

Received: October 15, 1987; accepted: January 22, 1988

SYNTHESE DE PERFLUORO-nHEXYL-2 ETHANOL C₆F₁₃C₂H₄OH PAR REDUC-
TION ELECTROCHIMIQUE SUR FIBRES DE CARBONE DE PERFLUORO-
nHEXYL-2 IODO-1 ETHANE C₆F₁₃C₂H₄I DANS LE SOLVANT N,N DIME-
THYLFORMAMIDE.

S. BENEFICE-MALOUET, H. BLANCOU, P. CALAS et A. COMMEYRAS

"Hétérochimie et aminoacides", U.A.-C.N.R.S. n°1097, Univer-
sité des Sciences et Techniques du Languedoc, Place E.Ba-
taillon, 34060 Montpellier Cédex (France)

SUMMARY

Electrochemical reduction of 2-perfluoro-nhexyl-1-
iodo-ethane at a carbon fibre cathode, in N,N-dimethylforma-
mide as solvent, leads to the perfluoro-nhexyl-2-ethanol with
perfluoro-nhexyl-2-ethylene as the major by-product.

A mechanism is proposed on the basis of results
obtained from macro-scale electrolysis and a study of Linear
Sweep Voltammetry.

RESUME

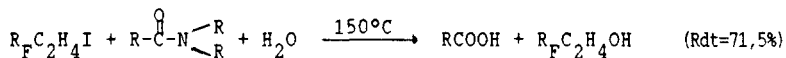
La réduction du perfluoro-nhexyl-2 iodo-1 éthane sur
cathode en fibres de carbone, dans le solvant N,N diméthyl-
formamide conduit à la formation du perfluoro-nhexyl-2 éthanol
et d'un produit secondaire : le perfluoro-nhexyl éthylène. Les
résultats obtenus au cours des électrolyses préparatives ainsi
que les données fournies par une étude en voltammétrie à
variation linéaire de potentiel permettent de proposer un
mécanisme réactionnel.

INTRODUCTION

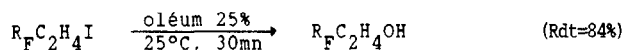
Les alcools polyfluorés de type $R_F C_2 H_4 OH$ sont des précurseurs d'agents de traitement de surfaces et de matériaux.

Leur synthèse a été envisagée jusqu'alors à partir des perfluoroalkyl-2 iodo-1 éthanes $R_F C_2 H_4 I$ par diverses voies:

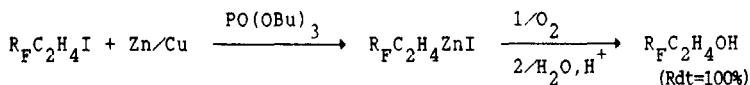
. par action sur les amides en solution aqueuse [1] suivant :



. par action d'un oléum sulfurique [2] suivant :



. par l'intermédiaire d'un organozincique, dans le solvant phosphate de butyle [3], suivant :



Dans ce travail, nous nous sommes proposés d'étudier la réactivité des perfluoroalkyl-2 iodo-1 éthanes $R_F C_2 H_4 I$ vis-à-vis du N,N diméthylformamide utilisé comme solvant, lors de leur réduction électrochimique sur cathode en fibres de carbone. L'étude de cette réactivité devait nous permettre d'une part, de confirmer l'hypothèse avancée pour la réaction des perfluoroiodoalcanes étudiée précédemment dans les mêmes conditions [4], d'autre part de réaliser une nouvelle synthèse de perfluoroalkyl-2 éthanol à température ambiante.

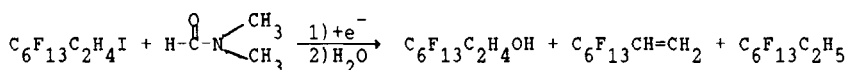
Une étude de l'influence de divers paramètres chimiques et expérimentaux, ainsi qu'une approche mécanistique par voltammétrie à variation linéaire de potentiel a été réalisée dans le cadre d'une optimisation de cette réaction.

Nous rapportons ici les résultats relatifs à cette étude.

