des mélanges de dérivés de ces halogénoalcanes et à effectuer pour chaque produit l'identification rigoureuse lors des diverses étapes.

Le mélange 1a + 1b est soumis à la déchloration par le zinc et l'on obtient avec un rendement de 90 % un nouveau mélange de deux composés insaturés contenant 65 % de composé  $\text{CFC1}=\text{CFC1}$  2a et 35 % de 2b  $\text{CF}_2=\text{CCl}_2$ .

On fait réagir sur ce nouveau mélange 2a + 2b le monofluorotrichlorométhane en présence de chlorure d'aluminium. On obtient ainsi un mélange de produits constitué par 75 % de composés de formule brute  $\text{C}_3\text{F}_3\text{Cl}_5$  [11] et 25 % d'une autre série de composés de formule brute  $\text{C}_3\text{F}_2\text{Cl}_6$ , le taux de conversion à partir du mélange 2a + 2b étant de 90 %. La composition finale est donc la suivante :

	- $\text{CFC1}_2\text{-CFC1}$ - $\text{CFC1}_2$	<u>3a</u>	18 %
	- $\text{CF}_2\text{Cl}$ - $\text{CFC1}$ - $\text{CCl}_3$	<u>3b</u>	43 %
$\text{C}_3\text{F}_3\text{Cl}_5$ :	- $\text{CF}_3$ - $\text{CCl}_2$ - $\text{CCl}_3$	<u>3c</u>	21 %
	- $\text{CFC1}_2$ - $\text{CF}_2$ - $\text{CCl}_3$	<u>3d</u>	18 %
	- $\text{CFC1}_2$ - $\text{CFC1}$ - $\text{CCl}_3$	<u>3a'</u>	49 %
$\text{C}_3\text{F}_2\text{Cl}_6$ :	- $\text{CF}_2\text{Cl}$ - $\text{CCl}_2$ - $\text{CCl}_3$	<u>3b'</u>	20 %
	- $\text{CCl}_3$ - $\text{CF}_2$ - $\text{CCl}_3$	<u>3d'</u>	31 %

Les composés 3a et 3d proviennent de l'addition de  $\text{CFC1}_3$  respectivement sur les oléfines 2a et 2b après la coupure de la liaison C-Cl et les composés 3b et 3c de l'addition de ce même télogène après coupure de la liaison C-F les deux coupures étant possibles en présence de  $\text{AlCl}_3$ .

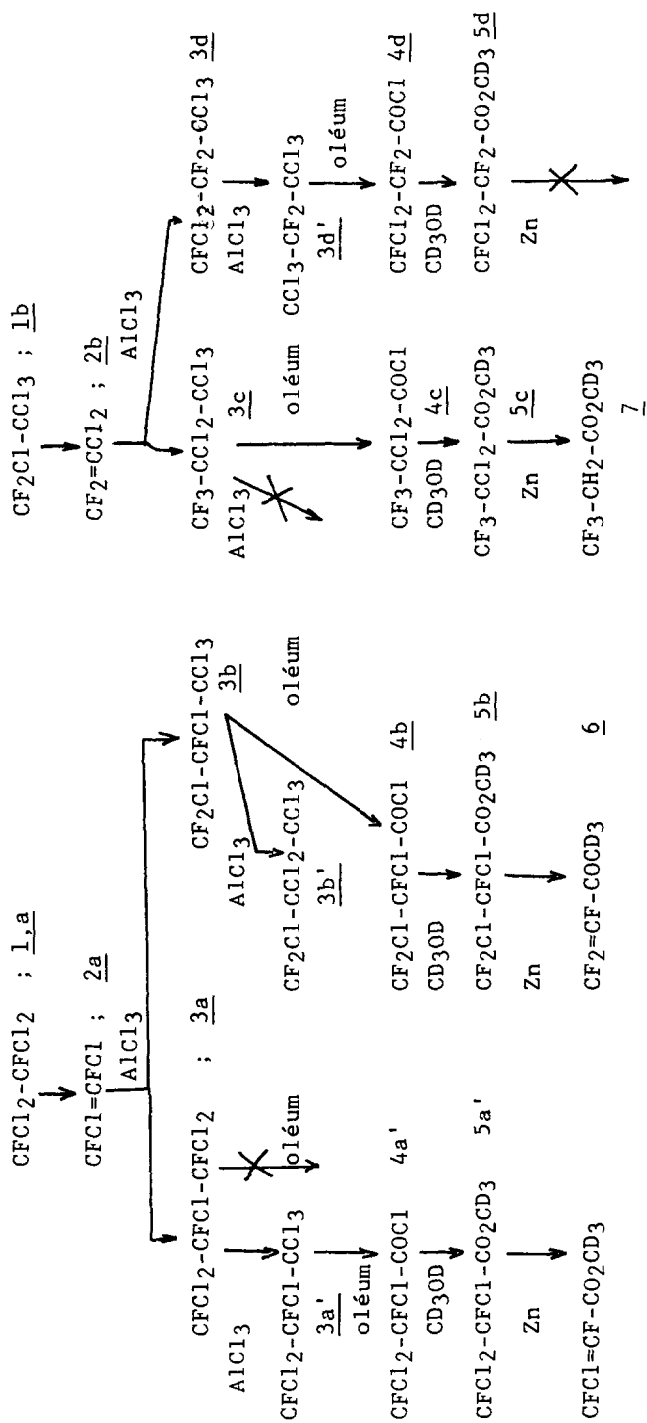


Fig. 1. Schéma réactionnel.

