

Received: June 22, 1987; accepted: October 12, 1987

ETUDE DE L'INFLUENCE DES GROUPEMENTS F-ALKYLES SUR LA REACTIVITE
DES ALKYL-(F-ALKYL)-CETONES R-CO-R_F VIS-A-VIS DES ORGANOMETALLIQUES

Naïma NAJI et Patrice MOREAU *

Laboratoire de Chimie Organique U.A. CNRS 1097, Université des Sciences
et Techniques du Languedoc, 34060 MONTPELLIER Cedex (France)

SUMMARY

The present paper deals with a systematic study of the reaction of organometallic compounds, especially Grignard and lithium reagents, upon hemifluorinated ketones R-CO-R_F. Whereas organolithium reagents lead, as in hydrocarbon series, to the exclusive formation of tertiary alcohols, by addition, Grignard reagents give a very high percentage of secondary alcohols by reduction. These results are initially explained by the differences in the reaction mechanisms of the organometallics: an ionic reaction for the lithium derivatives, and a cyclic concerted mechanism, involving reactions sensitive to substituent effects, for Grignard reagents. In these latter cases, the reduction alcohol percentage, which is already high for the short R_F derivatives, increases with increasing length of the F-alkyl chain. A discussion is presented in order to explain this result, by considering the influence of both electronic and steric effects of F-alkyl groups. The results we obtained, compared to those of the literature, lead us to confirm the particular role of perfluorinated groups C_FF_{2n+1} on the behaviour of the molecules in which they are substituted.

RESUME

Le présent mémoire est consacré à l'étude systématique de l'action des organométalliques, lithiens et magnésiens principalement, sur les cétones hémifluorées R-CO-R_F. Alors que les organolithiens conduisent comme en série hydrocarbonée, à la formation exclusive de l'alcool tertiaire d'addition, les réactifs de Grignard donnent lieu à un pourcentage important d'alcool de réduction. Ces résultats s'expliquent initialement par une différence dans le mécanisme d'action des organométalliques: réaction ionique pour

*Nouvelle adresse

Laboratoire de Chimie Organique Physique et Cinétique Chimique Appliquée, U.A. CNRS 418, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8 Rue de l'Ecole Normale, 34075 MONTPELLIER Cédex, (France).

les lithiens, mécanisme cyclique concerté, donc réaction sensible aux effets de substituants, pour les magnésiens. Dans le cas de ces derniers, le taux de réduction, déjà important pour les chaînes R_F courtes, augmente avec l'accroissement de la chaîne F-alkyle. Une discussion est présentée pour tenter d'interpréter ce dernier résultat, à partir de l'influence des effets stériques et électro-

niques des groupements F-alkyles. Les résultats obtenus, comparés à ceux de la littérature, permettent de confirmer le rôle très particulier que peuvent jouer les groupements perfluorés C_nF_{2n+1} sur le comportement des molécules qu'ils substituent.

INTRODUCTION

Les dérivés carbonylés substitués par un groupement perfluoroalkyle, tels que perfluoroaldéhydes R_FCHO ou polyfluorocétones $RCOR_F$, ont fait l'objet, dès les années 1950 d'un certain nombre de travaux, qui se sont cependant limités à l'étude des composés à chaînes R_F courtes ($R_F=CF_3$, C_2F_5 ou C_3F_7) [1].

Comme celle des cétones perfluoroalkylées R_FCOR_F [2], la chimie des cétones hémifluorées $R-CO-R_F$ est dominée par l'effet électro-attracteur des groupements perfluoroalkyles. La réactivité du groupement carbonyle se caractérise donc par une diminution des propriétés nucléophiles et, par conséquent, par un renforcement des propriétés électrophiles.

Il nous a paru intéressant d'étudier la réactivité des cétones hémifluorées $R-CO-R_F$ que nous avons précédemment synthétisées [3], afin de préciser l'influence relative des divers facteurs, au niveau plus précisément des réactions classiques des composés carbonylés telles que l'action des organométalliques ou d'autres nucléophiles (amines, alcools,...).

Le présent mémoire est plus particulièrement consacré à l'étude des réactions des organolithiens et surtout des organomagnésiens sur ces cétones.

RESULTATS

Action du n-butyllithium

Les réactions sont effectuées par ajout, en quantité stoechiométrique, de l'organolithien sur la cétone, en milieu éther anhydre dans les conditions décrites ci-dessous. Elles

conduisent à la formation exclusive de l'alcool tertiaire provenant de l'addition de l'organométallique sur la double liaison du carbonyle (schéma 1)

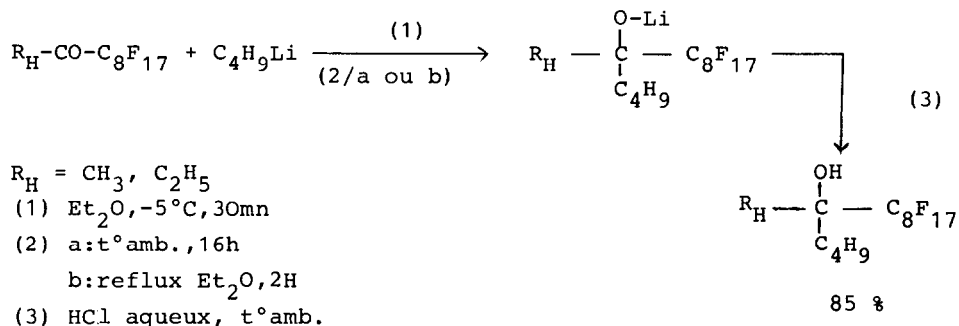


Schéma 1

Ces résultats sont tout à fait similaires à ceux obtenus en série complètement hydrogénée.

Un résultat identique est également obtenu avec l'hexafluoroacétone pour lequel l'addition du n-butyllithium conduit uniquement au bis (trifluorométhyl)-1, 1 pentanol-1 [2,4].