REACTIVITE DU PERFLUORO-n HEXYL-2 IODO-1 ETHANE DANS LE
SOLVANT N,N-DIMETHYLFORMAMIDE PAR REDUCTION ELECTRO-
CHIMIQUE SUR FIBRES DE CARBONE

Résultats

La réduction électrochimique sur fibres de carbone du perfluoro-nhexyl-2 iodo-1 éthane $C_6F_{13}C_2H_4I$ dans le N,N diméthyl formamide, utilisé comme solvant, contenant 0,1M de chlorure de lithium conduit, à la formation de perfluoro-nhexyl-2 éthanol, de perfluoro-nhexyl-2 éthylène et de perfluoro-nhexyl éthane, suivant :



Les pourcentages respectifs des trois produits formés, par rapport au produit fluoré de départ, dépendent des conditions d'électrolyse (cf. page 4). Il est à noter que la formation de N,N diméthylamine est observée au cours de la réaction.

Nous avons étudié l'influence de divers paramètres réactionnels dans le but d'optimiser cette réaction vers la formation du perfluoro-nhexyl-2 éthanol $C_6F_{13}C_2H_4OH$.

INFLUENCE DE DIVERS PARAMETRES SUR L'ORIENTATION DE LA
REACTION

Influence de la teneur en eau du milieu réactionnel

Nous avons choisi de conduire les électrolyses dans une cellule à deux compartiments séparés par un matériau poreux ; la cellule et les conditions de travail sont décrites dans la partie expérimentale.

L'électrolyse du $C_6F_{13}C_2H_4I$ dans le solvant DMF-H₂O (H₂O : 4% en volume) conduit à la formation de 80% de l'alcool attendu $C_6F_{13}C_2H_4OH$, de 5% de l'oléfine $C_6F_{13}CH=CH_2$ et de 15% de $C_6F_{13}C_2H_5$ (électrolyse conduite sous 12mA).

La réduction électrochimique sur fibres de carbone du perfluoro-nhexyl-2 iodo-1 éthane $C_6F_{13}C_2H_4I$ dans le solvant N,N diméthylformamide de teneur en eau inférieure à 0,2% M conduit à la formation de perfluoro-nhexyl-2 éthanol $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ et de perfluoro-nhexyl éthylène. La formation de perfluoro-nhexyl éthane n'est plus observée.

Influence de la densité de courant sur l'orientation de la réaction :

Dans le but d'éliminer la formation de perfluoro-nhexyl éthane $C_6F_{13}C_2H_5$ nous avons étudié la réaction dans le solvant DMF de teneur en eau inférieure à 0,2%M. Les électrolyses sont effectuées à courant imposé jusqu'à épuisement du $C_6F_{13}C_2H_4I$. Nous avons noté la distribution finale des rendements en divers produits selon l'intensité du courant imposé .

TABLEAU

Rendements en $C_6F_{13}C_2H_4OH$ et $C_6F_{13}CH=CH_2$ en fonction de l'intensité du courant imposé. La deuxième colonne indique la tension nécessaire aux bornes de la cellule au début de l'électrolyse, elle varie peu au cours du temps. R représente le rendement électrique calculé sur la base de 1 Faraday par mole de $C_6F_{13}C_2H_4I$ réduit.

I en mA	DDP en V	$C_6F_{13}C_2H_4OH$ en %	$C_6F_{13}CH=CH_2$ en %	R en %
100	35	-	100	99
50	20	30	70	55
35	10	50	50	35
20	5	55	45	33
12	4	68	32	34

- La formation du composé oléfinique est certainement liée à une augmentation de la basicité du catholyte, celle-ci favorisant une réaction d'élimination d'acide iodhydrique IH au niveau de l'iodure polyfluoré de départ $C_6F_{13}C_2H_4I$. L'utilisation d'une forte densité de courant provoque la réduction du perfluoro-nhexyl-2 iodo-1 éthane, mais aussi simultanément celle du sel de fond, ce qui conduit à une augmentation de la basicité du catholyte. Des électrolyses réalisées à faible densité de courant, ce qui induit cependant des durées d'électrolyse plus importantes, permettent de limiter le pourcentage d'oléfine formée.

- Nous avons observé que l'utilisation de séparateurs très poreux, conduit à une amélioration des rendements en alcool $C_6F_{13}C_2H_4OH$: par exemple, l'utilisation d'un séparateur en téflon poreux a permis d'atteindre un rendement de 85% en alcool attendu (électrolyse conduite sous 12 mA). Ce résultat est probablement lié à une limitation de l'augmentation de basicité du catholyte au cours de l'électrolyse, résultant d'un mélange plus rapide des solutions par diffusion des deux compartiments. La présence d'un fritté est cependant indispensable pour éviter que l'électrolyse ne soit concurrencée par le cycle de réduction-oxydation de l'iode.

