

## Synthèse de télomères fluorés. Partie III. Télomérisation de l'hexafluoropropène 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 1193 (CNRS), Laboratoire de Chimie Appliquée, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8 Rue Ecole Normale,  
34053 Montpellier-Cedex 1, France

<sup>b</sup> Dow Corning Corp., Research Department, Salzburg Road, Midland, MI 48686-0994, USA

Reçu le 5 septembre 1994; accepté le 23 décembre 1994

### Abstract

The synthesis of highly fluorinated telomers via the thermal telomerization of hexafluoropropene with branched  $[(CF_3)_2CFI]$  or linear ( $n-C_4F_9I$  or  $n-C_6F_{13}I$ ) perfluoroalkyl iodides is described. Both linear telogens led to the first three adducts with a high  $C_nF_{2n+1}I$  conversion. Interestingly, the monoadduct was composed of a major normal  $C_nF_{2n+1}CF_2CFICF_3$  isomer and a minor reverse  $C_nF_{2n+1}CF(CF_3)CF_2I$  telomer whose ratio depended on the temperature. The activation energy for the process was determined as  $27 \text{ kJ mol}^{-1}$ . However, when  $(CF_3)_2CFI$  was involved as the telogen in a similar reaction, the normal monoadduct was produced selectively but only in 8% telogen conversion. All these telomers were reduced to  $R_nC_3F_6H$ , the  $^1H$  and  $^{19}F$  NMR spectra of which confirmed the structure of each derivative.

### Résumé

La synthèse de télomères hautement fluorés préparée par télomérisation thermique de l'hexafluoropropène avec des iodures de perfluoroalkyle ramifié  $[(CF_3)_2CFI]$  ou linéaires ( $n-C_4F_9I$  et  $n-C_6F_{13}I$ ) est présentée. Les télogènes linéaires conduisent aux trois premiers adduits avec une haute conversion en  $C_nF_{2n+1}I$ . Il est intéressant de remarquer que le monoadduit est composé d'un isomère majoritaire 'normal' de structure  $C_nF_{2n+1}CF_2CFICF_3$  et d'un isomère minoritaire  $C_nF_{2n+1}CF(CF_3)CF_2I$ , dont le rapport dépend de la température. L'énergie d'activation a été déterminée, égale à  $27 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Cependant, lorsque  $(CF_3)_2CFI$  est utilisé comme agent de transfert dans des conditions similaires, le monoadduit 'normal' est produit sélectivement avec seulement 8% de conversion en télogène. Tous ces télomères ont été réduits en  $R_nC_3F_6H$  dont les caractéristiques en RMN du  $^1H$  et du  $^{19}F$  confirment la structure de ces produits.

**Keywords:** Hexafluoropropene; Perfluoroalkyl iodides; Telomerization; Activation energy; NMR; Reverse adduct

### 1. Introduction

Parmi les nombreux monomères fluorés existants (fluorure de vinylidène, chlorotrifluoroéthylène, tétrafluoroéthylène), l'hexafluoropropène,  $CF_2=CFCF_3$  (HFP), est celui dont la télomérisation est la plus délicate. En effet, si les articles et brevets mentionnant la cotélomérisation de l'HFP avec d'autres oléfines fluorées sont légion, il n'en est pas de même pour son 'homo' télomérisation. Cela proviendrait du fait que  $C_3F_6$  est une oléfine difficilement homopolymérisable, du moins en présence de radicaux libres [1] comme l'ont prouvé certaines études ( $r_{HFP} = 0$ ) [2]. L'homopolymérisation de l'HFP semble très hypothétique; à notre connaissance une

seule étude apparaît concluante et conduit à des masses élevées lorsque les pressions d'utilisations sont supérieures à  $10^8 \text{ Pa}$  [3].

Divers travaux de télomérisation de l'HFP sont résumés dans le Tableau 1. Nous observons que les seuls travaux en télomérisation rédox ont été réalisés par Jaeger [4] en présence de sels d'yttrium.

En télomérisation radicalaire, Werner et Massone [8] ont utilisé un peracide carboxylique fluoré comme amorceur, tandis que Chambers et Grievson [10] et Haszeldine et al. [11] ont utilisé des peroxydes.

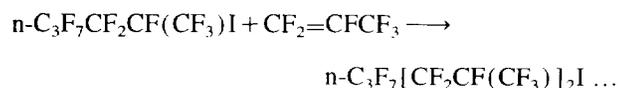
De même, en télomérisation photochimique [5–7], il faut surtout noter les travaux de Haszeldine [7] qui utilise le  $CF_3I$  comme télogène, ainsi que ceux de Chambers et al. [9] en électrochimie.

\* Auteur auquel la correspondance doit être adressée.

