

## Synthèse de télomères fluorés. Partie II. Télomérisation du trifluoroéthylène avec des iodures de perfluoroalkyle

J. Balagué<sup>a</sup>, B. Améduri<sup>a,\*</sup>, B. Boutevin<sup>a</sup>, G. Caporiccio<sup>b</sup>

<sup>a</sup> URA D 11930, CNRS, Laboratoire de Chimie Appliquée, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8, rue de l'Ecole Normale, 34053 Montpellier-Cedex, France

<sup>b</sup> Dow Corning Corporation, Salzburg Road, Midland, MI 48320, USA

Reçu le 6 janvier 1995; accepté le 26 mars 1995

### Abstract

The synthesis of highly fluorinated telomers by thermal telomerization of trifluoroethylene with branched (*i*-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>I, C<sub>3</sub>F<sub>11</sub>CFICF<sub>3</sub>) or linear (C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>I, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>I) fluoroalkyl iodides is presented. All these telomerizations led to the first three telomeric adducts with high R<sub>F</sub>I conversion. Interestingly, the monoadduct was composed of two isomers R<sub>F</sub>CF<sub>2</sub>CFHI (**1**) and R<sub>F</sub>CFHCF<sub>2</sub>I (**2**), the ratio of which depends upon the electrophilicity of the radical R<sub>F</sub>•. The more electrophilic this radical, the higher the amount of isomer **2**, according to a mechanism that responds to both the polar and the mesomeric effects for growing radicals.

### Résumé

La synthèse de télomères à haute teneur en fluor obtenus par télomérisation thermique du trifluoroéthylène avec des iodures de perfluoroalkyle ramifiés (*i*-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>I, C<sub>3</sub>F<sub>11</sub>CFICF<sub>3</sub>) ou linéaires (C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>I, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>I) est décrite. Tous ces télogènes conduisent aux trois premiers adduits avec une bonne conversion. Il est intéressant de remarquer que chaque monoadduit est composé de deux isomères R<sub>F</sub>CF<sub>2</sub>CFHI (**1**) et R<sub>F</sub>CFHCF<sub>2</sub>I (**2**), dont les proportions dépendent de l'électrophilie du radical R<sub>F</sub>•. Plus ce dernier est électrophile, plus important est le pourcentage de l'isomère **2**, d'après un mécanisme qui répond à la fois aux effets polaire et mésomère des radicaux en croissance.

**Keywords:** Telomerization; Trifluoroethylene; Perfluoroalkyl iodides; Thermal initiation; Fluorinated cotelomers; NMR spectroscopy

### 1. Introduction

Contrairement au tétrafluoroéthylène (TFE, CF<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>) et au fluorure de vinylidène (VDF, CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>) qui ont été souvent étudiés en télomérisation et en polymérisation, le trifluoroéthylène, CHF=CF<sub>2</sub>, (VF<sub>3</sub>) n'a fait l'objet que d'un petit nombre de travaux (Tableau 1).

Le trifluoroéthylène présente, en effet, un aspect dissymétrique particulièrement intéressant. Tedder et Walton ont montré la présence d'adduits inverses lors de la télomérisation photochimique du VF<sub>3</sub> avec le tribromofluorométhane [1] ou lors de la télomérisation radicalaire du VF<sub>3</sub> avec le tétrabromométhane et le bromoforme [2]. Haszeldine [3–6] a étudié la télomérisation de ce monomère avec différents télogènes fluorés (CF<sub>3</sub>I, *i*-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>I) et a montré que la présence d'adduit inverse était majoritaire lors de la télomérisation

thermique par rapport à la télomérisation photochimique. Bisel [7] a étudié la télomérisation par catalyse rédox du trifluoroéthylène avec ICl en présence de sels de métaux de transition (FeCl<sub>3</sub>) et a observé la présence d'un seul isomère (ClCF<sub>2</sub>CFHI). On peut aussi citer les travaux de Kotora et Hájek [8], Anhudinov et al. [9] et Cosca [10] concernant l'utilisation d'autres télogènes halogénés. Harris et Stacey [11,12] ont montré que la télomérisation de ce monomère avec des thiols (CF<sub>3</sub>SH) sous UV conduisait à la formation de l'isomère majoritaire CF<sub>3</sub>SCHFCF<sub>2</sub>H à 98%. Par ailleurs, par réaction photochimique de disulfures fluorés, Haran et Sharp [13] ont obtenu les sept premiers adduits du télomère CF<sub>3</sub>S(CF<sub>2</sub>CFH)<sub>*n*</sub>SCF<sub>3</sub> sans donner de précision sur leur structure.

Nous remarquons donc que peu de travaux concernent l'utilisation d'iodures de perfluoroalkyle comme agents télogènes et dans ce cas l'amorçage photochimique a été le plus souvent employé. Dans le but de préparer des composés à

\* Auteur auquel la correspondance doit être adressée.