L'effet électroattracteur des groupements F-alkyles ne semble donc pas modifier la nature de la réaction des organolithiens sur les dérivés carbonylés.

Compte-tenu de ce résultat, nous n'avons pas effectué d'études plus détaillées au niveau de la réaction des organolithiens.

Action des organomagnésiens $R' MgX$

Contrairement aux organolithiens qui ne donnent que de l'addition, les réactions des organomagnésiens $R'MgX$ peuvent s'accompagner de réactions secondaires de réduction.

En série fluorocarbonée, McBee et collaborateurs [5] ont observé un taux de réduction "anormalement" élevé dans les réactions de divers composés carbonylés polyfluorés à chaîne R_F courte sur les halogénures d'alkylmagnésium. Nous avons rassemblé les résultats obtenus par ces auteurs dans les tableaux 1 et 2.

TABLEAU 1

Action des réactifs de Grignard sur les perfluoroaldéhydes à 0°C [5]

| Réactif de Grignard | CF ₃ CHO | | C ₂ F ₅ CHO | |
|--|---------------------|--------|-----------------------------------|--------|
| | % Réd. | % Add. | % Réd. | % Add. |
| CH ₃ MgI | 0 | 67 | 0 | 87 |
| C ₂ H ₅ MgI | 20 | 60 | 55 | 34 |
| (CH ₃) ₂ CHMgBr | 87 | 0 | 90 | 0 |
| (CH ₃) ₃ CMgBr | 84 | 7 | 76 | 14 |
| C ₆ H ₅ MgBr | 0 | 88 | 0 | 86 |

TABLEAU 2

Action de C₂H₅MgBr sur les composés carbonylés F-alkyles

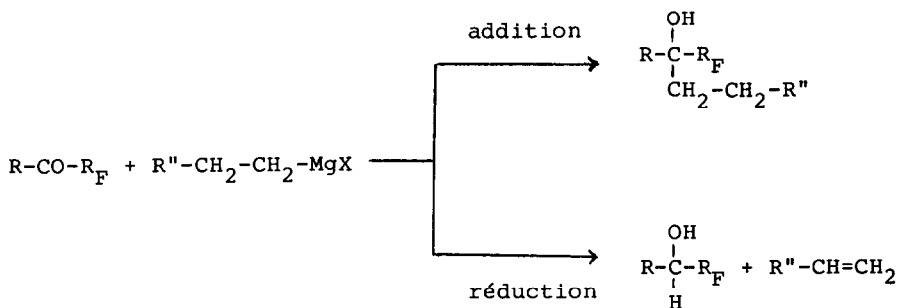
| Dérivé fluorocarbonylé | % Réd. | % Add. | Réf. |
|---|--------|--------|---------|
| CF ₃ CO ₂ CH ₃ | 35 | 56 | [5,6,7] |
| C ₂ F ₅ CO ₂ CH ₃ | 66 | 29 | |
| C ₃ F ₇ CO ₂ CH ₃ | 69 | 13 | |
| CF ₃ COCH ₃ | 14 | 79 | [5,6,8] |
| C ₂ F ₅ COCH ₃ | 45 | 42 | |
| C ₃ F ₇ COCH ₃ | 62 | 18 | |
| CF ₃ CHO | 20 | 60 | [5,8] |
| C ₂ F ₅ CHO | 56 | 34 | |
| C ₃ F ₇ CHO | 61 | 19 | |

Des résultats tout à fait similaires ont été, par ailleurs, obtenus à partir de l'hexafluoroacétone $(CF_3)_2CO$: les halogénures de méthyl et de phénylmagnésium non réducteurs donnent essentiellement l'alcool d'addition, respectivement $(CF_3)_2C(CH_3)OH$ (62 %) et $(CF_3)_2C(C_6H_5)OH$ (60 %) [9], alors que le bromure d'isopropylmagnésium conduit à la formation exclusive de l'alcool de réduction $(CF_3)_2CHOH$ (93,5 %) [10].

Ces composés fluorocarbonés conduisent donc à un taux d'alcool de réduction bien plus important que celui observé pour les composés hydrocarbonés correspondants. Ceci est d'autant plus surprenant que la réaction secondaire, en série hydrocarbonée, n'a lieu que dans les cas des dérivés carbonylés présentant un encombrement stérique important.

La présence d'un groupement perfluoroalkyle joue donc un rôle déterminant. Cependant les hypothèses actuelles envisagées pour expliquer l'influence de ces groupements ne sont pas bien explicitées par les auteurs.

Aussi nous nous sommes proposés d'effectuer une étude systématique de la réaction des organomagnésiens sur les cétones hémifluorées $R-CO-R_F$ à chaîne R_F longue que nous avons préparées :



Nous avons fait varier la nature des différents facteurs structuraux pouvant influencer le cours de la réaction à savoir :

- 1 - Nature du groupement alkyle R' du magnésien : $R' : CH_2-CH_2-R''$
- 2 - Nature du groupement perfluoré R_F de la cétone
- 3 - Nature du groupement alkyle R de la cétone.

Les résultats obtenus sont présentés sous forme de tableaux donnant les taux relatifs d'alcools d'addition et de réduction.