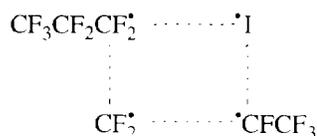
Tableau 1  
Télomérisation de l'hexafluoropropène avec différents télogènes

Télogènes	Initiation	Structure des télomères	Références
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CFI	YCl, NH <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CF(C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> ) <sub>n</sub> NHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> I (n = 1–3)	[4]
CF <sub>3</sub> SSCF <sub>3</sub>	UV	CF <sub>3</sub> SCF <sub>2</sub> CF(CF <sub>3</sub> )SCF <sub>3</sub>	[5]
PH <sub>3</sub>	UV	PH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF(CF <sub>3</sub> )H (66%), PH <sub>2</sub> CF(CF <sub>3</sub> )CF <sub>2</sub> H (34%)	[6]
CF <sub>3</sub> I	UV	λ < 3000 Å, n = 1; λ > 3000 Å, n = 1–2	[7]
C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> I	C <sub>n</sub> X <sub>2n+1</sub> CO <sub>2</sub> H (X = H, F, Cl), électrochimie, rayons γ ou peroxydes, CoF <sub>4</sub> (T = 440 °C)	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> (C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> ) <sub>n</sub> I	[8] [9] [10]
ROH [R = Me, Et, <sup>t</sup> Pr, Bu, (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CFH, CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ]	thermique (280 °C), peroxydes (150 °C), UV (96 h)	HOR <sub>1</sub> R <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CFHCF <sub>3</sub> , CF <sub>2</sub> CFCF <sub>3</sub> CR <sub>1</sub> R <sub>2</sub> OH	[11]
ICI	thermique (98 °C)	CF <sub>3</sub> CFICF <sub>2</sub> Cl (92%), CF <sub>3</sub> CFICF <sub>2</sub> I (8%)	[12]
R <sub>F</sub> I (R <sub>F</sub> I = CF <sub>3</sub> I, C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> I, CF <sub>2</sub> CICFCII, ...)	thermique (200 °C) R <sub>0</sub> = 1–10	R <sub>F</sub> (CF <sub>2</sub> CFCF <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> I (n = 1–10)	[7,13–15] [16,17]
I(C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> ) <sub>n</sub> I (n = 2–4)	thermique (210 °C)	I(C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> ) <sub>m</sub> (C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> ) <sub>n</sub> (C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> ) <sub>p</sub> I (m = 0–2, n = 2–4, p = 1–2)	[18]
CF <sub>3</sub> Br, CF <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> , CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> Br	thermique (250 °C) R <sub>0</sub> = 1–5	R <sub>F</sub> (C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> ) <sub>n</sub> Br (n = 1–6)	[19]

Par contre, en télomérisation thermique, Haszeldine [7] ainsi que Hauptschein et al. [12–15,17,19,20] ont effectué de nombreux travaux en présence de R<sub>F</sub>I et R<sub>F</sub>Br. L'originalité de la télomérisation thermique repose sur le fait que le mécanisme d'une telle réaction ne procède pas par propagation de chaîne. Les auteurs [13] ont suggéré que le mécanisme est en fait constitué par une succession d'étapes d'additions selon le schéma réactionnel suivant:



Kirschenbaum et al. [14] pensent que chaque étape implique un complexe d'addition de type:



De même, les travaux de Tonelli et Tortelli [18] proposent un mécanisme 'stepwise' lors de la synthèse de composés diiodés. Nous pouvons aussi citer les travaux importants de Caporiccio et al. sur la télomérisation de l'HFP avec différents télogènes diiodés [21] ou avec des télogènes à extré-

mités CFCII [16]. L'objectif de cet article concerne la synthèse de nouveaux télomères perfluoriodés préparés par télomérisation de l'HFP avec des R<sub>F</sub>I linéaires (n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>I, n-C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>I) et ramifié (i-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>I).

## 2. Résultats et discussion

### 2.1. Télomérisation de l'HFP avec des télogènes linéaires

#### 2.1.1. A partir du C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>I

##### (a) Résultats et interprétation thermodynamique

Les travaux d'Hauptschein et al. [13,14] ainsi que ceux d'Haszeldine [7] se limitant à des températures de l'ordre de 200 °C, nous avons essayé des réactions à plus hautes températures. Les réactions de télomérisation ont été effectuées en autoclave à des températures allant de 190 à 260 °C avec un rapport molaire initial R<sub>0</sub>

$$R_0 = \frac{[\text{télogène}]_0}{[\text{HFP}]_0}$$

proche de 1 (Tableau 2). Dans ces conditions, nous avons obtenu les trois premiers adduits dont le monoadduit majoritairement.