Le dernier groupe de produits est dérivé du premier 3a' provenant vraisemblablement de 3a, 3b' de 3b et 3d' de 3d par substitution d'un atome de fluor des groupements -CFC1- ou CFC1<sub>2</sub> par un atome de chlore comme nous l'avons montré, par exemple, dans le cas du composé 3d [19, 20].

La séparation entre les composés 3a à 3d d'une part, et les composés 3a' à 3d' d'autre part, se fait simplement par distillation.

La troisième étape consiste à hydrolyser les groupements -CCl<sub>3</sub> des composés 3a à 3d par l'oléum [20]. A 120° C, pendant 10 h environ, on réalise la réaction, puis on distille un mélange de chlorures d'acides de formule brute C<sub>3</sub>F<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>O entre 80 et 90° C sous la pression atmosphérique, le rendement est de 80 %. Les trois composés CF<sub>2</sub>Cl-CFC1-COCl 4b, CF<sub>3</sub>CCl<sub>2</sub>COCl 4c et CFC1<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>COCl 4d dérivent respectivement de 3b, 3c et 3d. Le produit 3a, dans ces conditions, ne peut être hydrolysé. On réalise ensuite l'estérification de ces chlorures d'acides par le méthanol-d<sub>4</sub> et l'on obtient respectivement de façon quantitative les trois esters attendus CF<sub>2</sub>Cl-CFC1-CO<sub>2</sub>CD<sub>3</sub> 5b, CF<sub>3</sub>CCl<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>CD<sub>3</sub> 5c et CFC1<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>CD<sub>3</sub> 5d. La dernière étape consiste à faire la déshalogénéation de 5b. Nous disposons pour cela de plusieurs méthodes. Tout d'abord à partir des dérivés du phosphore tels que P(OEt)<sub>3</sub> [21, 22] sur des composés polychlorofluorés et P(Ø)<sub>3</sub> [23] et ensuite, plus couramment, à partir du zinc [24]. Nous avons essayé les diverses méthodes citées soit directement telles qu'elles sont décrites, soit en modifiant les conditions en solvant (éther diisopropylique par exemple au lieu de l'éther éthylique) ou en cocatalyseur (dopage avec 5 % de cuivre dans la déshalogénéation par le zinc). Le meilleur rendement que nous avons obtenu est de 50 % ; il est réalisé dans la réaction de déchloration effectuée par le zinc dans l'éther éthylique après activation de Zn in situ par l'acide oxalique. Ainsi, à partir du composé 5b, on obtient l'ester CF<sub>2</sub>=CFCO<sub>2</sub>CD<sub>3</sub> 6 par distillation à 85° c sous 760 torrs, les autres composés 5c et 5d présents en mélange avec 5b ne peuvent évidemment pas réagir avec le zinc et restent dans le résidu de distillation puisque leur point d'ébullition est de 125° C à la pression atmosphérique.

La quantité de composé 6 obtenu dépend de la proportion d'acide oxalique introduite dans le milieu cependant un excès de cet acide est nuisible car il favorise la substitution des atomes de chlore par des atomes d'hydrogène. Cette réaction parasite a notamment été montrée dans le cas de l'ester  $\text{CF}_3\text{-CCl}_2\text{-CO}_2\text{CD}_3$  5c qui conduit à l'ester 7  $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{CD}_3$ .

Enfin sur la fraction secondaire des composés 3a', 3b' et 3d' précédemment isolée, la même suite de réactions que précédemment est réalisée. Le composé 3d' ne peut conduire à l'ester insaturé, le composé 3b' qui est dans les plus faibles proportions dans le mélange ne nous a pas permis d'accéder au dérivé attendu  $\text{CF}_2=\text{CCl-CO}_2\text{CD}_3$  par contre, à partir de 3a', nous avons bien obtenu les deux esters  $\text{CFCl}=\text{CF-CO}_2\text{CD}_3$  cis 8 et trans 9.

Nous avons identifié les composés décrits ci-dessus essentiellement par RMN du  $^{19}\text{F}$  et du  $^{13}\text{C}$ . Dans le cas des mélanges, dont les constituants sont souvent impossibles à séparer totalement nous avons, dans la plupart des cas, enrichi par distillation en l'un d'eux. Ceci nous a permis de donner avec précision tous les déplacements chimiques et constantes de couplage spécifiques à chacun d'eux. Ces valeurs sont reportées dans la partie expérimentale cependant nous donnons ici, à titre de références, celles qui concernent les produits principaux de la filière conduisant à l'ester 6.

Ainsi le composé 2a  $\text{CFCl}=\text{CFCl}$  existe sous les formes E qui donne un signal à 121 ppm et Z à 106 ppm ces composés étant symétriques. En ce qui concerne le composé 3b, en RMN du  $^{19}\text{F}$  (référence  $\text{CFCl}_3$ ), on obtient un système normal ABX dont la partie X le  $-\text{CFCl}$ -central résonne à 115 ppm, et les parties A et B respectivement à 57,7 et 57,6 ppm ( $J_{\text{AX}} = 13$  Hz,  $J_{\text{BX}} = 3,4$  Hz et  $J_{\text{AB}} = 154$  Hz).