Tableau 1  
Téomérisation du trifluoroéthylène avec différents télogènes

Télogènes	Amorçage	Télomères	Références
CFBr <sub>3</sub>	<i>hν</i>	{ CFB <sub>r</sub> CFHCF <sub>2</sub> Br (maj.) CFB <sub>r</sub> CF <sub>2</sub> CFHBr (min.)	[1]
CBr <sub>4</sub> , CHBr <sub>3</sub>	( <sup>t</sup> BuO) <sub>2</sub>	{ CBr <sub>3</sub> CFHCF <sub>2</sub> Br (maj.) CBr <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CFHBr (min.)	[2]
CF <sub>3</sub> I, (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CFI	Thermique (190 °C)	{ R <sub>F</sub> CHFCF <sub>2</sub> I (85%) R <sub>F</sub> CF <sub>2</sub> CFI (15%)	[3–6,16]
CF <sub>3</sub> I, (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CFI	<i>hν</i>	{ R <sub>F</sub> CHFCF <sub>2</sub> I (96%) R <sub>F</sub> CF <sub>2</sub> CFI (4%)	[3–6]
ICl	<i>hν</i>	ClCF <sub>2</sub> CFHI	[7]
CCl <sub>4</sub>	Cu, Ru, Pd	{ CCl <sub>3</sub> CHFCF <sub>2</sub> Cl CCl <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CFHCl	[8]
ClCF <sub>2</sub> CFCIC <sub>2</sub> F <sub>4</sub> I	DBP <sup>a</sup> (3 h; 110 °C)	ClCF <sub>2</sub> CFCIC <sub>2</sub> F <sub>4</sub> (CFHCF <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> I (n = 1, 2, 3) R <sub>F,Cl</sub> (CFHCF <sub>2</sub> ) <sub>n-1</sub> CF <sub>2</sub> CFHI	[9]
CF <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	DBP <sup>a</sup> (4 h; 100 °C)	{ CF <sub>2</sub> BrCF <sub>2</sub> CFHBr CF <sub>2</sub> BrCFHCF <sub>2</sub> Br	[10]
CF <sub>3</sub> SH	<i>hν</i>	{ CF <sub>3</sub> SCF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> H (98%) CF <sub>3</sub> SCF <sub>2</sub> CFH <sub>2</sub> (2%)	[11,12]
H <sub>2</sub> S	Rayons X	{ HCF <sub>2</sub> CFHSH (85%) H <sub>2</sub> CFCF <sub>2</sub> SH (15%)	[13]

<sup>a</sup> DBP = peroxyde de dibenzoyle.

haute teneur en fluor, nous nous proposons d'étudier la téomérisation du VF<sub>3</sub> avec des iodures de perfluoroalkyle linéaires et ramifiés, par amorçage thermique.

Les télogènes utilisés sont le C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>I et l'*i*-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>I commerciaux, et nous avons employé C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>I et C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)I préparés dans les travaux précédents [14,15].

## 2. Résultats et discussion

### 2.1. Téomérisation du VF<sub>3</sub> avec des R<sub>F</sub>I

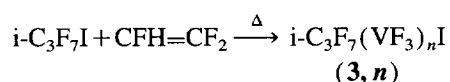
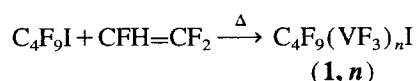
La téomérisation a été effectuée dans des autoclaves à des températures variant de 200 à 225 °C, avec un rapport molaire initial R<sub>0</sub>

$$\left( R_0 = \frac{[\text{Télogène}]_0}{[\text{VF}_3]_0} \right)$$

variant de 0,4 à 1,2 (Tableau 2).

Dans ces conditions, nous obtenons les cinq premiers adduits avec les pourcentages suivants: 62% de télomères monoadduit (n = 1), 30% de télomères diadduit (n = 2) et 8% de télomères de masses plus élevées.

Nous avons principalement utilisé comme télogène l'iodure de n-perfluorobutyle (C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>I) et l'iodure d'isoperfluoropropyle (*i*-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>I) et les réactions sont les suivantes:



Nous pouvons remarquer dans le Tableau 2 que la température a une grande influence sur la conversion du télogène. En effet, à 203 °C, 65% de R<sub>F</sub>I réagit tandis qu'à 223 °C la conversion atteint 82%. Cependant, nous remarquons que cette oléfine réagit moins efficacement que le VDF, pour lequel le rendement dès 200 °C était pratiquement quantitatif [14].

Comme l'ont montré nos travaux antérieurs sur le VDF, la conversion en R<sub>F</sub>I semble être légèrement supérieure lorsque le télogène ramifié (*i*-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>I) est utilisé. Ceci peut être expliqué par la meilleure réactivité du dérivé ramifié pour lequel l'énergie de la liaison C–I est plus faible à cause des deux groupements CF<sub>3</sub> électroattracteurs.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que les chromatogrammes CPV des adduits (1, 1); (1, 2); (1, 3); (3, 1); (3, 2); (3, 3) et supérieurs montrent deux séries de pics. Chaque signal (Fig. 1) correspondant aux différents adduits est composé de deux pics (un pic de grande intensité 'épaulé' d'un petit pic d'intensité plus faible).

Le premier adduit a été isolé puis purifié par rectification. Par ailleurs, dans le but de confirmer sa structure, la réduction

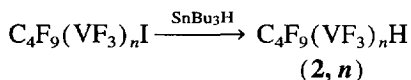
Tableau 2

Effets de la température sur la télomérisation du  $\text{VF}_3$  avec le  $\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$ , l' $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ , le  $\text{C}_4\text{F}_9(\text{VDF})\text{I}$  et le  $\text{C}_4\text{F}_9(\text{HFP})\text{I}$ 

Expérience	Télogène	$R_0$	$T$ (°C)	$t$ (h)	% $n=1$	% $n=2$	% $n>3$	Conversion $R_{\text{F}}\text{I}$ (%)	$n=1^{\text{c}}$	$n=2^{\text{c}}$
1	$\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$	0,40	203	15	75,2	20,1	4,7	65,0	45,0	7,5
2	$\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$	0,80	210	17	67,2	27,0	5,8	75,0	35,0	8,0
3	$\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$	1,14	223	15	62,7	30,0	7,3	82,0	41,0	10,0
4	$i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$	0,60	206	16	45,0	40,0	15,0	87,0	26,3	24,8
5	$i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$	1,05	220	15	78,0	19,0	3,0	92,0	41,1	11,5
6	$\text{C}_4\text{F}_9(\text{VDF})\text{I}^{\text{a}}$	1,20	205	15	65,0	20,2	14,8	80,0	40,0	10,0
7	$\text{C}_4\text{F}_9(\text{HFP})\text{I}^{\text{b}}$	1,10	205	16	71,0	22,0	7,0	85,0	39,0	10,5