1 - Effet de la nature du groupement R' du magnésien

Cette étude a été effectuée à partir de la méthyl (F-octyl) cétone $\text{CH}_3\text{-CO-C}_8\text{F}_{17}$, que nous avons fait réagir sur divers magnésiens, dans les conditions définies ci-dessous :

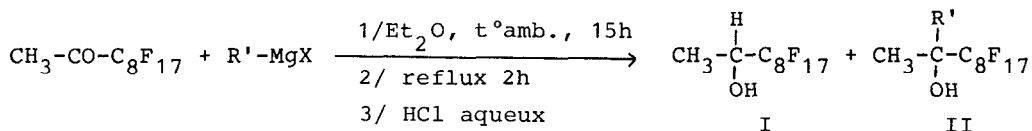


TABLEAU 3

Action de $\text{R}'\text{MgX}$ sur $\text{CH}_3\text{-CO-C}_8\text{F}_{17}$

| R'MgX \ alcool | Réd. % I | Add. % II | Rdt. (I+II) % |
|-------------------------------------|-------------|--------------|------------------|
| CH_3MgI | 0 | 98 | 85 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ | 92 | 8 | 90 |
| $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$ | 95 | 5 | 85 |
| $(\text{CH}_3)_2\text{CHMgBr}$ | 98 | 2 | 65 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ | 0 | 99 | 85 |

Les bromures de méthylmagnésium et de phénylmagnésium conduisent uniquement à l'alcool d'addition. Ces résultats attendus s'expliquent par l'absence, en β du magnésium, d'hydrogène susceptible de partir sous forme d'hydrure. Par contre, les autres réactifs de Grignard utilisés, qui possèdent un tel atome d'hydrogène, donnent lieu à la formation prépondérante de l'alcool de réduction.

Cette proportion peut être considérée comme "exceptionnelle" par rapport à ce qui est observé avec les cétones totalement hydrogénées.

Notons également que cette proportion de composés de réduction augmente lorsque le radical R' du magnésien est plus encombré ($\text{C}_2\text{H}_5 < n\text{-C}_4\text{H}_9 < i\text{C}_3\text{H}_7$).

2 - Effet de la longueur de la chaîne F-alkyle

Le bromure d'éthylmagnésium a été choisi pour étudier cet effet car il présente des atomes d'hydrogène en β . De plus, il a été le réactif le plus utilisé dans la littérature pour les composés perfluorés à chaîne courte, il nous permettra ainsi d'établir une comparaison avec nos résultats.

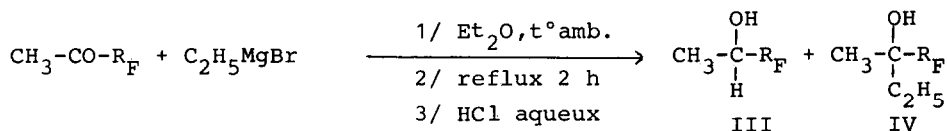


TABLEAU 4

Action de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Mg Br}$ sur $\text{CH}_3\text{-CO-R}_F$

| R_F \diagdown alcool | Réd. % III | Add. % IV | Rdt. % (III+IV) |
|-------------------------------|---------------|--------------|--------------------|
| C_4F_9 | 84 | 16 | 70 |
| C_6F_{13} | 87 | 13 | 80 |
| C_8F_{17} | 92 | 8 | 90 |

Les résultats obtenus confirment le taux élevé de la réaction de réduction des cétones hémifluorées. Ils permettent également de préciser que ce taux augmente lorsque la longueur de la chaîne perfluorée augmente.

3 - Effet du groupement alkyle R de la cétone

Pour étudier l'influence de la partie hydrogénée des cétones hémifluorées, nous avons choisi l'action du bromure d'éthylmagnésium sur les alkyl(F-octyl) cétones $\text{R-CO-C}_8\text{F}_{17}$.

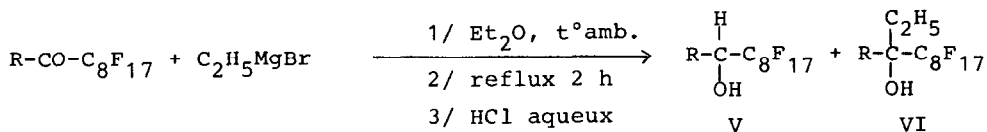


TABLEAU 5

Action de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Mg Br}$ sur $\text{R-CO-C}_8\text{F}_{17}$

| R \ alcool | Réd. % V | Add. % VI | Rdt % (V + VI) |
|----------------------------|-------------|--------------|-------------------|
| CH_3 | 92 | 8 | 90 |
| C_2H_5 | 93 | 7 | 80 |
| $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | 92 | 8 | 70 |

Les taux de réduction sont identiques dans les limites de sensibilité de la méthode utilisée. Nous pouvons donc considérer que le groupement alkyle R de la cétone n'a pas d'influence notable sur l'orientation de la réaction.

DISCUSSION

Trois points essentiels peuvent être dégagés de l'ensemble des résultats présentés ci-dessus, relativement à l'action des réactifs de Grignard sur les cétones hémifluorées :

- le taux de réduction est "exceptionnellement" important.
- ce taux augmente avec l'allongement de la chaîne perfluorée ($\text{C}_8\text{F}_{17} > \text{C}_6\text{F}_{13} > \text{C}_4\text{F}_9$).
- l'orientation de la réaction est également sensible à la nature du magnésien réagissant, en particulier le taux de réduction augmente lorsque l'encombrement du magnésien réducteur augmente.

Ces résultats corroborent ceux décrits dans la littérature pour les composés carbonylés possédant une chaîne perfluorée plus courte [5 à 8] (tableaux 1 et 2). Cet accord entre les

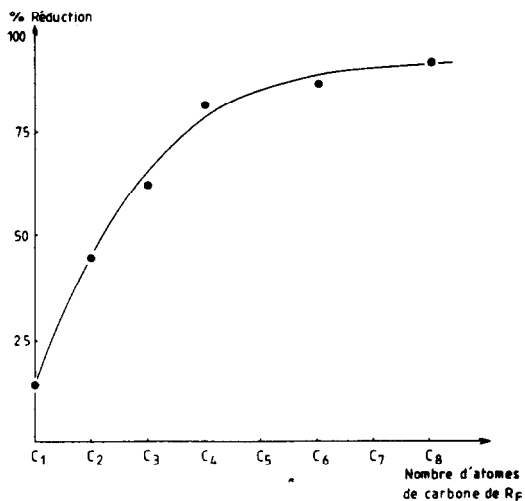
différents résultats, littérature et présent travail, est particulièrement net pour la réaction du bromure d'éthylmagnésium sur les méthyl (F-alkyl) cétones.