Description d'une électrolyse

La cellule, les électrodes et les conditions électriques choisies sont décrites dans la partie expérimentale.

Nous rapportons ici le déroulement d'une électrolyse préparative, en précisant le rendement Faradique obtenu :

- anolyte : DMF ; LiCl 0,1M ; H_2O : 0,2%M.
- catholyte : DMF ; LiCl 0,1M ; $C_6F_{13}C_2H_4I$ 0,625M ; H_2O : 0,2%M.
- courant imposé : 12 mA, tension de départ : 4V, reste pratiquement constante au cours de l'électrolyse.
- nature du séparateur : verre fritté n°3.

TABLEAU

t en heures	6	12	24	34	45	52	69
% $C_6F_{13}C_2H_4OH$	20	30	50	55	58	63	68
% $C_6F_{13}CH=CH_2$	-	-	5	15	20	22	32
% $C_6F_{13}C_2H_4I$	80	70	45	30	22	15	-
R en %	78	59	54	48	41	38	34

Les pourcentages d'alcool $C_6F_{13}C_2H_4OH$ et d'oléfine $C_6F_{13}CH=CH_2$ sont calculés par rapport à l'iodure $C_6F_{13}C_2H_4I$ de départ.

R représente le rendement électrique calculé sur la base de 1 Faraday par mole de $C_6F_{13}C_2H_4I$ réduit.

On remarque en particulier, dans le tableau présenté, que l'oléfine n'apparaît pas en début d'électrolyse. Ce résultat paraît également indiquer que la formation de celle-ci est liée à l'augmentation de la basicité du milieu, résultant de l'électrolyse du sel de fond.

On peut également considérer qu'il serait utile de conduire l'électrolyse en utilisant une électrode de référence à potentiel contrôlé, afin d'éviter d'électrolyser le sel de fond et par là, de limiter la formation de l'oléfine $C_6F_{13}CH=CH_2$.

Remarque :

Ces diverses électrolyses sont effectuées en présence de faibles quantités d'alcool allylique: $2 \cdot 10^{-3}M$ dans le milieu réactionnel ; ceci n'est pas indispensable, mais semble améliorer le rendement électrique global de la réaction. Le rôle de l'alcool allylique au niveau de la réduction du $C_6F_{13}C_2H_4I$ est donc moins net que celui décrit au niveau de la réduction du $C_6F_{13}I$ rapportée par ailleurs [4] tout en paraissant de même nature : amélioration du contact solution-électrode.

ETUDE DE LA REACTION DU PERFLUORO-n HEXYL-2 IODO-1
ETHANE $C_6F_{13}C_2H_4I$ EN VOLTAMMETRIE A VARIATION LINEAIRE
DE POTENTIEL

Le montage à trois électrodes utilisé pour l'étude de voltammétrie linéaire est décrit dans la partie expérimentale.

En milieu DMF, LiCl 0,1 M, on utilise le programme de potentiel suivant :

- potentiel de départ : 0 V / ECS
- 1er segment : 0V à -2,1 V
- 2ème segment : -2,1 à +1,73 V
- 3ème segment : +1,73 à 0 V / ECS.

Réduction du perfluoro-nhexyl-2 iodo-1 éthane
 $C_6F_{13}C_2H_4I$

On observe que l'iodure polyfluoré $C_6F_{13}C_2H_4I$ (en concentration de 3.10^{-4} M dans le milieu) présente une vague de réduction à -2V très proche de la décharge du sel de fond. Si on utilise comme sel de fond le perchlorate de tétrabutyl ammonium (TBAP) de limite cathodique -3V, on observe alors la réduction du $C_6F_{13}C_2H_4I$ vers -2,2V, ainsi que la présence d'une vague à -2,8V correspondant à la réduction de l'oléfine $C_6F_{13}CH=CH_2$ (étudiée par ailleurs).

Nous concluons donc que l'iodure polyfluoré $C_6F_{13}C_2H_4I$ est réductible en milieu DMF-LiCl, à un potentiel très voisin de celui de la décharge du sel de fond. La voltammétrie effectuée en milieu DMF-TBAP, indique la formation notable de l'oléfine $C_6F_{13}CH=CH_2$, provenant certainement de l'élimination de IH, au niveau de l'iodure de départ, au voisinage de l'électrode.