<sup>a</sup> Structure:  $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CF}_2\text{I}$ .<sup>b</sup> Structure:  $\text{C}_4\text{F}_9\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{I}$ .<sup>c</sup> Rendement après distillation.

sélective de l'atome d'iode en hydrogène a été effectuée, uniquement pour le composé linéaire (**1, n**), en présence d'hydruure de tributylétain selon le schéma réactionnel suivant:

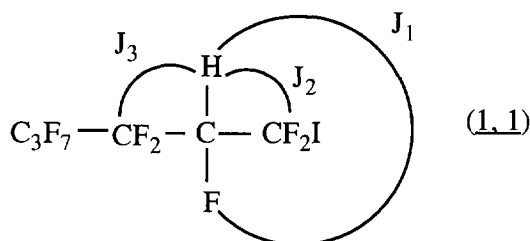


Cette réaction de réduction que nous avons déjà décrite est quantitative.

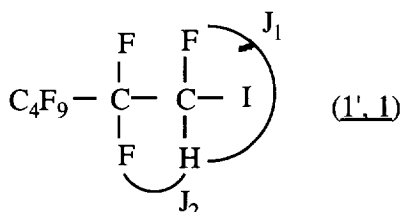
## 2.2. Caractérisation des monoadduits (**1, 1**) et (**1', 1**)

Comme dans de nombreux cas de télomères issus du  $\text{VF}_3$  cités précédemment, le monoadduit (**1, 1**) est composé de deux isomères: le monoadduit normal  $\text{C}_4\text{F}_9\text{CFHCF}_2\text{I}$  (**1, 1**) et le monoadduit inverse  $\text{C}_4\text{F}_9\text{CF}_2\text{CFHI}$  (**1', 1**).

En RMN  $^1\text{H}$ , le proton du groupement CFH de l'adduit normal (**1, 1**) centré à 5,1 ppm, couple avec l'atome de fluor avec une constante de couplage  $^2J_{\text{HF}} = J_1 = 44,0$  Hz, puis se détriplice avec les atomes de fluor du groupement  $\text{CF}_2\text{I}$  adjacent ( $^3J_{\text{HF}} = J_2 = 14,8$  Hz) et redétriplice enfin avec le  $\text{CF}_2$  ( $^3J_{\text{HF}} = J_3 = 3,2$  Hz) selon le schéma suivant:



Le proton de l'adduit inverse (**1', 1**) centré à 7,2 ppm, forme un doublet dédoublé dont les constantes de couplage sont  $J_1 = 48,5$  Hz et  $J_2 = 20,0$  Hz:



En RMN  $^{19}\text{F}$  (Tableau 3), le CFH de l'adduit normal (**1, 1**) est très blindé et se retrouve à  $-193,1$  ppm sous la forme d'un multiplet complexe. Le groupement  $\text{CF}_2\text{I}$ , adjacent à un carbone assymétrique, est centré à  $-54,5$  ppm sous la forme de la partie AB d'un système ABX de constante  $J_{\text{AB}} = 197,0$  Hz,  $J_{\text{AX}} = 16,0$  Hz,  $J_{\text{BX}} = 17,2$  Hz et  $J_{\text{BH}} = 17,0$  Hz:

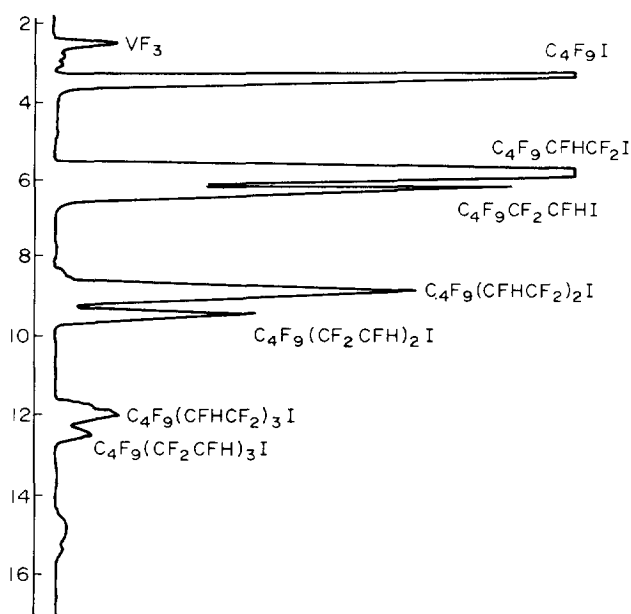
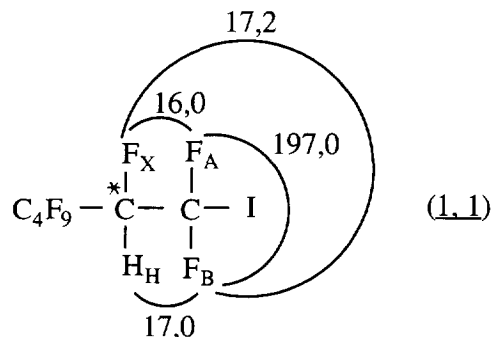


Fig. 1. Chromatogramme CPV du brut de l'addition de  $\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$  sur le  $\text{VF}_3$  ( $T = 210$  °C,  $t = 15$  h,  $R_0 = 0,8$ ).