Pour le chlorure d'acide 4b on constate en RMN du  $^{19}\text{F}$  un blindage du système ABX car  $\delta_{\text{AB}} = 70,5$  ppm et  $\delta_{\text{X}} = 123,5$  ppm et en RMN du  $^{13}\text{C}$  on a une variation importante du déplacement chimique du carbone fonctionnel qui passe de 96 à 163,24 ppm. En ce qui concerne l'ester 5b les spectres sont comparables à ceux du chlorure d'acide 4b mais on les voit apparaître en RMN du  $^{13}\text{C}$  le signal du  $\text{CD}_3$  à 53,75 ppm ( $J_{\text{C-D}} = 32,19$  Hz). Enfin les caractéristiques du produit final 6 sont reportées dans le tableau 1.

TABLEAU 1

Caractéristiques spectrales du composé 6

composé Analyses	$  \begin{array}{c}  \text{F}_b \quad \quad \text{F}_a \\  \quad \quad \quad   \\  \quad \quad \quad \text{C}_4 = \text{C}_3 \quad - \text{C}_2 \quad - \text{O} - \text{C}_1 \text{D}_3 \\  \quad \quad \quad / \quad \quad \quad    \\  \quad \quad \quad \text{F}_c \quad \quad \quad \text{O}  \end{array}  $
$^{13}\text{C}$	$\delta_{\text{C}_1}^* = 51,39$ heptuplet $J_{\text{C}_1-\text{D}} = 23,19$ Hz $\delta_{\text{C}_2} = 159$ $J_{\text{C}_2-\text{F}_a} = 26,85$ Hz doublet détriplé $J_{\text{C}_2-\text{F}_b} = 7,32$ Hz ou $J_{\text{C}_2-\text{F}_c} = 7,32$ Hz $\delta_{\text{C}_3} = 121,95$ $J_{\text{C}_3-\text{F}_a} = 238,037$ Hz doublet dédoublé redédoublé $J_{\text{C}_3-\text{F}_c} = 39,063$ Hz $J_{\text{C}_3-\text{F}_b} = 19,531$ Hz $J_{\text{C}_3-\text{F}_c} = 19,531$ Hz $J_{\text{C}_3-\text{F}_b} = 39,063$ Hz $\delta_{\text{C}_4} = 158,05$ $J_{\text{C}_4-\text{F}_b} = 300,293$ Hz triplet dédoublé $J_{\text{C}_4-\text{F}_c} = 300,293$ Hz $J_{\text{C}_4-\text{F}_a} = 41,504$ Hz
$^{19}\text{F}$	$\delta_{\text{F}_a} = 183$ $J_{\text{F}_a-\text{F}_b} = 39$ Hz doublet redédoublé $J_{\text{F}_a-\text{F}_c} = 121,5$ Hz $\delta_{\text{F}_b} = 87$ $J_{\text{F}_b-\text{F}_c} = 27$ Hz $\delta_{\text{F}_c} = 98$
IR	$\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1760 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1780 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{C}-\text{D}}$ entre $2000 \text{ cm}^{-1}$ et $2300 \text{ cm}^{-1}$

\* Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm.



Afin de conclure sur les propriétés optiques de l'ester 6 il convient maintenant d'analyser son absorption en infrarouge et son indice de réfraction.

En ce qui concerne l'absorption en I.R. nous avons représenté celle-ci dans la région 0,8 à 2  $\mu\text{m}$  sur la figure 2. Nous la comparons avec l'absorption du Méthacrylate de Méthyle. On constate que l'ester 6 ne présente aucune absorption entre 0,6 et 1,4  $\mu\text{m}$  et que celle-ci est très faible entre 1,4 et 2  $\mu\text{m}$  lorsqu'on la compare à celle du MMA de référence. Nous avons donc, comme prévu, préparé un monomère particulièrement bien adapté pour la réalisation de fibres optiques tout plastique et dont l'atténuation intrinsèque sera suffisamment faible pour accéder à des fibres performantes.

L'indice de réfraction  $n_D^{20} = 1,3667$  est faible, comme on pouvait s'y attendre, compte tenu du taux de fluor élevé de la molécule. Cependant nous avons montré qu'il existe des monomères fluorés dont l'indice de réfraction est encore plus faible [1,25]. Nous avons reporté certaines valeurs connues dans le tableau 2 des indices de réfraction  $n_D^{20}$  de certaines acrylates et carbonates de vinyle fluorés.