Analyse des courants d'oxydation enregistrés lors
du balayage retour de -2V (ou -3V) à +1,73V et interpré-
tations

Les signaux enregistrés dépendent de la vitesse de balayage utilisée pour l'ensemble du voltammogramme (figure 1) :

. à vitesse rapide : 10V/seconde, on observe un pic anodique vers -0,5V/ECS.

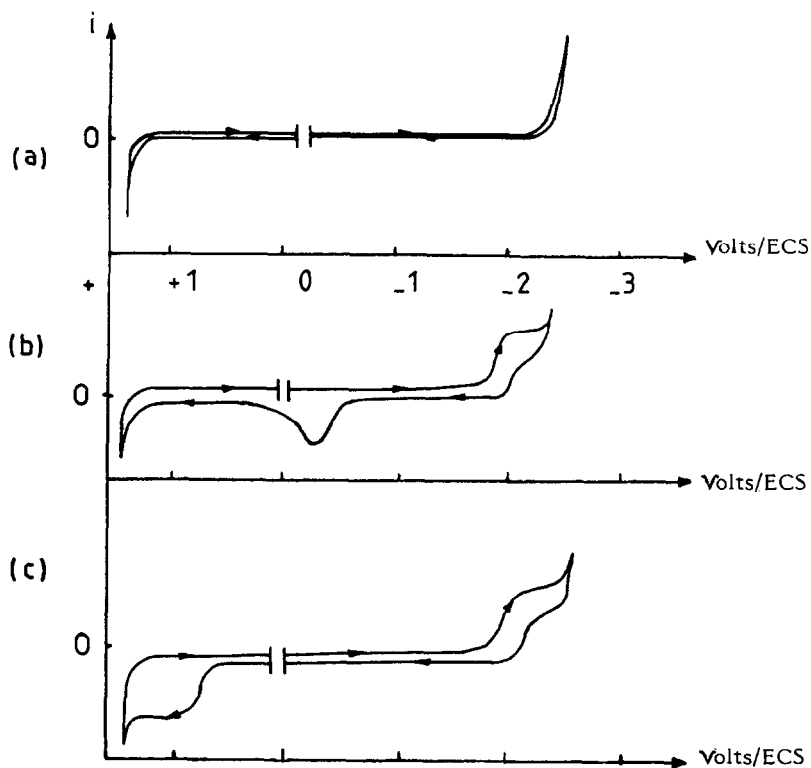
. à vitesse lente : 1V/seconde, le pic observé précédemment a disparu et on observe un pic très net à +1,3V/ECS ; celui-ci correspond au pic d'oxydation de la N,N diméthylamine testée séparément.

Les signaux observés nous conduisent à proposer l'interprétation suivante :

La réduction du perfluoro-nhexyl-2 iodo-1 éthane $C_6F_{13}C_2H_4I$ conduit à la formation d'un intermédiaire, qui réagit avec le solvant N,N diméthylformamide. Au cours des voltammogrammes réalisés à 10V/seconde, on détecte son oxydation vers -0,5V/ECS ; au cours des balayages plus lents, à 1V/seconde, cet intermédiaire s'est transformé en libérant de la N,N diméthylamine détectée dans le voltammogramme par sa vague d'oxydation.

DISCUSSION

Les indications apportées par la voltammétrie linéaire paraissent en accord avec ce qui est observé au cours des électrolyses préparatives, en particulier la formation de N,N diméthylamine. L'obtention du perfluoro-nhexyl-2 éthanol $C_6F_{13}C_2H_4OH$ implique par ailleurs une réaction d'un intermédiaire de réduction du perfluoro-nhexyl-2 iodo-1 éthane $C_6F_{13}C_2H_4I$, sur l'atome d'oxygène du solvant N,N diméthylformamide ; ce mécanisme paraît être du même type que celui rapporté dans la littérature [1] et rappelé dans l'introduction de ce travail dans lequel l'alcool $C_6F_{13}C_2H_4OH$ est obtenu par réaction thermique du $C_6F_{13}C_2H_4I$ avec les amides.



- a DMF LiCl seul
 b DMF LiCl + $C_6F_{13}C_2H_4I$, balayage à 10 V / sec.
 c DMF LiCl + $C_6F_{13}C_2H_4I$, balayage à 1 V / sec.