Tableau 3

Caractérisation RMN  $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$  des monoadduits (1, 1) et (1', 1) provenant de la télomérisation du  $\text{VF}_3$  avec le  $\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$  et des carbures (2, 1) et (2', 1) <sup>a</sup>

Télomère (1, 1)	$\text{CF}_3$	$\text{CF}_2$	$\text{CF}_2$	$\text{CF}_2$	$\text{CHF}$	$\text{CF}_2\text{I}$
RMN $^{19}\text{F}$	-81,5	-126,8	-124,5	-122,7	-193,1 (m)	-54,5 (système ABX)
RMN $^1\text{H}$					5,1 (d.dt.dt, $J_1=44,0$ , $J_2=14,8$ , $J_3=3,2$ )	
Télomère (1', 1)	$\text{CF}_3$	$\text{CF}_2$	$\text{CF}_2$	$\text{CF}_2$	$\text{CF}_2$	$\text{CFHI}$
RMN $^{19}\text{F}$	-81,5	-126,8	-124,5	-122,0	-116,0 (système ABX)	-167,7 (m)
RMN $^1\text{H}$						7,2 (d.dd, $J_1=48,5$ , $J_2=20,0$ )
Carbure (2, 1)	$\text{CF}_3$	$\text{CF}_2$	$\text{CF}_2$	$\text{CF}_2$	$\text{CHF}$	$\text{CF}_2\text{H}$
RMN $^{19}\text{F}$	-81,4	-126,0	-123,5	-123,0	-210,5	-135,5 ('pseudo AB')
RMN $^1\text{H}$					5,7 (d.dm, $^2J_{\text{HF}}=49,0$ )	6,6 (t.dd.dd, $^2J_{\text{HF}}=49,5$ , $^3J_{\text{HF}}=10,1$ , $^3J_{\text{HH}}=3,2$ )
Carbure (2', 1)	$\text{CF}_3$	$\text{CF}_2$	$\text{CF}_2$	$\text{CF}_2$	$\text{CF}_2$	$\text{CFH}_2$
RMN $^{19}\text{F}$	-81,4	-126,0	-123,5	-121,1	-126,3	-188,2
RMN $^1\text{H}$						5,1 (d.dt, $^2J_{\text{HF}}=49,0$ , $^3J_{\text{HF}}=12,7$ )

<sup>a</sup> Spectres RMN  $^1\text{H}$ : référence, TMS. Spectres RMN  $^{19}\text{F}$ : référence,  $\text{CFCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm,  $J$  en Hz.

Le spectre RMN  $^{19}\text{F}$  de l'isomère inverse (1', 1) présente un multiplet complexe centré à -167,7 ppm attribué au groupement  $\text{CFHI}$  (partie X) et un système AB centré à -116,0 ppm correspondant au groupement difluorométhylène en  $\beta$  de l'atome d'iode.

A partir des intégrations des signaux spécifiques de chaque isomère observés sur les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$ , nous

Tableau 4

Caractérisation RMN  $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$  des monoadduits (3, 1) et (3', 1) provenant de la télomérisation du  $\text{VF}_3$  avec l' $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$  <sup>a</sup>

Télomère (3, 1)	$\text{CF}_3$	$\text{CF}$	$\text{CFH}$	$\text{CF}_2\text{I}$
RMN $^{19}\text{F}$	-76,4	-186,9	-191,9	-54,2 (système ABX)
RMN $^1\text{H}$			5,3 (d.dd.dd.dd, $^2J_{\text{HF}_A}=43,1$ , $^3J_{\text{HF}_B}=16,0$ , $^3J_{\text{HF}_C}=8,2$ , $^3J_{\text{HF}_D}=4,5$ )	
Télomère (3', 1)	$\text{CF}_3$	$\text{CF}$	$\text{CF}_2$	$\text{CFHI}$
RMN $^{19}\text{F}$	-76,4	-186,9	-107,0 (système ABX)	-164,3
RMN $^1\text{H}$				7,3 (d.dd, $^2J_{\text{HF}}=49,1$ , $^3J_{\text{HF}}=21,0$ )

<sup>a</sup> Spectres RMN  $^1\text{H}$ : référence, TMS. Spectres RMN  $^{19}\text{F}$ : référence,  $\text{CFCl}_3$ ,  $\delta$  en ppm,  $J$  en Hz.

pouvons déduire que le télomère issu de la monoaddition du  $\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$  sur le  $\text{VF}_3$  contient 25% d'adduit inverse.

### 2.3. Caractérisation des carbures (2, 1) et (2', 1)

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  (Tableau 3) du monoadduit réduit montre plusieurs signaux. Pour le composé réduit normal (2, 1), le  $\text{CF}_2\text{H}$  résonne sous la forme d'un système parfaitement symétrique centré à 6,6 ppm: un triplet ( $^2J_{\text{HF}}=49,5$  Hz) dédoublé par le fluor central ( $^3J_{\text{HF}}=10,1$  Hz) redédoublé par le proton central ( $^3J_{\text{HH}}=3,2$  Hz). Le  $\text{CFH}$ , résonne à 5,7 ppm sous la forme d'un doublet ( $^2J_{\text{HF}}=49,0$  Hz) démultiplié par les atomes de fluor du groupement  $\text{CF}_2$  adjacent. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du monoadduit réduit inverse (2', 1) présente un doublet ( $^2J_{\text{HF}}=49,0$  Hz) détriplé ( $^3J_{\text{HF}}=12,7$  Hz) attribué au groupement  $\text{CFH}_2$  terminal, centré à 5,1 ppm.

En nous basant sur les intégrations des signaux correspondant aux déplacements chimiques des groupements  $\text{CFH}$  et  $\text{CF}_2$  des deux isomères observés sur les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$ , nous trouvons 29% d'adduit inverse, et ceci est en bon accord avec le pourcentage trouvé ci-dessus.