Tableau 2

Indices de réfraction d'acrylates et de carbonates de vinyle fluorés

Monomère fluoré	$n_D^{20}$	Réf.
$\text{H}_2\text{C} = \text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}_6\text{F}_3$	1,338	25
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{C}_7\text{F}_{15}$	1,328	25
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}_2-\text{CH}_2-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n-\text{H}$ $n = 1$	1,3588	26
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_6\text{F}_{13}$	1,3441	25
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CF}_3$	1,3552	25
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$	1,3624	26

On sait par ailleurs que les indices de réfraction des polymères subissent généralement une augmentation de 0,05 à 0,07 par rapport à ceux des monomères [26]. Ceci permet donc de prévoir le

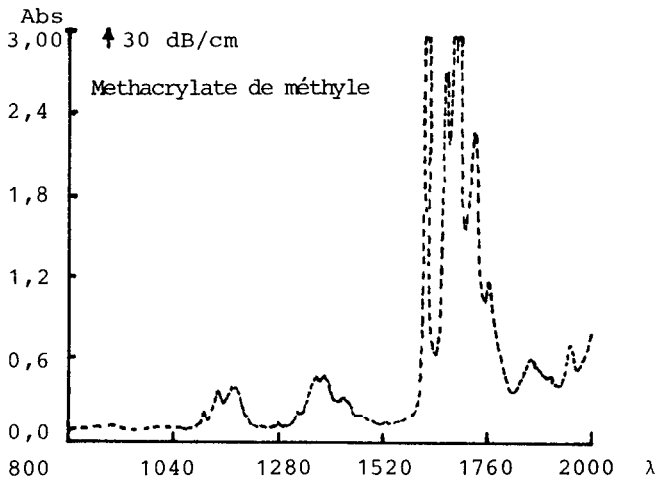
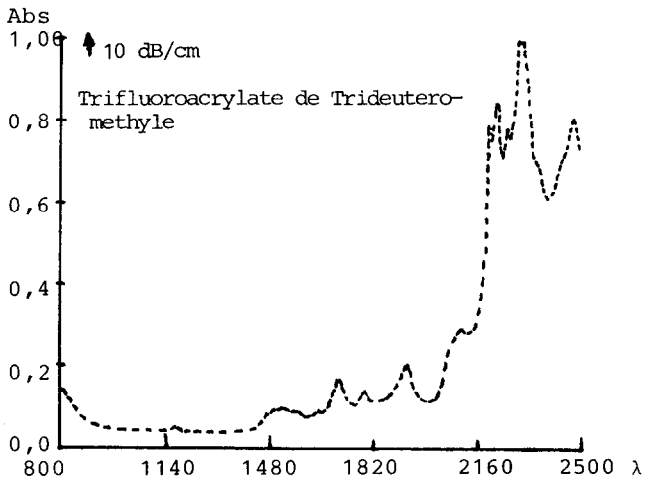


Fig. 2. Spectre NIR du TFAMD et du MMA entre 0,8  $\mu\text{m}$  et 2,0  $\mu\text{m}$  respectivement en ordonnée de 0 dB/cm à 10 dB/cm et 0 dB/cm à 30 dB/cm. Le niveau d'absorption de base correspond en particulier aux pertes par diffusion et aux réflexions de Fresnel (de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-2}$  D.O.)

domaine d'utilisation des polymères correspondants et le polymère contenant  $F_2C=CF-CO_2CD_3$  peut donc être utilisé pour la réalisation de cœurs de fibres optiques tandis que les polymères correspondants aux monomères du Tableau 2 peuvent être utilisés pour la réalisation des gaines.

## CONCLUSION

Nous avons réalisé la synthèse de l'ester acrylique perfluorodéutérié  $F_2C=CF-CO_2CD_3$ . L'analyse de son absorption dans le proche infrarouge et la comparaison de son indice de réfraction avec ceux d'autres acrylates ou carbonates d'alcools fluorés à chaîne longue permettent de conclure que le polymère correspondant peut constituer un bon matériau pour la réalisation de cœurs de fibres optiques tout plastique.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres dans le proche infrarouge ont été obtenus avec un appareil VARIAN CARY 2300 et les spectres IR classiques avec un spectrophotomètre PERKIN ELMER 398.

Les spectres de RMN du  $^1H$  ont été obtenus avec un appareil VARIAN EM 360 en utilisant le TMS comme référence interne. Les spectres de RMN du  $^{19}F$  ont été enregistrés sur un appareil VARIAN EM 390 dont la fréquence est égale à 84,67 MHz. Les déplacements chimiques sont exprimés en p.p.m. par rapport à  $CFCl_3$  et sont comptés positivement à champ croissant.

Les spectres de RMN du  $^{13}C$  ont été enregistrés sur un appareil BRUCKER W.P. 80. (référence TMS). Tous les déplacements chimique ( $\delta$ ) sont exprimés en ppm.

Les chromatographies en phase vapeur ont été réalisées au moyen d'un chromatographe GIRDEL, série 30, à détecteur à ionisation de flamme, muni d'un intégrateur HEWLETT PACKARD, série 3390 A. La colonne utilisée est du type FFAP (pour les composés acides) d'une

longueur de 1 m, de diamètre intérieur 1/8 de pouce, remplie d'une phase stationnaire chromosorb GAW DMCS 80/100, imprégnée de 5 % d'une phase liquide FFPA, avec comme gaz vecteur l'azote sous pression d'entrée de 0,5 bar. Pour contrôler la pureté des esters, nous utilisons des colonnes OV1 ou OV17, de longueur 1 m, de diamètre intérieur 1/8 de pouce garnies d'une phase stationnaire à 2,5 % de graisse de silicone sur chromosorb G.