Nota: entre 1 et 10 V / sec, on obtient une combinaison des deux voltammogrammes b et c.

Fig. 1. Trois voltammogrammes illustrant l'effet de la vitesse de balayage.

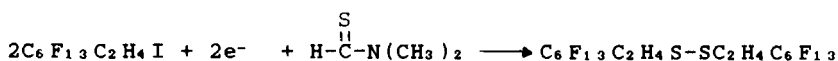
La voltammétrie linéaire permet de détecter l'existence d'un intermédiaire dont la décomposition conduit à la formation de l'alcool attendu et à la libération de diméthylamine dans le milieu.

certains cas, nous avons observé une réaction électrocatalysée*.

- une réaction d'hydratation de l'intermédiaire (II) aboutissant au dérivé (III).

Ces trois étapes sont en accord avec celles proposées par Brace, par contre nous devons noter ensuite une différence au niveau de l'évolution du composé (III) où dans notre cas, la formation de formiate polyfluoré n'est pas observée.

Signalons également que cette même réaction de réduction cathodique des perfluoroalkyl-2 iodoéthanés $R_F C_2 H_4 I$ sur fibres de carbone, effectuée dans le solvant N,N diméthylthioformamide conduit à la formation de disulfure polyfluoré :



L'obtention d'un tel produit implique un processus réactionnel du même type que celui décrit précédemment : addition du radical $C_6 F_{13} CH_2 CH_2^{\bullet}$ sur l'atome de soufre du solvant N,N diméthyl thioformamide. L'intermédiaire réactionnel obtenu (cf. composé II) conduit après rupture de la liaison soufre-carbone, à la formation du radical $C_6 F_{13} CH_2-CH_2-S$ qui se dimérise.

Par ailleurs, rappelons qu'une telle réaction mettant en jeu l'addition d'un radical sur l'atome d'oxygène du solvant N,N diméthyl formamide a également été invoquée pour expliquer la formation d'acide perfluorocarboxylique (comportant un groupement fluorométhylène de moins que la chaîne fluorée de départ) lors de la réduction cathodique des iodures de perfluoroalkyle $R_F I$ sur fibres de carbone [4].

L'ensemble de ces résultats met donc en évidence la réactivité des radicaux polyfluorés $C_6 F_{13} CH_2 CH_2^{\bullet}$ (et perfluorés $C_6 F_{13}$ [4]) vis-à-vis des solvants de type formamide (N,N diméthyl formamide et N,N diméthylthioformamide).

*Ce phénomène d'électrocatalyse (4 moles/Faraday) m'a été observé que dans un nombre limité d'expériences. Cette situation indique que l'électrolyse de l'iodure organique doit être accompagnée de la réduction partielle du sel de fond ou des produits de l'électrolyse.

CONCLUSION

La réduction électrochimique des halogénures d'alkyle [6] et plus particulièrement celle des iodures [7] est considérée comme résultant d'un transfert électronique produisant des radicaux, eux-même réductibles en carbanions, les produits observés étant des dimères ou des carbanions protonés. Les mécanismes réactionnels peuvent être complexes comme le montrent les analyses les plus récentes [6], mais il paraît important de souligner que dans le cas des iodures d'alkyle polyfluorés $R_F C_2 H_4 I$ étudiés, la nature des produits obtenus, conduit à privilégier l'importance de la réactivité des radicaux produits, envers le solvant DMF, aboutissant finalement à la formation de l'alcool $R_F C_2 H_4 OH$.

La formation d'alcool, toujours en faible proportion, observée lors de la réduction électrochimique d'un halogénure d'alkyle a jusqu'ici été attribuée à l'action de OH^- au niveau de la liaison carbone-halogène, ces OH^- étant libérés lors de la réaction des carbanions R^- formés [6,8] avec les molécules d'eau.

Sans nous opposer à ces interprétations, nous soulignons que de tels alcools peuvent être produits par une voie totalement différente mettant en jeu une réaction avec le solvant, comme nous le montrons dans le cas de la réduction des $R_F C_2 H_4 I$.

La méthode de préparation de perfluoroalkyl-2 éthanol $R_F C_2 H_4 OH$ à partir de perfluoroalkyl-2 iodo-1 éthane $R_F C_2 H_4 I$ la plus utilisée, met en oeuvre une réaction de ce dernier sur des amides [1], induite thermiquement.