### 2.4. Caractérisation des monoadduits (3, 1) et (3', 1)

Pour le composé ramifié (3, 1), le spectre RMN  $^1\text{H}$  (Tableau 4) montre deux séries de pics. Le premier groupe est attribué aux signaux du composé normal (3, 1) sous la forme d'un doublet ( $^2J_{\text{HF}_A}=43,1$  Hz) dédoublé ( $^3J_{\text{HF}_B}=16,0$  Hz) dédoublé ( $^3J_{\text{HF}_C}=8,2$  Hz) et redédoublé ( $^3J_{\text{HF}_D}=4,5$  Hz) centré à 5,3 ppm:

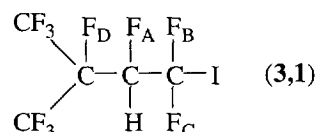


Table 5  
Caractérisation RMN  $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$  des monoadduits (**4**, **1**) et (**4'**, **1**) provenant de la télo-mérisation du  $\text{VF}_3$  avec le  $\text{C}_4\text{F}_9(\text{VDF})\text{I}$ <sup>a</sup>

Télo-mère ( <b>4</b> , <b>1</b> )	$\text{CF}_3$	$\text{CF}_2$	$\text{CF}_2$	$\text{CF}_2$	$\text{CH}_2$	$\text{CF}_2$	$\text{CFH}$	$\text{CF}_2\text{I}$
RMN $^{19}\text{F}$	-81,5	-126,5	-125,0	-112,5		-103,5 (système AB, $J_{\text{AB}}=292,0$ )	-190,1 (m)	-55,0 (système AB, $J_{\text{AB}}=201,0$ )
RMN $^1\text{H}$					2,9 (qi, $^3J_{\text{HF}}=16,0$ )		4,9 (d.dm, $^2J_{\text{HF}}=43,1$ )	
Télo-mère ( <b>4'</b> , <b>1</b> )	$\text{CF}_3$	$\text{CF}_2$	$\text{CF}_2$	$\text{CF}_2$	$\text{CH}_2$	$\text{CF}_2$	$\text{CF}_2$	$\text{CFHI}$
RMN $^{19}\text{F}$	-81,5	-126,5	-125,0	-112,5		-112,2	-117,0 (système AB, $J_{\text{AB}}=290,0$ )	-167,0 (m)
RMN $^1\text{H}$					2,9 (qi, $^3J_{\text{HF}}=16,0$ )			7,2 (d.dd, $^2J_{\text{HF}}=47,0$ , $^3J_{\text{HF}}=20,5$ )

<sup>a</sup> Spectres RMN  $^1\text{H}$ : référence, TMS. Spectres RMN  $^{19}\text{F}$ : référence,  $\text{CFCl}_3$ ;  $\delta$  en ppm,  $J$  en Hz.

La seconde série provient du composé inverse (**3'**, **1**) qui présente, comme son homologue linéaire (**1'**, **1**), un doublet dédoublé centré à 7,3 ppm.

En RMN  $^{19}\text{F}$  (Tableau 4), le  $\text{CF}_2\text{I}$  de l'adduit normal (**3**, **1**) présente aussi l'aspect de la partie AB d'un système ABX ( $J_{\text{AB}}=201$  Hz) centré à -54,2 ppm; tout comme le  $\text{CF}_2$  en  $\beta$  de l'iode du composé (**3'**, **1**) centré à -107,0 ppm ( $J=280$  Hz).

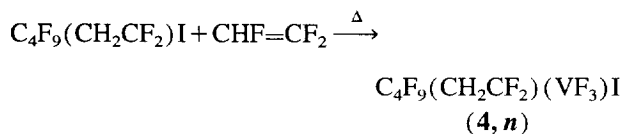
Les intégrations des signaux correspondant aux déplacements chimiques des groupements CFH et  $\text{CF}_2$  des deux isomères observés sur les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$  indiquent une valeur de 11% d'adduit inverse.

## 2.5. Synthèse de cotélo-mères fluorés par étapes

De récents travaux ont montré qu'il était possible de télo-mériser différents monomères fluorés [fluorure de vinylidène,  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ , (VDF) [14] et hexafluoropropène,  $\text{CF}(\text{CF}_3)=\text{CF}_2$ , (HFP) [15]] avec divers iodures de per-fluoroalkyle. Afin de synthétiser de nouveaux cotélo-mères fluorés, il nous a paru intéressant de télo-mériser le trifluoro-éthylène avec ces télo-mères-télo-gènes.

### 2.5.1. A partir du $\text{C}_4\text{F}_9(\text{VDF})\text{I}$

La télo-mérisation a été effectuée en autoclave et notre but était d'obtenir le composé de monoaddition de façon majeure:



D'après le Tableau 2, nous remarquons que le rendement du monoadduit (**4**, **1**) est pratiquement identique à celui obtenu à partir du  $\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$ , ce qui est surprenant, car la présence du groupement méthylène en  $\beta$  de l'atome d'iode aurait dû faire chuter la réactivité du télo-gène  $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CF}_2\text{I}$ .

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  (Tableau 5) montre que le groupement  $\text{CH}_2$  du télo-gène, centré à 3,5 ppm, subit un blindage et se retrouve à 2,9 ppm à cause de la présence du  $\text{VF}_3$  qui éloigne

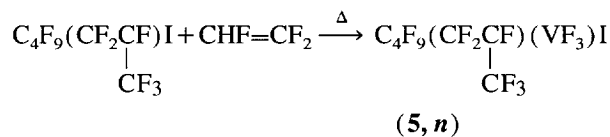
l'effet inductif de l'atome d'iode. Le proton du motif  $\text{VF}_3$  de l'adduit normal (**4**, **1**) résonne à 4,9 ppm sous la forme d'un doublet démultiplié, tandis que le proton de l'adduit inverse (**4'**, **1**) résonne à 7,2 ppm sous la forme attendue d'un doublet dédoublé.