Le tableau 6 et le schéma 2 montrent effectivement l'augmentation continue du taux de réduction lorsque la chaîne perfluorée de la cétone s'allonge de $R_F = CF_3$ à $R_F = C_8F_{17}$.

TABLEAU 6

Action de $C_2H_5Mg Br$ sur les cétones CH_3-CO-R_F

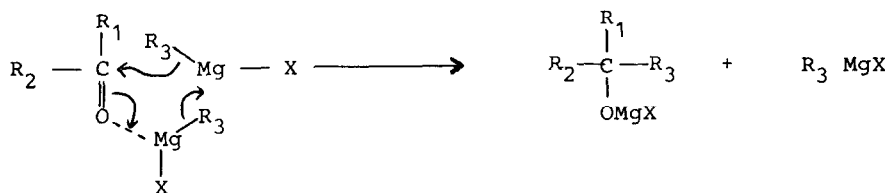
| R_F | % Red. | % Add. | Réf. |
|-------------|--------|--------|-----------------|
| CF_3 | 14 | 79 | [5] |
| C_2F_5 | 45 | 42 | [5] |
| C_3F_7 | 62 | 18 | [5] |
| C_4F_9 | 84 | 16 | } ce travail |
| C_6F_{13} | 87 | 13 | |
| C_8F_{17} | 92 | 8 | |



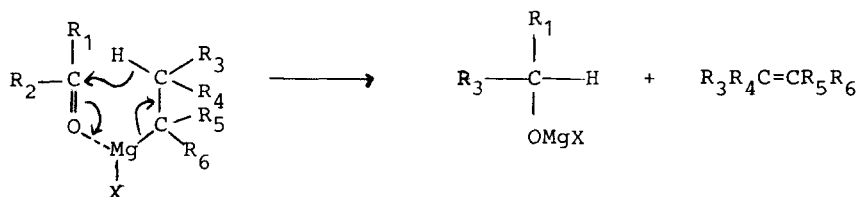
SCHEMA 2 . Courbe : % Red/(nombre d'atomes de carbone dans R_F).

Afin d'expliquer l'ensemble des résultats, il est nécessaire de tenir compte de deux types de paramètres introduits par les chaînes perfluorées : d'une part les effets électroniques, d'autre part les effets stériques.

Les mécanismes proposés pour les réactions compétitives d'addition et de réduction permettent d'évaluer d'une façon générale, l'influence de l'effet stérique. Ainsi, dans le cas de l'addition, un complexe intermédiaire à six centres, incluant deux molécules de magnésien est supposé [11,12,13] :



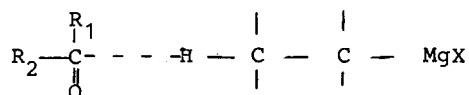
Par contre, dans le cas de la réaction de réduction, le complexe intermédiaire ne fait intervenir qu'une seule molécule de magnésien (14) :



D'après ces schémas, il est évident que l'encombrement du dérivé carbonylé, comme d'ailleurs celui du magnésien, nuit plus à la réaction d'addition qu'à celle de la réduction. Dans le premier cas, c'est l'atome de carbone du magnésien qui s'approche de celui du carbonyle, alors que dans le second cas, c'est un hydrogène périphérique.

L'influence de l'effet inductif est moins claire. Il est possible de considérer que cet effet, en augmentant la charge positive portée par l'atome de carbone du carbonyle, rend celui-ci plus réactif vis-à-vis d'un atome d'hydrogène que d'un atome de carbone. Nous pouvons considérer aussi que l'atome d'oxygène devient moins basique, ce qui défavorise la formation d'un complexe intermédiaire [8].

Compte tenu de cette dernière hypothèse, nous pourrions penser que, si la réaction d'addition nécessite toujours la formation de l'intermédiaire cyclique, la réaction de réduction pourrait se produire à travers un système ouvert, du type :



Un tel système ne permet pas, toutefois, d'expliquer les résultats obtenus par Mosher et Coll. [15] au niveau de la stéréospécificité de la réaction de réduction de la trifluoroacétophénone sur les magnésiens optiquement actifs. L'induction asymétrique observée dans ce cas ne peut s'interpréter qu'à partir d'un mécanisme cyclique.

Par conséquent, il n'existe pas de différence sensible au niveau du mécanisme de réduction par les réactifs de Grignard entre les composés carbonylés polyfluorés et leurs analogues hydrocarbonés.

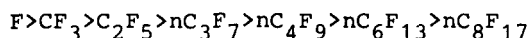
Compte-tenu cependant que les effets des substituants R_F sur la nature et le pourcentage des produits obtenus sont loin d'être négligeables, nous nous proposons de les analyser en détail.

Effets électroniques

Nous avons déjà signalé que l'effet électroattracteur du fluor devait être pris en compte pour interpréter la formation du produit de réduction à partir des composés carbonylés trifluorométhylés.

Cet effet inductif permet-il de justifier l'augmentation du taux de réduction avec l'augmentation de la longueur de la chaîne perfluorée ?

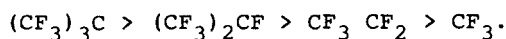
L'allongement de cette chaîne d'un carbone revient à remplacer un atome de fluor en bout de chaîne par un groupement CF_3 . Or, il est admis que l'électronégativité de CF_3 est plus faible que celle de l'atome de fluor [16 à 21]. L'ordre croissant de l'électronégativité des chaînes perfluorées linéaires devrait donc être le suivant :



Cet ordre se retrouve effectivement pour les constantes d'acidité (H_0) des acides perfluoroalcanesulfoniques, $\text{R}_\text{F}\text{SO}_3\text{H}$, étudiés au laboratoire [22].