Les indices de réfraction à 20° C ont été mesurés avec un réfractomètre universel O.P.L. commercialisé par la société SOPELEM. Pour les valeurs de l'indice de réfraction comprises entre 1,3 et 1,7 la précision est de  $\pm 0,00015$ .

### Déshalogénéation du mélange de chlorofluoroéthane

Dans un ballon à deux tubulures muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, 3 moles de zinc et 250 cm<sup>3</sup> d'éthanol sont préchauffés à 70° C pendant une demi heure. Puis quelques cm<sup>3</sup> de F<sub>112</sub> sont versés dans le mélange. Une fois la réaction amorcée, c'est-à-dire à l'apparition d'un reflux à la température de 20° C, le restant du F<sub>112</sub> dilué avec l'éthanol est ajouté (au total deux moles). On distille à la pression atmosphérique et le distillat récupéré est purifié des traces d'éthanol par distillation sur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Le mélange initial 65/35 (observé par RMN du <sup>19</sup>F) est transformé en mélange d'oléfines CFC1=CFC1 2a et CF<sub>2</sub>=CCl<sub>2</sub> 2b dans les proportions initiales avec un rendement de 90 %.

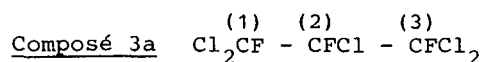
<u>composé 2b</u>	F <sub>2</sub> C = CCl <sub>2</sub>		
	(a) (1) (2)		
RMN <sup>19</sup> F	(réf. CFC1 <sub>3</sub> )	F <sub>a</sub> = 88.10 <sup>-6</sup>	(s)
RMN <sup>13</sup> C	(réf. TMS)	δ <sub>C<sub>1</sub></sub> = 154,47.10 <sup>-6</sup>	(t)      J <sub>C<sub>1</sub>F<sub>a</sub></sub> = 289 Hz
		δ <sub>C<sub>2</sub></sub> = 89,41.10 <sup>-6</sup>	(t)      J <sub>C<sub>2</sub>F<sub>a</sub></sub> = 44 Hz

### Addition de CFC1<sub>3</sub> sur le mélange 2a et 2b par AlCl<sub>3</sub>

La réaction d'addition du CFC1<sub>3</sub> (distillé au préalable sur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) sur le mélange des deux oléfines 2a et 2b s'effectue par AlCl<sub>3</sub> dans les conditions molaires suivantes :

$$(CFC1_3)/(2a + 2b) = 2 \text{ et } (CFC1_3)/(AlCl_3) = 10$$

Le mélange réactionnel est laissé 12 heures à une température comprise entre 20° et 25° C. Ensuite le mélange est filtré, lavé à l'eau et distillé : on obtient deux fractions, contrôlées en CPV, l'une de point d'ébullition 50-55° C sous 20 torrs et de formule brute  $C_3F_3Cl_5$  environ 75 % du total, l'autre de point d'ébullition 80-85°C sous 20 torr de formule brute  $C_3F_2Cl_6$  constituant les 25 % restants.



(a) (b) (c)

RMN  $^{19}F$  (réf.  $CFCl_3$ )

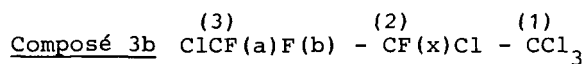
$\delta_a = 60,6$  (d)  
 $\delta_b = 116,9$  (t)

$J_{ab} = 15$  Hz

RMN du  $^{13}C$  (réf. TMS)

$\delta_{C_1} = 117,9$  (d,dd)  
 $\delta_{C_2} = 110,78$  (d,dd)

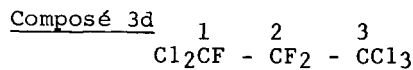
$J_{C_1F_a} = 310,12$  Hz  
 $J_{C_1F_b} = 33$  Hz  
 $J_{C_2F_b} = 273,8$  Hz  
 $J_{C_2F_a} = 27,5$  Hz



RMN  $^{13}C$  (réf. TMS)

$\delta_{C_1} = 96,01$  (d,dt)  
 $\delta_{C_2} = 110,67$  (d,dt)  
 $\delta_{C_3} = 125,71$  (t,dd)

$J_{C_1F_x} = 33$  Hz  
 $J_{C_1F_b} = 3,3$  Hz  
 $J_{C_2F_x} = 273,8$  Hz  
 $J_{C_2F_b} = 30,8$  Hz  
 $J_{C_2F_a} = 304,6$  Hz  
 $J_{C_3F_b} = 35,2$  Hz  
 $J_{C_3F_x}$



(b) (a)

RMN  $^{19}F$  (ref  $CFCl_3$ )

$\delta_a = 103$  (d)  
 $\delta_b = 63.$  (t)