Tableau 2

Effets du temps et de la température sur la télomérisation de l'HFP avec le C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>I, le C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>I et l'i-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>I

Télogènes	R <sub>0</sub>	T (°C)	t (h)	n=1 (%)	n=2 (%)	n=3 (%)	Conversion R <sub>F</sub> I (%)
C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> I	0,7	190	75	87,5	12,5	0	45
C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> I	0,7	205	75	87,0	13,0	0	50
C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> I	1,8	220	75	90,5	9,5	0	62
C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> I	1,1	230	75	78,5	19,5	2,0	73
C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> I	1,1	240	75	84,6	12,8	2,6	83
C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> I	1,1	250	75	83,6	13,6	2,8	90
C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> I	1,0	255	75	87,0	10,7	2,3	93
C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> I	1,0	240	75	71,1	21,6	7,3	75
C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> I	1,1	248	75	78,0	17,6	4,4	83
C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> I	0,9	265	75	76	20,0	4,0	92
C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> I	0,8	256	75	70	29,4	0,6	94
i-C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> I	1,3	230	75	90	10,0	0	30
i-C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> I	1,0	250	75	91,2	8,8	0	36
i-C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> I	1,0	190	75	100,0	0	0	11
i-C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> I	0,5	205	48	87,0	13,0	0	30

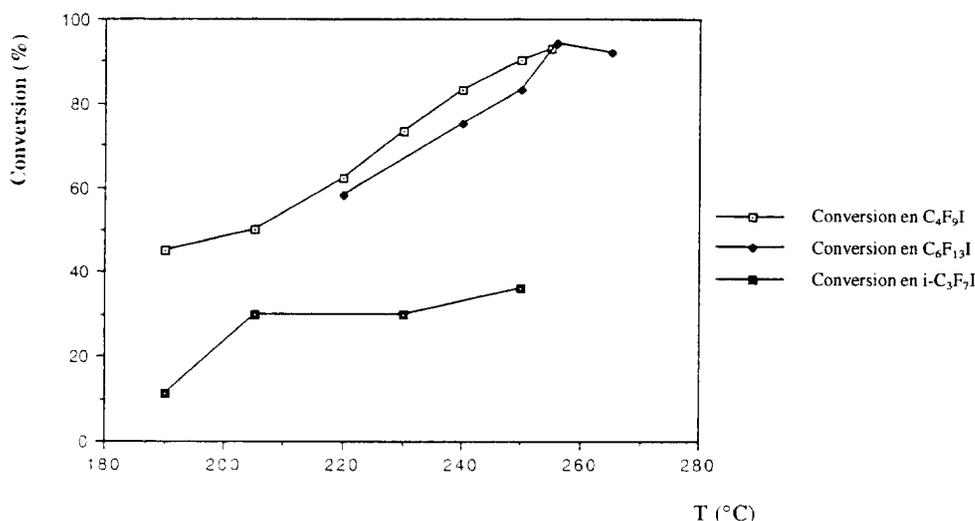
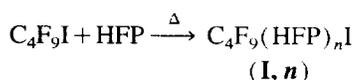


Fig. 1. Effet de la température sur la conversion en télogènes.

Tableau 3

Pourcentage de monoadduit inverse (I', 1) en fonction de la température

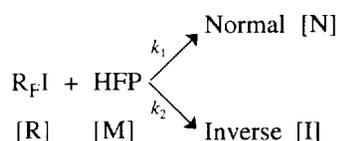
Température (°C)	Adduit inverse (%)
200	10
230	4
255	1



D'après les résultats du Tableau 2, nous pouvons noter l'influence de la température sur la conversion en R<sub>F</sub>I (Fig. 1). En effet, si les conversions en R<sub>F</sub>I (50%) sont faibles jusqu'à 210 °C, nous remarquons une évolution de ces dernières pour atteindre un maximum vers 260 °C (conversion en R<sub>F</sub>I = 93%).

En ce qui concerne la structure des télomères obtenus, nous pouvons nous attendre à la présence de deux télomères: C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)I (I, 1) et C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>I (I', 1), comme l'avait montré Probst et Von Werner [22] lors de la télomérisation de l'HFP avec le C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>I. Une étude sur le pourcentage d'adduit inverse (I', 1), en fonction de la température montre que ce dernier diminue lorsque la température augmente (Tableau 3).