Par contre, il est en contradiction avec l'ordre que nous avons observé pour le taux de réduction des méthyl (F-alkyl) cétones par le bromure d'éthylmagnésium (tableau 6, schéma 2).

Il faut toutefois mentionner que l'effet de la substitution de l'atome de fluor par le groupement CF_3 est contesté. Ainsi, par mesure de longueurs d'onde en ultra-violet sur les iodoperfluoroalcanes $\text{R}_\text{F}\text{I}$, Chen et collaborateurs [23] ont proposé l'ordre d'électronégativité suivant :



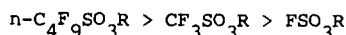
Les constantes de Taft α_I mesurées pour ces groupements vont dans le même sens [24,25] :

| R_F | CF_3 | CF_3CF_2 | $(\text{CF}_3)_2\text{CF}$ | $(\text{CF}_3)_3\text{C}$ | nC_4F_9 |
|---------------------|---------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------|-------------------------|
| α_I | 0,39 | 0,41 | 0,48 | 0,55 | 0,39 |

Dans le cas de ces groupements perfluorés non linéaires, les auteurs considèrent que les effets des 3 atomes de fluor de CF_3 ne sont pas additifs : l'effet inductif de CF_3 est inférieur à 3 fois l'effet inductif de CH_2F . Les substitutions successives des 3 atomes de fluor du trifluorométhyle par CF_3 ne constituent peut-être pas le meilleur système de référence pour comparer les effets inductifs

de F et CF_3 . Remarquons, par ailleurs, que non seulement la différence de σ_I entre CF_3 et CF_3CF_2 est faible mais aussi que le groupement $n\text{-C}_4\text{F}_9$ présente un σ_I identique à celui de CF_3 .

D'autre part, la réactivité des perfluoroalcanesulfonates $\text{R}_F\text{SO}_3\text{R}$ vis-à-vis des réactions de solvolyses, étudiée récemment par d'autres auteurs [26,27,28] suit l'ordre suivant :



Cela signifie que $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ est un meilleur groupe partant que CF_3SO_3 et FSO_3 . Ce résultat, contradictoire avec celui observé pour l'ordre d'acidité des acides sulfoniques correspondants, semble signifier que $n\text{-C}_4\text{F}_9$ est plus attracteur que CF_3 et l'atome de fluor.

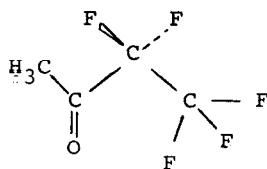
Ainsi, les connaissances actuelles sur l'ordre d'électro-négativité des chaînes perfluorées sont très contradictoires. Il est donc difficile, dans ce contexte, de définir clairement le rôle des effets inductifs sur l'orientation de la réaction des magnésiens sur les cétones hémifluorées.

Effets stériques

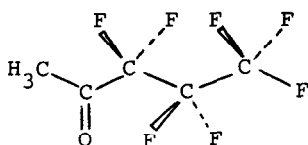
L'encombrement stérique des substituants est essentiellement invoqué pour expliquer la formation des produits de réduction dans le cas des composés carbonylés hydrogénés.

Si l'on considère le groupement trifluorométhyle, son encombrement est supérieur à celui d'un méthyle (diamètre effectif selon [15] : CH_3 4,0Å CF_3 5,1Å). L'obtention d'un certain taux de réduction peut donc être interprété par l'intervention partielle de l'encombrement stérique du CF_3 par rapport au CH_3 .

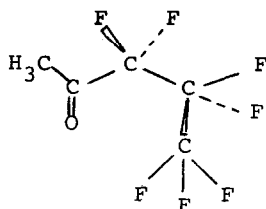
Le passage du trifluorométhyle au pentafluoroéthyle se traduit par une augmentation importante de la réduction (de 14 % à 45 %). Une participation de l'effet stérique peut également expliquer ce résultat. A ce sujet, il est connu, en série hydrogénée du moins, que les substituants en β du carbonyle éclipsent la liaison $\text{C} = \text{O}$. En série polyfluorée, nous pouvons donc considérer la structure suivante :



Le taux de réduction augmente avec l'allongement de la chaîne (87 % pour C_4F_9 , 92 % pour C_8F_{17} , tableau 6). Cependant, puisqu'il s'agit de chaînes linéaires, l'influence de l'effet stérique devrait au contraire s'atténuer et ceci plus particulièrement pour les chaînes F-alkylées, connues pour être assez rigides [29].



Par ailleurs, les molécules perfluorées sont connues pour être peu solubles. Pour s'opposer à cet effet, un "enroulement" ou un "repliement" de la chaîne perfluorée pourrait être envisagé, conduisant à une structure différente :



L'éventualité d'une telle structure pour les composés F-alkylés en solution pourrait alors expliquer les résultats obtenus.

Notons également que les groupements perfluorés se caractérisent par la présence d'électrons n de l'atome de fluor qui forment une gaine d'électrons repoussant ainsi une approche de réactifs nucléophiles. Ainsi, l'effet stérique global, vis-à-vis de tels réactifs, doit être plus important que si le seul volume géométrique était pris en compte [29].

Nous constatons, d'autre part, que le taux de réduction augmente avec l'augmentation de l'encombrement du magnésien (cf. tableau 3) même lorsque la chaîne perfluorée de la cétone est déjà longue (C_8F_{17}). Cela confirme que la gêne stérique est un facteur important dans l'orientation de la réaction.

Par contre, l'absence de l'effet du substituant hydrogéné R de la cétone (cf. tableau 5) s'explique, en considérant que dans ce cas, l'effet stérique de la chaîne R_F est prédominant ; il dissimule ainsi celui de l'autre substituant.