$J_{ab} = 6$  Hz

RMN  $^{13}\text{C}$  (ref TMS)

$$\delta_{\text{C}_1} = 115,91 \quad (\text{d,dt})$$

$$\delta_{\text{C}_2} = 112,15 \quad (\text{t,dd})$$

$$\delta_{\text{C}_3} = 93,1 \quad (\text{t})$$

$$J_{\text{C}_1\text{F}_b} = 309 \text{ Hz}$$

$$J_{\text{C}_1\text{F}_a} = 38,5 \text{ Hz}$$

$$J_{\text{C}_2\text{F}_a} = 273,8 \text{ Hz}$$

$$J_{\text{C}_2\text{F}_b} = 29,7 \text{ Hz}$$

$$J_{\text{C}_3\text{F}_a} = 35,75 \text{ Hz}$$

Composé 3a'       $\text{CFCl}_2 - \text{CFCl} - \text{CCl}_3$ 

(a)      (b)

$$\delta_a = 57,7 \quad (\text{d})$$

$$\delta_b = 108,75 \quad (\text{d})$$

$$J_{ab} = 14,8 \text{ Hz}$$

Composé 3b'       $\text{CF}_2\text{Cl} - \text{CCl}_2 - \text{CCl}_3$ 

(a)

$$\text{RMN } ^{19}\text{F} \quad \delta_a = 54 \quad (\text{S})$$

Composé 3d'       $\text{CCl}_3 - \text{CF}_2 - \text{CCl}_3$ 

(a)

$$\text{RMN } ^{19}\text{F} \quad \delta_a = 97,25 \quad (\text{S})$$

Synthèse de chlorures d'acide

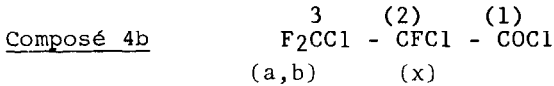
Au mélange d'isomères  $\text{C}_3\text{F}_3\text{Cl}_5$ , nous ajoutons 300 g d'oléum 20 % et une quantité catalytique d'oxyde mercurique.

Le temps de réaction est fixé à 12 heures et la température à  $120^\circ \text{C}$ .

Les différents chlorures d'acide de formule brute  $\text{C}_3\text{F}_3\text{Cl}_3\text{O}$  sont obtenus par distillation directe du mélange réactionnel. Une fraction  $\text{Eb}_{760} = 82-89^\circ \text{C}$  (180 g soit 0,83 mole) correspondant à un rendement de 80 %, est recueillie puis analysée par RMN  $^{19}\text{F}$  et  $^{13}\text{C}$ .

Nous constatons que le produit 3a  $\text{CFCl}_2 - \text{CFCl} - \text{CFCl}_2$  n'apparaît plus dans la fraction obtenue, il n'a donc pas subi de transformation et il reste dans le résidu de distillation, étant donné sa température d'ébullition  $150^\circ \text{C}$  sous 760 mm de mercure. Remarquons

que dans le cas où l'on disposerait de FREON 112 symétrique pur, c'est au niveau de cette étape que se produit la purification du produit 4b  $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CFCl}-\text{COCl}$ . Les proportions en chlorures d'acide 4b, 4c, 4d sont respectivement 58 %, 25 % et 17 %.

RMN  $^{13}\text{C}$ 

$$\begin{array}{ll} \delta_{\text{C}_1} = 163,24 \cdot 10^{-6} \text{ (d)} & J_{\text{C}_1\text{F}_x} = 36,6 \text{ Hz} \\ \delta_{\text{C}_2} = 102,22 \cdot 10^{-6} \text{ (d,dt)} & J_{\text{C}_2\text{F}_x} = 273,5 \text{ Hz} \\ \delta_{\text{C}_3} = 122,79 \cdot 10^{-6} \text{ (t,dd)} & J_{\text{C}_2\text{F}_b} = 33 \text{ Hz} \\ & J_{\text{C}_3\text{F}_b} = 301,50 \text{ Hz} \\ & J_{\text{C}_3\text{F}_x} = 33 \text{ Hz} \end{array}$$



RMN  $^{19}\text{F}$   $\delta_{\text{F}} = 76,2 \cdot 10^{-6} \text{ (s)}$

RMN  $^{13}\text{C}$   $\begin{array}{ll} \delta_{\text{C}_1} = 162,6 \cdot 10^{-6} & \\ \delta_{\text{C}_2} = 108 \cdot 10^{-6} \text{ (q)} & J_{\text{C}_2\text{F}} = 26,4 \text{ Hz} \\ \delta_{\text{C}_3} = 120,5 \cdot 10^{-6} \text{ (q)} & J_{\text{C}_3\text{F}} = 283,7 \text{ Hz} \end{array}$

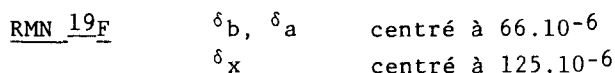
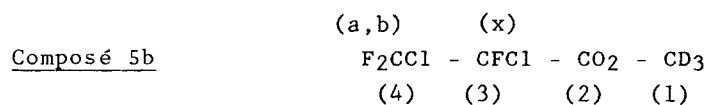


RMN  $^{19}\text{F}$   $\begin{array}{ll} \delta_a = 108,5 \cdot 10^{-6} \text{ (d)} & J_{ab} = 7 \text{ Hz} \\ \delta_b = 73,2 \cdot 10^{-6} \text{ (t)} & \end{array}$