Nous avons souhaité déterminer l'énergie d'activation de cette réaction et pour cela avons réalisé des réactions à différentes températures. Si l'on considère la formation de l'adduit normal [N] et de l'adduit inverse [I], nous pouvons écrire:



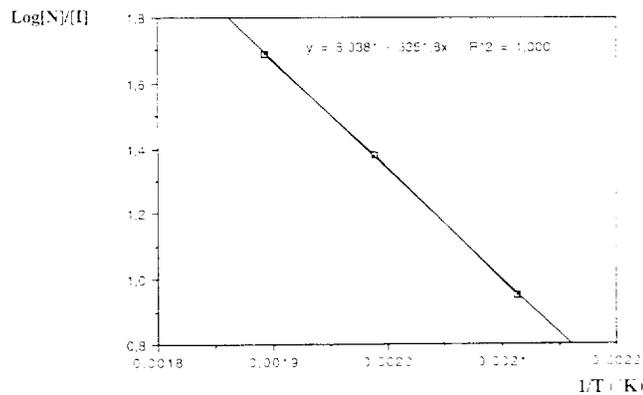


Fig. 2. Courbe de l'adduit inverse en fonction de la température.

$$\frac{d[N]}{dt} = k_1[R][M]$$

$$\frac{d[I]}{dt} = k_2[R][M]$$

$$\text{et } \frac{d[N]}{d[I]} = \frac{k_1}{k_2} \longrightarrow [N] = \frac{k_1}{k_2} [I] + Cte$$

$$\text{Si } k_1 = A_1 \exp\left[\frac{-E_1}{RT}\right]$$

$$\text{et } k_2 = A_2 \exp\left[\frac{-E_2}{RT}\right],$$

on obtient l'équation suivante:

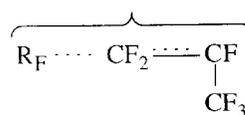
$$\log \frac{[N]}{[I]} = -\frac{(E_1 - E_2)}{RT} + Cte$$

Lorsque nous traçons  $\log([N]/[I])$  en fonction de  $1/T$  d'après les données du Tableau 3, nous obtenons une droite (Fig. 2) d'équation:  $y = -3351,8x + 8,0381$ . Nous trouvons donc  $\Delta E = 27,867 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

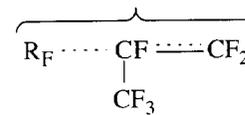
Tedder et Walton [23–29] ont réalisé de nombreux travaux sur la détermination des énergies d'activation ( $E_a$ ) de l'ad-

dition de  $R_F I$  (linéaires ou ramifiés) sur des oléfines fluorées (VF, VDF,  $VF_3$  et TFE); mais nous remarquons que peu d'études similaires ont été entreprises sur l'HFP. A notre connaissance, le seul travail effectué a consisté à connaître l'énergie d'activation ( $E_a$ ) de l'addition de  $Cl_3C\cdot$  sélectivement sur le côté  $CF_2$  de l'HFP égale à  $38,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  [27].

La valeur de  $\Delta E_a$  que nous avons déterminée est supérieure à celles de toutes les additions de  $R_F I$ , même les plus ramifiées, sur les autres oléfines fluorées. Les auteurs ont montré les sites d'attaque préférentiels de chaque oléfine par les  $R_F\cdot$  et ont ainsi calculé la différence d'énergie d'activation lors des réactions des  $R_F I$  sur l'un ou l'autre côté du monomère (Tableau 4). Ces résultats démontrent que deux états de transition différents interviennent, correspondant aux additions tête ou queue représentées par les schémas suivants (ce sont des états de transition  $\sigma$  représentant les points de barrière de potentiel les plus élevés pour les deux procédés):



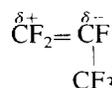
Etat de transition  $\sigma$   
pour l'addition tête



Etat de transition  $\sigma$   
pour l'addition queue

Nous remarquons que cette énergie augmente au fur et à mesure que le radical  $R_F\cdot$  est encombré, lié à son caractère de plus en plus électrophile, ce qui confirme la facilité de la réaction  $CCl_3\cdot + HFP$  par rapport à  $R_F\cdot + HFP$ .

Il est intéressant de noter que l'HFP est un monomère très électrophile, certainement le plus électrophile de tous les monomères fluorés [30] et est polarisé de façon suivante:



L'addition de divers mercaptans  $CF_3SH$ ,  $CF_3CH_2SH$  et  $CH_3SH$  sur l'HFP a donné des proportions relatives d'iso-

Tableau 4

Energies d'activation ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) de  $Cl_3C\cdot$  et des  $R_F\cdot$  avec différentes oléfines fluorées [ $\Delta E = (E - E_c) - (E' - E_c)$ ,  $E_c = E_a$  de l'éthylène]