Nous avons observé que la réduction électrochimique sur électrodes en fibres de carbone de cet iodure dans le solvant N,N diméthylformamide, conduit au même résultat.

La formation compétitive de perfluoro-nhexyl-2 éthylène $C_6 F_{13} CH=CH_2$ apparaît consécutive à l'élimination d'acide iodhydrique au niveau de l'iodure de départ dans le voisinage très basique de la cathode. Il est montré qu'elle peut être limitée en utilisant des densités de courant faibles.

Une étude en voltammétrie à variation linéaire de potentiel a permis de montrer la formation d'un intermédiaire

réactionnel de courte durée de vie qui se décompose spontanément en donnant l'alcool $C_6F_{13}C_2H_4OH$ attendu et de la N,N diméthylamine. La nature de cet intermédiaire réactionnel résultant de la réaction du radical $C_6F_{13}CH_2CH_2^{\cdot}$, produit par réduction du $C_6F_{13}C_2H_4I$, avec le solvant N,N diméthylformamide, n'a pu être précisée. Il apparaît cependant qu'il doit résulter d'une attaque du radical $C_6F_{13}CH_2CH_2^{\cdot}$ sur l'atome d'oxygène du solvant N,N diméthylformamide. Nous avons souligné l'analogie existant entre la réaction observée et celle notée lors de la réduction de l'iodure de perfluorohexyle dans ce même solvant [4].

La méthode décrite peut constituer une voie d'accès aisée aux alcools de type $R_F C_2H_4OH$.

PARTIE EXPERIMENTALE

Electrochimie

.La cellule d'électrolyse est constituée de deux compartiments cylindriques anodique et cathodique de capacités respectives 12 et 24 cm³, séparés par un matériau fritté de 3 cm de diamètre. Le volume du catholyte est homogénéisé par agitation avec un barreau magnétique.

.Les électrodes sont en fibres de carbone (AGTF 10 000 de Carbone Lorraine). Chaque électrode est constituée de 5 cm de mèche comportant 10 000 fibres de 3 μ de diamètre. La surface de la mèche de l'ensemble des fibres est de 0,1 m²/m ; la densité de courant au niveau des électrodes est de 0,24 mA/cm², pour une électrolyse conduite sous 12 mA;

.Le circuit électrique : nous avons utilisé un potentiostat Tacussel PRT 40-1X (de performances maximales 40V, 1A) monté en intensiostat et un intégrateur électronique IGS-N (Tacussel).

.Le solvant : le N,N diméthylformamide est déshydraté par séjour prolongé sur hydrure de calcium, jusqu'à une teneur en eau inférieure à 0,2% M (déterminée par la méthode de Karl-Fisher), puis soumis à un courant d'azote gazeux afin d'éliminer les traces de N,N diméthylamine qu'il pourrait contenir. Il est additionné ensuite de $2.10^{-3}M$ d'alcool allylique.

.Le sel de fond : Le chlorure de lithium est utilisé comme sel de fond à la concentration de 0,1M.

.Dépolarisant : Le perfluoro-nhexyl-2 iodo-1 éthane $C_6F_{13}C_2H_4I$ est fourni par la Société ATOCHEM. Toutes les électrolyses sont effectuées avec une concentration de départ de 0,625M soit 5 g ($2,5\text{ cm}^3$) pour $14,5\text{ cm}^3$ de solvant N,N diméthylformamide.

L'avancement des diverses réactions est suivi par RMN ^{19}F . Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés sur un appareil VARIAN EM 360, 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 $Si(Me)_4$. Ils sont exprimés en ppm.

Les pourcentages respectifs des produits fluorés $C_6F_{13}C_2H_4OH$ et $C_6F_{13}CH=CH_2$ sont obtenus par intégration des signaux caractéristiques : $CF_2CH_2CH_2OH$: $\delta=3,92\text{ ppm}$ et $CF_2CH=CH_2$: $\delta=6,2\text{ ppm}$, par rapport au perfluoro-nhexyl-2 iodo-1 éthane $C_6F_{13}C_2H_4I$ de départ, suivant la formule :

$$P_{C_2H_4OH} = 100 \left[\frac{h(C_2H_4OH)}{h(C_2H_4OH) + h(I)} \right]$$

$$P_{CH=CH_2} = 100 \left[\frac{\frac{h}{3}(CH=CH_2)}{\frac{h}{3}(CH=CH_2) + \frac{h}{2}(I)} \right]$$

$h(C_2H_4OH)$, $h(CH=CH_2)$ et $h(I)$ sont les hauteurs respectives des

vagues d'intégration des signaux caractéristiques des composés $C_6F_{13}C_2H_4OH$, $C_6F_{13}CH=CH_2$ et $C_6F_{13}C_2H_4I$.