CONCLUSION

Cette étude de l'action des organométalliques sur les cétones hémifluorées présente deux comportements différents de ces composés carbonylés, suivant la nature du métal.

Avec les lithiens, la réaction est similaire à celle obtenue sur les cétones hydrocarbonées : le seul produit formé résulte de l'addition de l'organométallique sur le groupement carbonyle.

Par contre, avec les magnésiens, il se forme une quantité "anormalement" importante du produit de réduction. Cette différence de comportement, selon le type de réactif, se justifie en fait par une différence de mécanisme.

Il est connu que les organolithiens sont beaucoup plus dissociés que les organomagnésiens ; leur réaction s'effectuant en deux étapes : d'abord, fixation du cation métallique sur l'oxygène, puis attaque du carbanion sur le carbone du carbonyle.

Dans le cas des magnésiens, le mécanisme est concerté avec formation intermédiaire d'un complexe cyclique ; la réaction

est donc plus sensible aux effets des substituants. Le taux élevé de réduction est interprété à la fois par les effets stériques et inductifs du groupement perfluoré.

L'effet inductif paraît important pour interpréter la différence entre les groupements méthyle et trifluorométhyle, tandis que l'encombrement doit intervenir de façon prépondérante pour expliquer l'augmentation du taux de composé de réduction avec l'allongement de la chaîne. Toutefois, la variation de l'électronégativité des chaînes perfluorées en fonction de leur longueur est un phénomène qui n'est pas encore bien défini. Aussi toute interprétation rigoureuse est impossible.

A ce sujet, nous citerons la phrase de Hudlicky [30] : "Parfois il est difficile de distinguer l'effet stérique du fluor de son effet inductif" et c'est bien ce que nous constatons ici.

En conclusion, nous pouvons dire que l'étude de la réaction des organomagnésiens sur les cétones hémifluorées confirme s'il en était encore nécessaire, le rôle très particulier que peuvent jouer les groupements perfluorés sur le comportement des molécules qu'ils substituent. D'autre part, l'action des organolithiens constitue la voie la plus sûre pour la synthèse d'alcools tertiaires polyfluorés.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés sur un appareil VARIAN EM360 travaillant à 56.4 MHz (^{19}F) et 60 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 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 différents spectres sont enregistrés dans le solvant CCl_4 .

Les spectres infra-rouges ont été enregistrés sur un spectromètre PERKIN ELMER 1420.

La pureté des produits est vérifiée en chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un appareil Girdel 3000 à ionisation de flamme équipé d'une colonne OV 210 (trifluoropropylsilicone), de longueur 10 pieds, de diamètre 1/8 de pouce.

Processus général de la réaction des organométalliques sur les cétones hémifluorées.

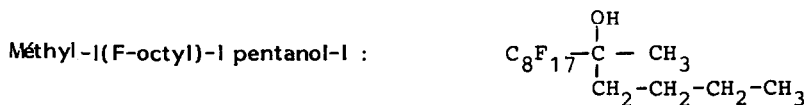
Dans un ballon tricol, préalablement séché, muni d'un réfrigérant, d'une agitation, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome à compensation, on introduit 0.01 mole de cétone dans 10 ml d'éther anhydre (1 M). Le ballon étant maintenu sous azote sec à -5°C , on ajoute goutte à goutte 0.012 mole de l'organométallique considéré. Une hydrolyse est alors effectuée par 10 ml d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 10 %. La phase organique est extraite dans les conditions usuelles, puis séchée sur sulfate de sodium ; le solvant est évaporé par distillation à la pression atmosphérique. Le produit est isolé par distillation sous pression réduite.

a - Réaction du n-butyllithium

Le n-butyllithium (Buli/hexane ; 2.6 M) est un produit commercial "Fluka".

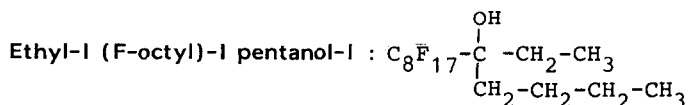
Les cétones utilisées sont les alky(F-octyl) cétones : $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{-CO-R}$ avec R : CH_3 et C_2H_5 .

La réaction conduit exclusivement aux alcools tertiaires d'addition.



- . Rdt. : 85 %
- . Eb_{20mmHg} : 32°C

- . RMN ^1H : 1,35 (m, 10H, $\underline{\text{CH}_3}$ - $\underline{\text{CH}_2}$ - $\underline{\text{CH}_2}$ + $\underline{\text{CH}_3}$) ; 2,50 (t, 2H, $\underline{\text{CH}_2}\text{C}(\text{OH})$) ;
6,50 (s, 1H, OH)
- . RMN ^{19}F : 81,5 (CF_3) ; 119,1 (CF_2^α) ; 122,1 ($\text{CF}_2^\beta + \zeta$) ; 126,5 (CF_2^ω)
- . IR : 3400 (ν_{OH}) ; 2980 ($\nu_{\text{C-H}}$) ; 1200 ($\nu_{\text{C-F}}$)