	CFH=CH <sub>2</sub> CFH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> =CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> =CF <sub>2</sub>	CHF=CF <sub>2</sub> CHF=CF <sub>2</sub>	CF <sub>2</sub> =CF <sub>2</sub>	CF <sub>2</sub> =CF(CF <sub>3</sub> ) CF <sub>2</sub> =CF(CF <sub>3</sub> )
Cl <sub>3</sub> C·	8,4 5,6 ΔE=2,8	–	12,2 16,4 ΔE=4,2	12,2	38,8
F <sub>3</sub> C·	8,0 2,1 ΔE=5,9	5,0 13,4 ΔE=8,4	8,0 11,3 ΔE=3,3	7,1	–
CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> ·	10,5 2,5 ΔE=8,0	5,0 15,5 ΔE=10,5	9,2 13,9 ΔE=4,7	6,3	–
C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> CF <sub>2</sub> ·	13,4 3,4 ΔE=10,0	7,1 22,7 ΔE=15,6	13,0 17,2 ΔE=4,2	8,9	–
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CF·	14,7 3,4 ΔE=11,3	5,0 25,2 ΔE=20,2	11,3 17,2 ΔE=5,9	14,3	–
(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C·	18,1 4,2 ΔE=13,9	4,6	12,6 23,1 ΔE=10,5	17,2	–





Tableau 6  
Caractéristiques RMN  $^{19}\text{F}$  des composés de monoaddition de l'HFP avec le  $\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$  et l' $\text{IC}_4\text{F}_8\text{I}$

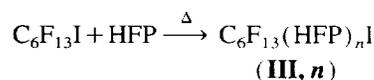
Télomère	RMN $^{19}\text{F}$ ( $\delta$ , ppm)						
	a	b	c	d	e	f	g
$\begin{array}{cccccc} \text{a} & \text{b} & \text{c} & \text{d} & \text{e} & \text{f} \\ \text{ICF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CFI} \\ \text{(X)} & & & & &   \\ & & & & & \text{CF}_3 \text{ g} \end{array}$	-59,0 AB	-113,1 AB	-120,1	-121,2	-107,3	-145,6	-74,3
$\begin{array}{cccccc} \text{a} & \text{b} & \text{c} & \text{d} & \text{e} & \text{f} \\ \text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CFI} \\ \text{(Y)} & & & & &   \\ & & & & & \text{CF}_3 \text{ g} \end{array}$	-82,2 AB	-127,5 AB	-123,6 AB	-120,4 AB	-107,9 AB	-145,9	-73,9

inverse (i-n); (iii) addition inverse sur adduit normal (n-i); et (iv) addition inverse sur adduit inverse (i-i).

Le diadduit formé après réaction à 255 °C présente la structure n-n. En effet, l'absence d'un pic à  $\delta - 51,0$  ppm, caractéristique du groupement  $\text{CF}_2\text{I}$  [18], prouve l'absence des composés n-i et i-i. En RMN  $^{19}\text{F}$  (Tableau 5), nous remarquons la présence d'un doublet à  $\delta - 152,3$  ppm attribué au CFI (présence d'un carbone asymétrique, donc diastéréoisomère). D'autre part, le diadduit présentant deux groupements  $\text{CF}_3$  vicinaux est improbable à cause des effets stériques. Ceci confirme les travaux de Tortelli et Tonelli [18] qui avaient montré, lors de la télomérisation de l'HFP avec  $\text{IC}_4\text{F}_8\text{I}$ , que la proportion d'isomères présentant deux unités HFP consécutives avec ce type de structure était négligeable.

### 2.1.2. A partir du $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$

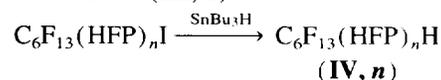
Après avoir étudié le  $\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$ , nous avons étudié le  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$  dans les mêmes conditions:



A la vue des résultats du Tableau 2, nous remarquons que les conversions en  $\text{R}_n\text{I}$  augmentent lorsque la température croît (Fig. 1) et ce pratiquement dans les mêmes proportions que pour le  $\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$ .

(a) Caractérisation des monoadduits (III, 1) et (III', 1) et de leurs carbures (IV, 1) et (IV', 1)

Les spectres RMN  $^{19}\text{F}$  (Tableau 7) confirment la structure, avec comme précédemment, la présence de systèmes AB ( $J = 290$  Hz) pour les groupements difluorométhylènes. Afin de confirmer la structure, une réduction a été effectuée sur le monoadduit (III, 1):

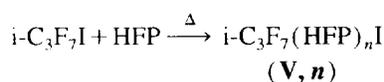


En ce qui concerne le composé (IV, 1), le spectre RMN  $^1\text{H}$  (Tableau 7) montre la présence d'un système complexe centré à  $\delta 6,0$  ppm.

### 2.2. Télomérisation de l'HFP avec des télomères ramifiés

Les résultats de la télomérisation de l'HFP (Tableau 2) avec l'iodure d'isoperfluoropropyle ( $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{I}$ ) sont confor-

mes à la littérature. En effet, les rendements obtenus sont très faibles ( $R = 8\%$ ) et la conversion en  $\text{R}_n\text{I}$  est très mauvaise.