En RMN  $^{19}\text{F}$  (Tableau 5), le groupement  $\text{CF}_2$  du télo-gène centré à -38,1 ppm subit aussi un blindage important et se retrouve à -103,5 ppm sous la forme d'un système AB (cette forme de signal n'est pas surprenante car les groupements  $\text{CF}_2$  des télo-mères de l'HFP présentaient en RMN  $^{19}\text{F}$  des systèmes AB même éloignés du carbone asymétrique [15]). De même, les groupements  $\text{CF}_2$  de l'adduit normal et de l'isomère inverse du  $\text{VF}_3$  résonnent respectivement à -55,0 et -117,0 sous la forme de systèmes AB.

A partir du rapport des intégrations des signaux caractéristiques des spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$ , nous trouvons 40% d'adduit inverse.

### 2.5.2. A partir du $\text{C}_4\text{F}_9(\text{HFP})\text{I}$

Comme précédemment, la télo-mérisation a été effectuée en autoclave et notre choix s'est porté sur l'obtention majeure du composé de monoaddition:



D'après le Tableau 2 et comme dans les réactions précédentes, nous remarquons que le rendement en  $n=1$  est pratiquement identique à celui provenant du  $\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$ . Ce résultat, assez surprenant, peut s'expliquer par l'effet du  $\text{CF}_3$  latéral électronégatif fragilisant la liaison C-I qui contrebalance son encombrement stérique.

En RMN  $^1\text{H}$  (Tableau 6), le proton de l'adduit normal (**5**, **1**) résonne à 5,3 ppm sous la forme d'un doublet démultiplié. Par contre, le proton de l'adduit inverse forme un doublet ( $^2J_{\text{HFA}}=47,1$  Hz) dédoublé ( $^3J_{\text{HFB}}=22,2$  Hz) redé-doublé ( $^3J_{\text{HFC}}=6,4$  Hz) centré à 7,2 ppm:



	CH <sub>2</sub> =CF <sub>2</sub>	CHF=CF <sub>2</sub>
CF <sub>3</sub> ·	1:0,032	1:0,42
CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> ·	1:0,007	1:0,24
CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CF <sub>2</sub> ·	1:0,006	1:0,22
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CF·	1:0,001	1:0,06

Cette étude confirme aussi les résultats de Brace [30] qui montraient la meilleure réactivité de (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CFI sur C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>I par rapport à diverses oléfines (e.g., cyclohexène), liés d'une part à 'la pression stérique' de la liaison C–I, à cause des deux groupements CF<sub>3</sub> adjacent et d'autre part à la stabilisation par résonance.

### 3. Partie expérimentale

Le perfluoro-1-iodobutane (C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>I) a été gracieusement fourni par la société Elf-Atochem, tandis que le perfluoro-2-iodopropane (i-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>I) et le trifluoroéthylène (VF<sub>3</sub>) ont été achetés auprès de la société Fluorochem.

La télomérisation du VF<sub>3</sub> a été effectuée en autoclave Hastelloy (C 726) de 200 ou 500 ml. Après introduction des télogènes, l'autoclave est refroidi par un mélange acétone/azote liquide ( $T = -80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Après avoir effectué une série vide-azote, le VF<sub>3</sub> est introduit. Après réaction, l'autoclave est refroidi jusqu'à température ambiante, puis plongé dans de la glace afin d'évacuer l'excès de VF<sub>3</sub> qui n'a pas réagi. Le brut est ensuite filtré puis distillé et rectifié si nécessaire.

Les rendements, pour le télomère monoadduit, sont calculés selon la formule:  $\text{Rdt.} = [(\text{nbre. mol } n = 1) / (\text{nbre. mol } R_F I)] \times 100$ .

Les chromatographies en phase vapeur (CPV) ont été réalisées à l'aide d'un appareil Delsi (modèle 330) équipé d'un détecteur à ionisation de flamme, et d'une colonne SE30 (à 10% sur Chromosorb WHP 80–100 de 3 m de longueur et 1/8ème de pouce de diamètre). Le gaz vecteur était l'azote à 0,5 bar de pression et les températures du détecteur et de l'injecteur étaient respectivement de 260 °C et 255 °C. La programmation de la température était de 15 °C min<sup>-1</sup> de 50 à 250 °C. Les chromatogrammes ont été enregistrés à l'aide d'un intégrateur Hewlett Packard (modèle 3390) qui calculait automatiquement l'aire de chaque pic sur le chromatogramme.

La réduction du groupement C–I en C–H a été effectuée sous azote pendant 30 min à température ambiante, en présence de SnBu<sub>3</sub>H additionné goutte à goutte sur le R<sub>F</sub>I, avec un rapport [SnBu<sub>3</sub>H]/[R<sub>F</sub>I] équimolaire. Après réaction, nous avons récupéré la phase inférieure correspondant au télomère réduit.

Les différents télomères ont été caractérisés par RMN <sup>1</sup>H et <sup>19</sup>F à température ambiante. Les spectres RMN <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F et <sup>13</sup>C ont été effectués sur des spectromètres Bruker AC-250 ou AC-200 avec du chloroforme deutérié comme solvant (dans le cas des composés réduits, le solvant employé était

de l'acétone deutériée). Pour les spectres RMN <sup>1</sup>H, la référence était le TMS, alors que pour les spectres RMN <sup>19</sup>F, la référence était le CFCI<sub>3</sub>. Les lettres s, d et m désignent respectivement singulet, doublet, multiplet (par exemple: d.dm = doublet démultiplié).

Les constantes de couplage et les déplacements chimiques sont donnés respectivement en hertz (Hz) et ppm.

Les analyses centésimales (détermination des divers pourcentages) ont été effectuées au Laboratoire Central d'Analyse de l'ENSCM.