Caractéristique RMN des produits obtenus :

$C_6F_{13}C_2H_4OH$:

RMN¹⁹F (produit pur, ref. ext. CF_3COOH) :

CF_3 : $\delta=83,3$ ppm ; CF_2CH_2 : $\delta=116,4$ ppm.

RMN¹H (produit pur, ref. ext. TMS) :

CF_2CH_2 : $\delta=2,36$ ppm, triplet détriplé, J_{H-F} : 18 Hz,

J_{H-H} : 7,5 Hz

CH_2OH : $\delta=3,92$ ppm, triplet détriplé, J_{H-H} : 7,5 Hz

OH : $\delta=4,62$ ppm (échangeable avec D_2O).

$C_6F_{13}CH=CH_2$:

RMN¹⁹F (produit pur, ref. ext. CF_3COOH) :

CF_3 : $\delta=83,3$ ppm ; $CF_2CH=CH_2$: $\delta=116,5$ ppm.

RMN¹H (produit pur, ref. ext. TMS) :

$CF_2CH=CH_2$: massif complexe centré à 6,2 ppm.

Le perfluoro-nhexyl-2 éthanol et le perfluoro-nhexyl-éthylène sont comparés avec des échantillons authentiques fournis par la Société ATOCHEM.

Traitement des solutions d'électrolyses

Le milieu d'électrolyse est traité par 20 cm³ d'eau après épuisement du perfluoro-nhexyl-2 iodo-1 éthane de départ. Les produits fluorés, insolubles dans le mélange eau-DMF, sont extraits par décantation, puis séparés et purifiés par distillation sous pression réduite ($E_{b20}, C_6F_{13}C_2H_4OH$: 87°C ; $E_{b760}, C_6F_{13}CH=CH_2$: 110°C).

Il est à noter que les produits fluorés peuvent également être extraits du milieu réactionnel par dissolution dans 5 cm³ de C_6F_{18} insoluble dans le DMF. La phase fluorée est alors récupérée par décantation, puis lavée avec 20 cm³ d'eau. Le C_6F_{18} est ensuite évaporé sous pression réduite, le

$C_6F_{13}C_2H_4OH$ et le $C_6F_{13}CH=CH_2$ sont alors séparés et purifiés par distillation.

Voltammétrie linéaire

Les voltammogrammes sont enregistrés sur un oscilloscope à écran - mémoire Tektronix. Nous avons utilisé un circuit potentiostatique PRG5 piloté par un générateur de signaux GSATP (Tacussel).

L'électrode de travail est constituée d'un pinceau d'environ 100 fibres de carbone de diamètre moyen 3μ , immergé de 1 cm dans le solvant. L'électrode auxiliaire est constituée d'un fil de platine. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée en KCl, séparée par un pont de jonction. La solution est soumise à un courant d'azote gazeux.

REMERCIEMENT

Nous remercions par l'intermédiaire de M. LANTZ la Société ATOCHEM pour l'aide qu'elle a apportée à cette étude (contrat 82 F 1030).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 Takao Hayashi et Masashi Matsuo, Japan Kokai (1972) 37520/1972.
- 2 R.I. Day, US Pat. (1966) 3 283 012.
- 3 H. Blancou, S. Bénéfice et A. Commeyras, Brevet Français (1982) 8 202 922.
- 4 S. Bénéfice-Malouet, H. Blancou, P. Calas et A. Commeyras, J. Fluorine Chem., 39 (1988) 125.
- 5 N.O. Brace, J. Fluorine Chem., 31 (1986) 151-174.
- 6 A.J. Fry et T.A. Powers, J. Org. Chem., 52 (1987) 2498.
- 7 J.A. Cleary, M.S. Mubarak, K.L. Viera, M.R. Anderson et D.G. Peters, J. Electroanal. Chem., 198 (1986) 107.
- 8 G.M. McNamee, B.C. Willett, D.M. La Perriere et D.G. Peters, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 1831.