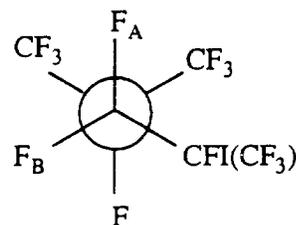


Sur les deux isomères possibles,  $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{I}$  (V, 1) et  $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{I}$  (V', 1), nous n'obtenons pratiquement que l'adduit normal (V, 1). En effet, l'encombrement stérique paraît être le facteur déterminant pour ne pas obtenir l'isomère (V', 1).

#### 2.2.1. Caractérisation du monoadduit (V, 1)

En RMN  $^{19}\text{F}$  (Tableau 8), le CF interne de l'isomère (V, 1) est centré à  $\delta - 179,7$  ppm tandis que le CFI se trouve à  $\delta - 147,6$  ppm. Le  $\text{CF}_2$  entre les deux atomes de carbone asymétrique et pseudo-asymétrique apparaît sous la forme d'un système AB complexe de constante de couplage  $J_{\text{AB}} = 291$  Hz.

En effet, les atomes de fluors  $\text{F}_\text{A}$  et  $\text{F}_\text{B}$  n'ont pas le même environnement chimique car la molécule est bloquée par l'atome d'iode comme illustré par le schéma ci-après (la partie attribuée au  $\text{F}_\text{A}$  est plus démultipliée que celle correspondant au  $\text{F}_\text{B}$  car  $\text{F}_\text{A}$  couple avec un nombre plus élevé d'atomes de fluor):



En RMN  $^{13}\text{C}$  (Tableau 8), le groupement  $\text{CF}_2$  forme un triplet détriplé qui est ensuite partiellement 'dédoublé'. Ceci est dû à l'anisotropie du carbone asymétrique.

#### 2.2.2. Caractérisation du carbure (VI, 1)

Comme précédemment, nous avons effectué une réduction sélective de l'isomère (V, 1) en présence de  $\text{SnBu}_3\text{H}$ :

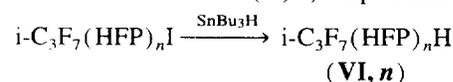




Tableau 8

Caractérisation RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{19}\text{F}$  ( $\delta$ , ppm;  $J$ , Hz) des monoadduits provenant de la télomérisation de l'HFP avec l'*i*- $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ 

Télogène	$(\text{CF}_2)_2$	CFI			
RMN $^{19}\text{F}$	-75,0 (m)	-149,1 (m)			
RMN $^{13}\text{C}$	120,0 (q,dd) $^1J=288,0$ $^3J=28,8$	72,5 (d,dqi) $^1J=269,4$ $^3J=38,4$			
Télomère (V, I)	$(\text{CF}_2)_2$	CF	$\text{CF}_2$	CFI	
RMN $^{19}\text{F}$	-74,3 (m)	-179,7 (m)	-91,0 à -111,2 système AB	-147,6 (m) -72,1 (m)	
RMN $^{13}\text{C}$	118,5 (q,dd) $^1J=287,0$ $^3J=26,8$	91,0 (d,sep) $^1J=227,2$ $^3J=32,0$	113,8 (t,dt,dm) $^1J=224,0$ $^3J=28,6$	75,5 (d,dqi) $^1J=275,0$ $^3J=37,1$ 120,0 (q,dd) $^1J=285,0$ $^3J=28,5$	
Carbure (VI, I)	$(\text{CF}_2)_2$	CF	$\text{CF}_2$	CF	H
RMN $^{19}\text{F}$	-72,2 (m)	-186,5 (m)	-115,1 à -122,3 système AB	-210,6 (m) -74,5 (m)	
RMN $^1\text{H}$					6,3 (d,dm)

est refroidi jusqu'à température ambiante, puis plongé dans de la glace afin d'évacuer l'excès d'HFP qui n'a pas réagi.

Le brut est ensuite filtré puis distillé et rectifié si nécessaire.

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 tracés sur 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  $\text{SnBu}_3\text{H}$  additionné goutte à goutte sur le  $\text{R}_p\text{I}$ , avec un rapport  $[\text{SnBu}_3\text{H}]/[\text{R}_p\text{I}]$  équimolaire. Après réaction, nous avons récupéré la phase inférieure correspondant au télomère réduit.

Les différents télomères ont été caractérisés par RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  et  $^{13}\text{C}$  à température ambiante. Les spectres RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  et  $^{13}\text{C}$  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  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  la référence était le TMS, alors que pour les spectres RMN  $^{19}\text{F}$  la référence était le  $\text{CFCl}_3$ . Les lettres s, d, t, q, qi, sep, m désignent respectivement singulet, doublet, triplet, quadruplet, quintuplet, septuplet, multiplet (par exemple: 'd,dm: doublet démultiplié').