- . Rdt. : 80 %
- . $\text{Eb}_{2\text{mmHg}}$: 30 °C
- . RMN ^1H : 1,10 (t, 6H, $\underline{\text{CH}_3}$ + $\underline{\text{CH}_3}$) ; 1,46 (q, 2H, $\underline{\text{CH}_2}$ - $\underline{\text{CH}_3}$) ; 1,70 (m, 4H, $\underline{\text{CH}_2}$ - $\underline{\text{CH}_2}$ - $\underline{\text{CH}_3}$) ; 1,80 (t, 2H, $\underline{\text{CH}_2}$ - $\text{C}(\text{OH})$) ; 3,00 (s, 1H, OH)
- . RMN ^{19}F : 81,5 (CF_3) ; 119,4 (CF_2^α) ; 121,5 ($\text{CF}_2^\beta + \zeta$) ; 126,4 (CF_2^ω)
- . IR : 3400 (ν_{OH}) ; 2980 ($\nu_{\text{C-H}}$) ; 1200 ($\nu_{\text{C-F}}$)

b - Réaction des organomagnésiens

Toutes les réactions ont été effectuées dans des conditions expérimentales rigoureusement identiques, à savoir addition du magnésien (en solution étherée 0,8 à 1 M) sur la cétone (en solution) étherée, à température ambiante puis à reflux de l'éther. Il s'agit de l'addition dite "inverse" [31]. Nous avons néanmoins vérifié que l'addition dite "directe" de la cétone au magnésien ne modifiait pas de façon sensible les résultats. Après hydrolyse, extraction et distillation, le produit obtenu est analysé par RMN ^{19}F , RMN ^1H et chromatographie en phase gazeuse. Nous déterminons ainsi les pourcentages respectifs d'alcool d'addition et de réduction.

Ces pourcentages, de même que les rendements globaux des différentes réactions, sont donnés dans les tableaux 3, 4 et 5 respectivement.

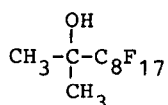
Les alcools de réduction, C_8F_{17} -CH(OH)-R, ont été identifiés par comparaison avec des échantillons obtenus à partir de la réaction de réduction à l'hydrure d'aluminium lithium de la cétone correspondante, selon le processus suivant :

Dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome à compensation, on introduit une suspension de 0,1 mole de LiAlH_4 avec un léger excès (4,2 g) dans 200 ml d'éther anhydre. Puis on additionne 0.05 mole de cétone $\text{R}_F\text{-CO-R}$ en solution dans 70 ml d'éther anhydre. Après avoir porté le milieu réactionnel à reflux pendant 24 h, une hydrolyse est effectuée par 10 ml d'acide chlorhydrique à 10 %. Une distillation sous pression réduite nous permet d'isoler l'alcool de réduction correspondant.

Les caractéristiques physiques et spectrales des différents alcools obtenus sont indiquées ci-après :

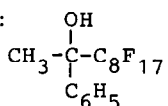
- Alcools résultant de réactions d'addition

Méthyl-(F-octyl-) éthanol-I :



- . $E_{b_{8\text{mmHg}}}$: 40°C.
- . RMN ^1H : 1,45 (t, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{-C}$) ; 2,48 (s, 1H, OH)
- . RMN ^{19}F : 81,5 (CF_3) ; 119,1 ($\text{CF}_2\alpha$) ; 121,8 ($\text{CF}_2\beta+\zeta$) ; 126,5 ($\text{CF}_2\omega$)
- . IR : 3380 (ν_{OH}) ; 3000 ($\nu_{\text{C-H}}$) ; 1200 ($\nu_{\text{C-F}}$)

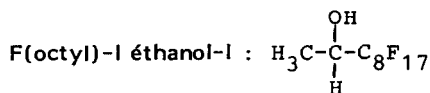
Phényl-(F-octyl-) éthanol-I :



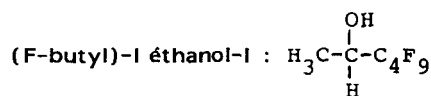
- . $E_{b_{3\text{mmHg}}}$: 48°C
- . RMN ^1H : 1,70 (t, 3H, CH_3) ; 4,70 (s, 1H, OH) ; 7,20 (m, 5H, C_6H_5)
- . RMN ^{19}F : 81,5 (CF_3) ; 120,4 ($\text{CF}_2\beta$) ; 118,1 ($\text{CF}_2\alpha$) ; 121,8 ($\text{CF}_2\gamma+\zeta$) ; 126,5 ($\text{CF}_2\omega$)
- . IR : 3500 (ν_{OH}) ; 2960 ($\nu_{\text{C-H}}$) ; 1500 ($\nu_{\text{C=C}(\emptyset)}$)

Dans le cas des réactions de $\text{CH}_3\text{-CO-C}_8\text{F}_{17}$ avec respectivement $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$ et $(\text{CH}_3)_2\text{CHMgBr}$, les alcools d'addition correspondants ne sont obtenus que dans des pourcentages respectifs de 8,5 et 2 % ; l'alcool de réduction est le produit majoritaire.

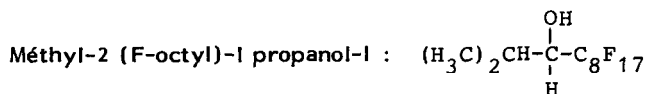
Ces alcools ont été identifiés principalement à partir de leur temps de rétention en chromatographie en phase vapeur, par comparaison avec un échantillon de référence (alcool d'addition obtenu avec $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ par exemple).

Alcools résultant de réactions de réduction

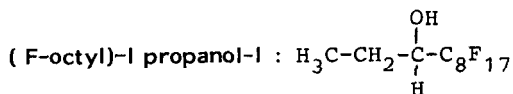
- . Eb_{3mmHg} : 37°C
- . RMN¹H : 1,45 (d, 3H, CH₃) ; 2,60 (s, 1H, OH) ; 4,10 (q, 1H, CH)
- . RMN¹⁹F : 81,5 (CF₃) ; 124,5 (CF₂^α) ; 121,8 (CF₂^{β+γ}) ; 126,5 (CF₂^ω)
- . IR : 3380 (ν_{OH}) ; 2980 (ν_{C-H}) ; 1200 (ν_{C-F})



- . Eb_{3mmHg} : 32°C
- . RMN¹H : 1,60 (d, 3H, CH₃) ; 4,10 (q, 1H, CH) ; 5,20 (s, 1H, OH)
- . RMN¹⁹F : 81,5 (CF₃) ; 118,2 (CF₂^α) ; 119,8 (CF₂^{β+γ}) ; 126,8 (CF₂^ω)
- . IR : 3500 (ν_{OH}) ; 2500 (ν_{C-H}) ; 1200 (ν_{C-F})