#### 3.1. Synthèse du C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CHFCH<sub>2</sub>I (1, 1), du C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CF<sub>2</sub>CFHI (1', 1), du C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CHFCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>I (1, 2) et du C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CHFCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CFHI (1', 2) par télomérisation thermique

Le C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>I (100 g, 0,29 mol) est introduit dans l'autoclave et ce dernier est refroidi par un mélange acétone/azote liquide, puis pesé. Après avoir effectué le vide et fait passer un courant d'azote dans le réacteur, le trifluoroéthylène (20,5 g, 0,25 mol) y est introduit (par différence de masse, nous avons la quantité de monomère introduit). L'autoclave est ensuite chauffé dans un bain d'huile silicone à 223 °C pendant 15 h, l'agitation étant assurée par un barreau magnétique. Après réaction, l'autoclave est refroidi dans de la glace et, après avoir été dégazé, ouvert. Le brut réactionnel (liquide violet) est filtré, et le filtrat est analysé par CPV et ensuite distillé. Les produits purs obtenus après distillation sont alors caractérisés par RMN <sup>1</sup>H et <sup>19</sup>F.

1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,6,6-Dodécafluoro-6-iodohexane, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CHFCH<sub>2</sub>I (1, 1), et 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6-dodécafluoro-6-iodohexane, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CF<sub>2</sub>CFHI (1', 1): Eb = 34–36 °C/20 mmHg; rendement = 41% (m = 51 g). RMN <sup>1</sup>H et <sup>19</sup>F: voir Tableau 3. Analyse centésimale: Calculé pour C<sub>6</sub>F<sub>12</sub>HI: C, 16,84; F, 53,27%. Trouvé: C, 16,12; F, 54,04%.

1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,6,6,7,8,8-Pentadécafluoro-8-iodooctane, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CHFCH<sub>2</sub>CHFCH<sub>2</sub>I (1, 2), et 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,6,6,7,7,8-pentadécafluoro-8-iodooctane, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CHFCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CFHI (1', 2): Eb = 65–67 °C/20 mmHg; rendement = 10% (m = 15 g). Analyse centésimale: Calculé pour C<sub>8</sub>F<sub>15</sub>H<sub>2</sub>I: C, 18,83; F, 55,88%. Trouvé: C, 19,11; F, 55,02%.

#### 3.2. Synthèse de l'i-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>CHFCH<sub>2</sub>I (3, 1) et de l'i-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>CF<sub>2</sub>CFHI (3', 1) par télomérisation thermique

Comme précédemment, nous introduisons dans l'autoclave le VF<sub>3</sub> (22,6 g, 0,28 mol) et l'i-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>I (50 g, 0,17 mol). Après 15 h à 206 °C, l'autoclave est refroidi dans de la glace et, après avoir été dégazé, ouvert. Le brut réactionnel (liquide violet) est filtré, et le filtrat est analysé par CPV et ensuite distillé. Les produits purs obtenus après distillation sont alors caractérisés par RMN <sup>1</sup>H et <sup>19</sup>F.

2-Trifluorométhyl-1,1,1,2,3,4,4-heptafluoro-4-iodobutane, i-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>CHFCH<sub>2</sub>I (3, 1), et 2-trifluorométhyl-1,1,1,2,3,3,4-heptafluoro-4-iodobutane, i-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>CF<sub>2</sub>CFHI (3', 1): Eb = 65–67 °C/760 mmHg; rendement = 26,3% (m = 16,9

g). RMN  $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$ : voir Tableau 4. Analyse centésimale: Calculé pour  $\text{C}_3\text{F}_{10}\text{HI}$ : C, 15,89; F, 50,27%. Trouvé: C, 15,16; F, 51,15%.

### 3.3. Synthèse du $\text{C}_4\text{F}_9(\text{VDF})\text{CHF}\text{CF}_2\text{I}$ (**4**, **1**) et du $\text{C}_4\text{F}_9(\text{VDF})\text{CF}_2\text{CFHI}$ (**4'**, **1**) par télomérisation thermique

En suivant le même protocole expérimental, le  $\text{C}_4\text{F}_9(\text{VDF})\text{I}$  (50 g, 0,12 mol) et le trifluoroéthylène (8 g, 0,1 mol) sont introduits dans un autoclave qui est ensuite chauffé à 205 °C pendant 20 h.

1,1,1,2,2,3,3,4,4,6,6,7,8,8-Tétradécafluoro-8-iodooctane,  $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CFHCF}_2\text{I}$  (**4**, **1**), et 1,1,1,2,2,3,3,4,4,6,6,7,7,8-tétradécafluoro-8-iodooctane,  $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CFHI}$  (**4'**, **1**): Eb = 48–50 °C/20 mmHg; rendement = 40% (m = 23,6 g). RMN  $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$ : voir Tableau 5. Analyse centésimale: Calculé pour  $\text{C}_8\text{F}_{14}\text{H}_3\text{I}$ : C, 19,53; F, 54,06%. Trouvé: C, 20,12; F, 55,11%.

### 3.4. Synthèse du $\text{C}_4\text{F}_9\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CHF}\text{CF}_2\text{I}$ (**5**, **1**) et du $\text{C}_4\text{F}_9\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CFHI}$ (**5'**, **1**) par télomérisation thermique

En suivant le même protocole expérimental, nous avons introduit le  $\text{C}_4\text{F}_9(\text{HFP})\text{I}$  (50 g, 0,1 mol) et le trifluoroéthylène (7 g, 0,09 mol) dans un autoclave chauffé ensuite à 205 °C pendant 20 h.

3-Trifluorométhyl-1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-pentadécafluoro-1-iodooctane,  $\text{C}_4\text{F}_9\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CHF}\text{CF}_2\text{I}$  (**5**, **1**), et 3-trifluorométhyl-1,2,2,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-pentadécafluoro-1-iodooctane,  $\text{C}_4\text{F}_9\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CFHI}$  (**5'**, **1**): Eb = 69–72 °C/20 mmHg; rendement = 45% (m = 22,3 g). RMN  $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$ : voir Tableau 6. Analyse centésimale: Calculé pour  $\text{C}_9\text{F}_{18}\text{HI}$ : C, 18,70; F, 59,17%. Trouvé: C, 18,02; F, 60,14%.