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

### 3.1. A partir du $\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$

#### 3.1.1. Synthèse du $\text{C}_4\text{F}_9(\text{C}_3\text{F}_6)\text{I}$ (I, 1) et $\text{C}_4\text{F}_9(\text{C}_3\text{F}_6)_2\text{I}$ (I, 2) par télomérisation thermique

Le  $\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$  (100 g, 0,29 mol) est introduit dans l'autoclave et ce dernier est refroidi par un mélange acétone/azote liquide. Puis après avoir effectué le vide et fait passer un courant d'azote dans le réacteur, l'hexafluoropropène (40 g, 0,27 mol) y est introduit. L'autoclave est ensuite chauffé dans un bain d'huile silicone à 250 °C pendant 75 h. 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  $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$ .

2-Iodoperfluoroheptane,  $\text{C}_4\text{F}_9(\text{C}_3\text{F}_6)\text{I}$  (I, 1): Eb = 33 °C/20 mmHg; rendement = 42%. RMN  $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$ : voir Tableau 5.

2-Iodo-perfluoro(4-méthylnonane),  $\text{C}_4\text{F}_9(\text{C}_3\text{F}_6)_2\text{I}$  (I, 2), et 1-iodo-perfluoro(2,3-diméthyl-octane),  $\text{C}_4\text{F}_9(\text{C}_3\text{F}_6)_2\text{I}$  (I', 2): Eb = 59 °C/20 mmHg; rendement = 16%. RMN  $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$ : voir Tableau 5.

### 3.2. A partir du $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$

#### 3.2.1. Synthèse du $\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{C}_3\text{F}_6)\text{I}$ (III, 1) par télomérisation thermique

En suivant le même protocole expérimental, le  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$  (100 g, 0,22 mol) et l'hexafluoropropane (33 g, 0,22 mol) sont introduits dans un autoclave qui est ensuite chauffé à 240 °C pendant 75 h.

1-Iodo-perfluoro-1-méthyl-octane,  $\text{C}_6\text{F}_{13}(\text{C}_3\text{F}_6)\text{I}$  (III, 1): Eb = 50 °C/20 mmHg; rendement = 45%. RMN  $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$ : voir Tableau 6.

### 3.3. A partir de l'*i*-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>I

#### 3.3.1. Synthèse de *i*-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>(C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>)I (V, I) par télomérisation thermique

En suivant le même protocole expérimental, l'*i*-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>I (30 g, 0,10 mol) et l'hexafluoropropane (12 g, 0,22 mol) sont introduits dans un autoclave qui est ensuite chauffé à 230 °C pendant 75 h.

2-Iodo-perfluoro(4-méthylpentane), *i*-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>(C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>)I (V, I): Eb = 115 °C; rendement 8%. RMN <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F et <sup>13</sup>C: voir Tableau 8.

#### 3.4. Réaction de réduction sélective

##### 3.4.1. Synthèse du carbure C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>(C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>)H (II, I)

Sous azote, 10 g de C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>(C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>)I (0,02 mol) sont introduits dans un ballon et on ajoute goutte à goutte 5,8 g de SnBu<sub>3</sub>H (0,02 mol) à température ambiante. Au bout de 30 min, on récupère la phase inférieure avec une seringue qui conduit au produit attendu avec une pureté supérieure à 95%.

##### 3.4.2. Synthèse du carbure *i*-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>(C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>)H (VI, I)

Sous azote et dans un bain de glace, 10 g de *i*-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>(C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>)I (0,022 mol) sont introduits dans un ballon et on ajoute goutte à goutte 6,5 g de SnBu<sub>3</sub>H (0,022 mol). Au bout de 30 min, on récupère la phase inférieure avec une seringue qui conduit au produit attendu avec une pureté supérieure à 95%.

## 4. Conclusion

Dans cet article, nous avons étudié la télomérisation thermique de l'HFP à différentes températures avec des télogènes fluorés linéaires et ramifiés. La distribution télomères montrent les trois premiers adduits; le monoadduit comprend deux isomères, dont les proportions varient en fonction de la température de réaction, à 200 °C, la proportion d'adduit inverse est de l'ordre de 10% et devient négligeable à partir de 255 °C. De plus, nous avons trouvé une différence d'énergie d'activation ( $\Delta E_a$ ) de l'ordre de 27 kJ mol<sup>-1</sup>, prouvant ainsi la difficulté de réaliser cette réaction. En RMN <sup>19</sup>F, les groupements difluoroéthylènes du monoadduit résonnent sous forme de systèmes AB, dû à l'empêchement de la libre rotation de la molécule par l'atome d'iode.

D'autre part, nous avons montré que les télogènes C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>I étaient beaucoup plus réactifs que les télogènes ramifiés C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)I lors de la télomérisation de l'HFP, à cause à la fois de la forte électrophilie du radical issu du télogène et de la gêne stérique du groupement CF<sub>3</sub> latéral.