- . Eb_{6mmHg} : 42°C
- . RMN¹H : 1,10 (t.d, 6H, (CH₃)₂C) ; 2,10 (m, 1H, CH) ; 2,80 (s, 1H, OH) ;
4,00 (qd, 1H, CH(CH₃)₂)
- . RMN¹⁹F : 81,5 (CF₃) ; 125,1 (CF₂^α) ; 122,1 (CF₂^{β+γ}) ; 126,4 (CF₂^ω)
- . IR : 3400 (ν_{OH}) ; 2900 (ν_{C-H}) ; 1200 (ν_{C-F})



- . Eb_{3mmHg} : 38°C
- . RMN¹H : 1,10 (t, 3H, CH₃) ; 1,70 (q, 2H, CH₂) ; 4,10 (t, 1H, CH) ;
4,3 (s, 1H, OH)
- . RMN¹⁹F : 81,5 (CF₃) ; 122,1 (CF₂^α) ; 121,8 (CF₂^{β+γ}) ; 126,5 (CF₂^ω)
- . IR : 3500 (ν_{OH}) ; 2950 (ν_{C-H}) ; 1200 (ν_{C-F})

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient les Drs Alain Germain et Daniel Brunel pour les discussions fructueuses échangées au cours de ce travail et pour leur aide dans la préparation de ce mémoire, et le Dr Paul Coe (Université de Birmingham) pour ses conseils et commentaires avisés. La Société ATOCHEM est remerciée pour la fourniture des iodures de F-alkyle.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 H.P. BRAENDLIN et E.T. McBEE, Adv. Fluorine Chem., 3, (1963), 1.
- 2 C.G. KRESPAN et W.J. MIDDLETON, Fluorine Chem. Rev., 1, (1967), 145.
- 3 P. MOREAU, N. NAJI et A. COMMEYRAS, J. Fluorine Chem., 34, (1987), 421
- 4 A.R. LEPLEY, W.A. KHAN, A.B. GIUMANINI et A.G. GIUMANINI, J. Org. Chem., 31, (1966), 2047.
- 5 E.T. McBEE, O.R. PIERCE et J.F. HIGGINS, J. Am. Chem. Soc., 74, (1952), 1736.
- 6 E.T. McBEE, J.F. HIGGINS et O.R. PIERCE, J. Am. Chem. Soc., 74, (1952), 1387.
- 7 O.R. PIERCE, J.C. SIEGLE et E.T. McBEE, J. Am. Chem. Soc., 75, (1953), 6324.
- 8 E.T. McBEE, O.R. PIERCE et D.D. MEYER, J. Am. Chem. Soc., 77, (1955), 83.
- 9 I.L. KNUNYANTS, C.Y. CHEN et N.P. GAMBARYAN, Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Otd. Khim. Nauk. (1960) 686 ; Chem. Abstr. 54, (1960), 22484h.
- 10 I.L. KNUNYANTS, N.P. GAMBARYAN, C.Y. CHEN et E.M. ROKMLIN, Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Otd. Khim. Nauk, (1962), 684; Chem. Abstr. 58, (1962). 12305i.
- 11 E.C. ASHBY et M.B. SMITH, J. Am. Chem. Soc., 86, (1964), 4363.
- 12 R.N. LEWIS et J.R. WRIGHT, J. Am. Chem. Soc., 74, (1952), 1253.
- 13 J. MILLER, G. GREGORIOU et H.S. MOSHER, J. Am. Chem. Soc., 83, (1961), 3966.
- 14 F.C. WHITMORE et R.S. GEORGE, J. Am. Chem. Soc., 64, (1942), 1239.
- 15 H.S. MOSHER, J.E. STEVENOT et D.O. KIMBLE, J. Am. Chem. Soc., 78, (1956), 4374.
- 16 E.T. McBEE, R.D. BATTERSHELL et H.P. BRAENDLIN, J. Am. Chem. Soc. 84, (1962), 3157.

- 17 N. MULLER, P.C. LAUTERBUR et G.F. SVATOS, J. Am. Chem. Soc., 79, (1957), 1807.
- 18 J.J. LAGOWSKI, Quart. Rev., 13, (1959), 233.
- 19 G.V. TIERS, J. Am. Chem. Soc., 78, (1956), 2914.
- 20 A.L. HENNE et C.J. FOX, J. Am. Chem. Soc., 76, (1954), 479.
- 21 R.E. KAGARISE, J. Am. Chem. Soc. 77, (1955), 1377.
- 22 J. GRONDIN, R. SAGNES et A. COMMEYRAS, Bull. Soc. Chim. France, 11-12, (1976), 1779.
- 23 C.Y. CHEN, H.K. JIANG, B.Q. CHEN et M.I. LIANG., Acta Chimica Sinica Engl. Tranal., 32, (1966), 23.
- 24 W.A. SHEPPARD, J. Am. Chem. Soc., 87, (1965), 2410.
- 25 L.M. YAGUPOLSKII, A.Y. ILCHENKO et N.V. KONDRATENKO, Russ. Chem. Rev., 43, (1974), 32.
- 26 R.L. HANSEN, J. Org. Chem., 30, (1965), 4322.
- 27 R.K. CROSSLAND, W.E. WALLS et V.J. SHINER, J. Am. Chem. Soc., 93, (1971), 4213.
- 28 P.J. STANG, M. HANACK et L.R. SUBRAMANIAN, Synthesis, (1982), 85.
- 29 R.E. BANKS et J.C. TATLOW, J. Fluorine Chem., 33, (1986), 227
- 30 M. HUDLICKY, Organic Fluorine Chemistry, Plenum Press, New-York-London, (1971), p. 85.
- 31 R. HAMELIN, Bull. Soc. Chim. France, (1961), 915.