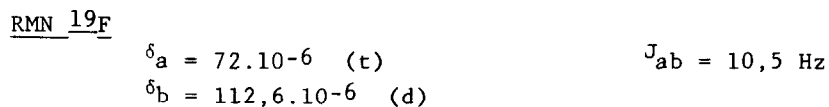
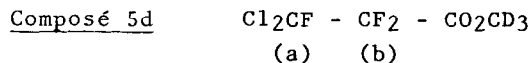
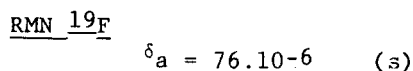
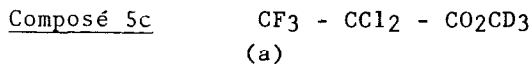
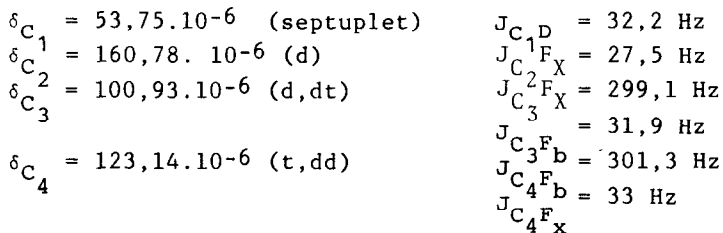
RMN  $^{13}\text{C}$   $\begin{array}{ll} \delta_{\text{C}_1} = 162,4 \cdot 10^{-6} \text{ (t)} & J_{\text{C}_1\text{F}_a} = 38,5 \text{ Hz} \\ \delta_{\text{C}_2} = 109,2 \cdot 10^{-6} \text{ (t,dd)} & J_{\text{C}_2\text{F}_a} = 273 \text{ Hz} \\ \delta_{\text{C}_3} = 113,7 \cdot 10^{-6} \text{ (d,dt)} & J_{\text{C}_2\text{F}_b} = 31 \text{ Hz} \\ & J_{\text{C}_3\text{F}_a} = 35,2 \text{ Hz} \\ & J_{\text{C}_3\text{F}_b} = 306 \text{ Hz} \end{array}$

D) Synthèse d'esters chlorofluorés à partir du méthanol D<sub>4</sub>

La synthèse des esters chlorofluorés s'effectue en additionnant au mélange des chlorures d'acide le méthanol D<sub>4</sub> (excès 40 % soit 1,10 mole). Cette addition est exothermique, il faut donc refroidir le mélange réactionnel. Ensuite, il est laissé 12 heures à température ambiante. Puis le mélange est lavé à l'eau, la phase organique est séchée puis distillée. Pour 215 g de chlorures 4 on obtient 193 g d'esters 5 (Eb<sub>20</sub> = 38° C). L'analyse RMN du <sup>19</sup>F nous donne la proportion relative entre les trois esters 5b, 5c, 5d respectivement 55 %, 28 % et 17 %.



RMN <sup>13</sup>C



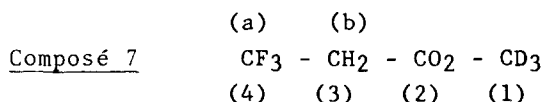


Synthèse du trifluoroacrylate de méthyle trideutéié

50 g d'ester trideutéié (0,23 M), 50 g de zinc (0,77 M) et 9 g d'acide oxalique (0,1 m) sont placés dans 100 cm<sup>3</sup> d'éther éthylique et chauffés à reflux.

Après un temps de réaction de 12 heures, le mélange réactionnel est filtré puis distillé.

On récupère 17 g de trifluoroacrylate de méthyle trideutéié (0,12 m) (Eb = 85° C) soit un rendement de 50 %.



RMN <sup>19</sup>F

$$\delta_a = 66 \quad (t) \quad J_{F-H} = 10,3 \text{ Hz}$$

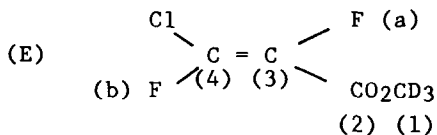
RMN <sup>1</sup>H

$$\delta_b = 3,25 \quad (q) \quad J_{H-F} = 10,3 \text{ Hz}$$

RMN <sup>13</sup>C

$\delta_{C_1} = 50,93$	(heptuplet)	$J_{C_1-D} = 23,1 \text{ Hz}$
$\delta_{C_2} = 164,4$	(q)	$J_{C_2-F} = 3,3 \text{ Hz}$
$\delta_{C_3} = 38,59$	(q)	$J_{C_3-F} = 31,9 \text{ Hz}$
$\delta_{C_4} = 123,58$	(q)	$J_{C_4-F} = 275 \text{ Hz}$