## Remerciements

Les auteurs remercient la société Dow Corning pour son soutien financier et nous remercions aussi la société Hoechst

(et tout particulièrement le Dr. Lippolt), qui nous a offert gracieusement l'hexafluoropropène (HFP).

## Bibliographie

- [1] R.N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, (1955) 4291.
- [2] R.E. Putnam, in J.C. Bevington (ed.), *Comprehensive Polymer Science*, Pergamon, Oxford, 1989, Vol. 3, p. 321.
- [3] H.S. Eleuterio, US Pat. 2 958 685, 1960; [*Chem. Abs.*, 60 (1960) P20875f].
- [4] H. Jaeger, US Pat. 4 067 916, 1978; [*Chem. Abs.*, 89 (1978) P120 598q].
- [5] R.E.A. Dear et E.E. Gilbert, *J. Fluorine Chem.*, 4 (1978) 10.
- [6] G.M. Burch, H. Goldwhite et R.N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, (1963) 1083.
- [7] R.N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, (1953) 3559.
- [8] R. Werner et J. Massone, Fr. Pat. 2 163 444, 1972.
- [9] R.D. Chambers, R.W. Fuss et M. Jones, *J. Fluorine Chem.*, 49 (1990) 409.
- [10] R.D. Chambers et B. Grievson, *J. Fluorine Chem.*, 29 (1985) 323.
- [11] R.N. Haszeldine, R. Rowland, R.P. Sheppard et A.E. Tipping, *J. Fluorine Chem.*, 28 (1985) 291.
- [12] M. Hauptschein, M. Braid et A.H. Feinberg, *J. Chem. Soc.*, (1961) 2495.
- [13] M. Hauptschein, M. Braid et F.E. Lawlor, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 2549.
- [14] A.D. Kirchenbaum, A.G. Streng et M. Hauptschein, *J. Chem. Soc.*, 75 (1953) 3141.
- [15] M. Hauptschein, M. Braid et F.E. Lawlor, US Pat. 3 083 238, 1963.
- [16] M.P. Amiry, R.D. Chambers, M.P. Greenhall, B. Ameduri, B. Boutevin, G. Caporiccio, G.A. Gornowicz et A.P. Wright, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, 34 (1993) 411.
- [17] M. Hauptschein et M. Braid, Patent Specification 996 484, 1962.
- [18] V. Tortelli et C. Tonelli, *J. Fluorine Chem.*, 47 (1990) 199.
- [19] M. Hauptschein, M. Braid et A.H. Feinberg, *J. Chem. Soc.*, 80 (1958) 851.
- [20] M. Hauptschein et M. Braid, US Pat. 3 002 031, 1961; [*Chem. Abs.*, 61 (1961) P2970b].
- [21] G. Caporiccio, G. Bargigia, C. Tonelli et V. Tortelli, Eur. Pat. Appl. 200 908, 1986.
- [22] A. Probst et K. Von Werner, *J. Fluorine Chem.*, 47 (1990) 163.
- [23] L.L.T. Vertommen, J.M. Tedder et J.C. Walton, *J. Chem. Res. (M)*, (1977) 282.
- [24] A.L. Soueni, J.M. Tedder et J.C. Walton, *J. Fluorine Chem.*, 11 (1978) 407.
- [25] L.L.T. Vertommen, J.M. Tedder et J.C. Walton, *J. Chem. Res. (S)*, 1 (1977) 18.
- [26] H.W. Sidebottom, J.M. Tedder et J.C. Walton, *Int. J. Kinet.*, 4 (1972) 249.
- [27] J.M. Tedder, J.C. Walton et L.L.T. Vertommen, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 75 (1979) 1040.
- [28] J.N. Cape, A.C. Greig, J.M. Tedder et J.C. Walton, *J. Chem. Soc., Faraday Trans 1*, 71 (1975) 592.
- [29] S. Ashton, A.F. Mackay, J.M. Tedder, D.C. Tipney et J.C. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 14 (1973) 496.
- [30] R.N. Haszeldine et J.C. Osborne, *J. Chem. Soc.*, (1956) 61.
- [31] J.F. Harris et F.W. Stacey, *J. Am. Chem. Soc.*, 40 (1960) 840.
- [32] A. Manseri, *Thèse de doctorat*, Chimie des matériaux, Montpellier, 1994.
- [33] D. Boulahia, *Thèse de doctorat*, Chimie des matériaux, Montpellier, 1994.
- [34] J. Balagué, B. Améduri, B. Boutevin et G. Caporiccio, *J. Fluorine Chem.*, 70 (1995) 215.
- [35] C. Vergé, *Thèse de doctorat*, Chimie des matériaux, Montpellier, 1990.