### 3.5. Réduction du $\text{C}_4\text{F}_9\text{CHF}\text{CF}_2\text{I}$ (**1**, **1**) en $\text{C}_4\text{F}_9\text{CHF}\text{CF}_2\text{H}$ (**2**, **1**)

L'hydru de tributylétain (6,4 g, 22,0 mmol) est ajouté goutte à goutte au mélange **1**, **1** et **1'**, **1** (8,6 g, 20,0 mmol) pendant 30 min sous azote. Après séparation des deux phases, la phase inférieure conduit, avec une conversion quantitative, au carbure attendu **2**, **1** avec 95% de pureté, Eb = 61 °C. Analyse centésimale: Calculé pour  $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{H}_2$ : C, 23,86; F, 75,47%. Trouvé: C, 24,51; F, 76,34%.

## 4. Conclusion

Lors de ce travail, nous avons synthétisé de nouveaux télomères linéaires ou ramifiés du trifluoroéthylène. Bien que la plupart des travaux de la littérature ait été effectuée par voie photochimique, nous avons montré qu'il était possible

de télomériser le  $\text{VF}_3$  par voie thermique avec de bons rendements, et cette dernière permet d'obtenir une distribution télomère avec les cinq premiers adduits.

Le monoadduit est composé des deux isomères provenant de la moins bonne nucléophilie du côté CFH du  $\text{VF}_3$ , par rapport à celle du  $\text{CH}_2$  du VDF. De plus, le caractère électrophile marqué des télomères ramifiés [ $\text{C}_4\text{F}_9\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{I}$  et  $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ ] conduit à une plus faible proportion d'adduit inverse que celle obtenue à partir du  $\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$ , et surtout que celle obtenue à partir du  $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CF}_2\text{I}$ . D'autre part, le  $\text{VF}_3$  est moins réactif que le VDF, plus réactif que l'HFP, mais semble présenter la même réactivité vis-à-vis du  $\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$ ,  $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CFI}(\text{CF}_3)$  et  $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CF}_2\text{I}$ , puisque les taux de conversion sont similaires.

## Remerciements

Les auteurs remercient la Société Dow Corning pour son soutien financier, et nous remercions aussi la Société Elf-Atochem pour la fourniture d'iodure de perfluorobutyle.

## Bibliographie

- [1] J.P. Sloan, J.M. Tedder et J.C. Walton, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 69 (1973) 1143.
- [2] D.S. Ashton, D.J. Shand, J.M. Tedder et J.C. Walton, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1975) 320.
- [3] G.L. Fleming, R.N. Haszeldine et A.E. Tipping, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, (1973) 574.
- [4] R.N. Haszeldine, I. Mir, A.E. Tipping et A.G. Wilson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, (1976) 1170.
- [5] R.N. Haszeldine et B.R. Steele, *J. Chem. Soc.*, (1957) 2800.
- [6] R.N. Haszeldine, D.W. Keen et A.E. Tipping, *J. Chem. Soc. C*, (1970) 414.
- [7] E.R. Bissel, *J. Chem. Soc.*, (1964) 252.
- [8] M. Kotora et M. Hájek, *J. Fluorine Chem.*, 64 (1993) 101.
- [9] A.K. Anhudinov, R.M. Ryazanova et S.V. Sokolov, *J. Org. Chem. USSR*, 10 (1974) 2520.
- [10] A.T. Cosca, *J. Chem. Soc.*, (1961) 2995.
- [11] J.F. Harris et F.W. Stacey, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 749.
- [12] J.F. Harris et F.W. Stacey, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 840.
- [13] G. Haran and D.W.A. Sharp, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, (1972) 34.
- [14] J. Balagué, B. Améduri, B. Boutevin et G. Caporiccio, *J. Fluorine Chem.*, 70 (1995) 215.
- [15] J. Balagué, B. Améduri, B. Boutevin et G. Caporiccio, *J. Fluorine Chem.*, sous presse.
- [16] J.N. Cape, A.C. Greig, J.M. Tedder et J.C. Walton, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 71 (1975) 592.
- [17] F.A. Bovey, *Chain Structure and Conformation of Macromolecules*, Academic Press, New York, 1982, pp. 169–172.
- [18] D.S. Ashton, A.F. Mackay, J.M. Tedder, D.C. Tipney et J.C. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 14 (1973) 496.
- [19] J.M. Tedder, J.C. Walton et K.D.R. Winton, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 68 (1972) 160.
- [20] J.M. Tedder, J.C. Walton et K.D.R. Winton, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 68 (1972) 1866.
- [21] L.L.T. Vertommen, J.M. Tedder et J.C. Walton, *J. Chem. Res. (S)*, (1977) 18.



- [22] J.M. Tedder et J.C. Walton, *Trans. Faraday Soc.*, 62 (1966) 1859.
- [23] J.P. Sloan, J.M. Tedder et J.C. Walton, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1975) 1841.
- [24] N. McMurray, J.M. Tedder, L.L.T. Vertommen et J.C. Walton, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1976) 63.
- [25] J.P. Sloan, J.M. Tedder et J.C. Walton, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1975) 1846.
- [26] Amr. El Soueni, J.M. Tedder et J.C. Walton, *J. Fluorine Chem.*, 11 (1978) 407.
- [27] J.M. Tedder et J.C. Walton, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 70 (1974) 1143.
- [28] J.M. Tedder, J.C. Walton et L.L.T. Vertommen, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 75 (1979) 1040.
- [29] J.M. Tedder et J.C. Walton, *Adv. Free Radical Chem.*, 6 (1980) 155.
- [30] N.O. Brace, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 3093.