Composé 8



RMN <sup>19</sup>F

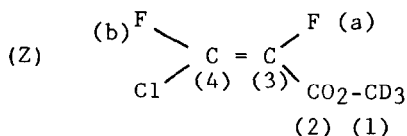
$$\delta_a = 96,75 \quad (d)$$

$$\delta_b = 154,5 \quad (d) \quad J_{ab} = 131,4 \text{ Hz}$$

RMN  $^{13}\text{C}$ 

$$\begin{aligned}\delta_{\text{C}_1} &= 52 \\ \delta_{\text{C}_2} &= 157,5 \\ \delta_{\text{C}_3} &= 137,2 \\ \delta_{\text{C}_4} &= 148\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}J_{\text{C}_2\text{F}_a} &= 29,7 \text{ Hz} \\ J_{\text{C}_2\text{F}_b} &= 7,7 \text{ Hz} \\ J_{\text{C}_3\text{F}_b} &= 246,3 \text{ Hz} \\ J_{\text{C}_4\text{F}_a} &= 51,7 \text{ Hz} \\ J_{\text{C}_4\text{F}_b} &= 312,3 \text{ Hz}\end{aligned}$$

Composé 9RMN  $^{19}\text{F}$ 

$$\begin{aligned}\delta_a &= 83 \\ \delta_b &= 145.10^{-6}\end{aligned}$$

$$J_{ab} = 18,4 \text{ Hz}$$

RMN  $^{13}\text{C}$ 

$$\begin{aligned}\delta_{\text{C}_1} &= 52 \\ \delta_{\text{C}_2} &= 158,6 \\ \delta_{\text{C}_3} &= 135,3 \\ \delta_{\text{C}_4} &= 145,9\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}J_{\text{C}_1\text{F}_a} &= 27,5 \text{ Hz} \\ J_{\text{C}_2\text{F}_b} &= 6,6 \text{ Hz} \\ J_{\text{C}_3\text{F}_a} &= 20 \text{ Hz} \\ J_{\text{C}_3\text{F}_b} &= 34,1 \text{ Hz} \\ J_{\text{C}_4\text{F}_a} &= 310,1 \text{ Hz} \\ J_{\text{C}_4\text{F}_b} &= \end{aligned}$$

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 Y.Pietrasanta, G.Rigal, A.Rousseau et D. Bosc, J. Fluorine Chem. 26 (1984) 369.
- 2 Toshikuni Kaino, Appl. Phys. Lett., 1986, 48 (1986) 757.
- 3 B.Boutevin, D.Bosc et A.Rousseau, Br. Fr., (CNET), N° 8 608 937 (1986)
- 4 Ohmori, Akira, Tomihashi Nobuyuki et Kitahara Takahiro, European Patent Application, 0128 517, (06.06.84) Daikin Kogyo Co. C.A ; 102, 115070.
- 5 O.Matsuda, T.Watanabe, Y.Tabata et S.Machi, Polym. Pepr. Am. Chem. Soc., Polym. Chem., 20 (1979) 512.

- 6 J.K. Weise, Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Polym. Chem., 12 (1971) 512.
- 7 T. Watanabe, T. Momose, I. Ishigaki, Y. Tabata et J. Okamoto, J. of Polymer Science : Polymer letters, 19 (1981) 599.
- 8 L.O. Ross, U.S. Pat., N° 3 781 335 (25.12.1973) ; C.A, 1974, 80, 07030
- 9 F.G. Drakesmith, R.D. Richardson, O.J. Stewart et P. Tarrant, J. Org. Chem., 33 (1968) 286.
- 10 R. Sauvetre, D. Masure, C. Chuit et J.F. Normant, C.R. Acad. Sci., 288 (1979) 335.
- 11 Isamukaneko et Seiji Shin-Ya, J. of Fluorine Chem. 29 (1985) 110.
- 12 Shunichi Samejima et Isamu Kaneko, Br. Fr., 8 317 623 du 7.11.83. (Asahi Glass Company).
- 13 J.L. Rendall et W.H. Pearlsson, U.S.Pat., 2 795 601 du 11.06.1957. (Minnesota Mining et Manufacturing Co).
- 14 D.C. England, L. Solomon et C.G. Krespan, J. Fluorine Chem. 3 (1973/74) 63.
- 15 Brevet anglais n° 1 110 007 (18.04.1968) (Daikin Kogyo Co)
- 16 O. Paleta et A. Posta, Coll. Czech. Chem. Commun., 31 (1966) 3584.
- 17 O. Paleta, A. Posta et Z. Novotna, Coll. Czech. Chem. Commun., 33 (1968) 1294.
- 18 O. Paleta, A. Posta et F. Liska, Vys. Sk. Chem.-Technol. Praze, Org. Chem. Technol. C25 (1978), 105; C.A., 92 (1980) 6025 h.
- 19 Z. Chvatal et V. Dedek, J. Fluorine Chem. (1985) 149.
- 20 B. Boutevin et Y. Pietrasanta, Europ. Polym. J., 12 (1975) 231.
- 21 H.R. Davis, U.S.Pat., 2 742 510 (1956).
- 22 A.W. Frank et C.F. Baranauckas, J. Org. Chem., 30 (1965) 3970.
- 23 P. Johncock, Synthesis, 8 (1977) 551.
- 24 A.L. Henne et D.W. Krauss, J. Am. Chem. Soc., 76 (1953) 1175.
- 25 B.Boutevin, Y. Pietrasanta, G. Rigal et A. Rousseau, Ann. Chim. Fr., 9 (1984) 723.
- 26 B. Boutevin, G. Rigal, A. Rousseau et D. Bosc, J. Fluorine Chem. (soumis à publication).
- 27 D.Bosc et F.Mallet (travaux non publiés).