

Synthèse de diènes téléchéliques à partir d' α,ω -diiodo-alcanes fluorés

Partie II: Divinyls et diallyls présentant des motifs constitutifs tétrafluoroéthylène, fluorure de vinylidène et hexafluoropropène

A. Manséri^a, D. Boulahia^a, B. Améduri^{a,*}, B. Boutevin^a, G. Caporiccio^{1 b}

^a UPRES A 5076 CNRS, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8 Rue Ecole Normale, 34296 Montpellier Cedex 5, France

^b Dow Corning Corporation, Research Department, Salzburg Road, Midland, MI 48686-0994, USA

Received 3 January 1996; accepted 10 May 1996

Abstract

Synthesis of new fluorinated non-conjugated dienes containing tetrafluoroethylene, vinylidene fluoride (VDF) and/or hexafluoropropene from α,ω -diiodofluorinated cotelomers was carried out by two methods in two steps. Divinyl monomers were obtained by α,ω -bis ethylenation of these cotelomers followed by a bis-dehydroiodination in medium yields which were lower when the cotelomers contained the VDF base unit. Diallylic olefins were produced by addition of these α,ω -diiodofluoroalkanes to allyl acetate followed by a 'deiodoacétatisation' in high yields. Each telechelic diene was carefully characterized by ¹H and ¹⁹F NMR.

Résumé

La synthèse de nouveaux diènes non conjugués fluorés contenant des motifs constitutifs tétrafluoroéthylène, fluorure de vinylidène (VF₂) et/ou hexafluoropropène est réalisée à partir de télomères fluorés α,ω -diiodés selon deux méthodes en deux étapes. Les divinyls sont obtenus par α,ω -éthylénation de ces diiodés suivi d'une bis-déshydroiodation avec des rendements moyens qui diminuent lorsque le télomère possède un motif VF₂. Les dioléfines allyliques sont préparées par addition des α,ω -diiodo fluoroalcanes sur l'acétate d'allyle suivi d'une bis 'déiodoacétatisation' avec des rendements élevés. Chaque diène téléchélique a été soigneusement caractérisé par RMN du ¹H et du ¹⁹F.

Keywords: Non-conjugated diene; Diiodofluoroalkane; Ethylenation; Fluorinated telechelic; Telomer; NMR spectroscopy

1. Introduction

Dans un article précédent [1], nous avons montré que la synthèse d' α,ω -diiodo-perfluoroalcanes pouvait être réalisée selon diverses voies: par télomérisations thermique ou radicalaire du tétrafluoroéthylène (TFE) avec l'iode [2–4] ou le 1,2-diiodo-perfluoroéthane (IC₂F₄I) [5,6]; à partir de la réaction de Hünsliecker [7]; en chauffant le télomère IC₂F₄I à températures élevées [8,9]; par modification chimique de télomères du TFE avec ICl [10,11] ou IBr [11] en présence d'iode; à partir d' α,ω -difluorure d'acide [12] ou de chlorures d'acide perfluorés [13] en présence d'iode; par photolyse UV de BrCF₂I avec TFE [14].

Or, nous avons récemment préparé des α,ω -diiodofluoroalcanes originaux de structure I(TFE)_x(VF₂)_y(HFP)_zI par

télomérisation thermique de monomères fluorés tels que le fluorure de vinylidène (VF₂) [15] ou l'hexafluoropropène (HFP) [16] avec des α,ω -diiodo-perfluoroalcanes I(CF₂)_nI commerciaux.

Ces télomères fluorés constituent des intermédiaires potentiels pour la synthèse de téléchéliques fluorés et, parmi eux, les diènes non conjugués présentent un grand intérêt en tant que précurseurs de silicones fluorés [12,17–19].

Or, nous avons récemment mis en évidence l'obtention de deux séries de diènes vinyliques et allyliques, synthétisés respectivement par éthylénation des IR_FI suivie d'une déshydroiodation, et par bis-monoaddition quantitative d'acétate d'allyle suivi d'une 'déiodoacétatisation' en présence de zinc [1].

Ainsi, il était intéressant d'appliquer ces deux méthodes de synthèse de diènes sur ces cotelomères α,ω -diiodés précédemment synthétisés [15,16].

* Corresponding author.

¹ Present address: Via E. Filiberto 13-Milano, Italy.

Table 1

Proportions de télogène, de monoadduit et d' α,ω -bis-monoéthyléné obtenues par éthylénation de $\text{IC}_2\text{F}_4\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CFICF}_3$ en présence de Perkadox 16. Pour chaque réaction, 8 g d'éthylène et 0,6 g de Perkadox 16 ont été introduits (masse de diiodé de départ 21 g)

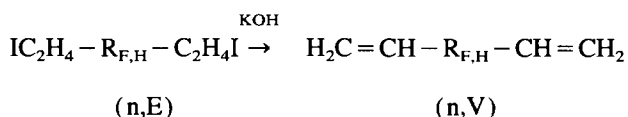
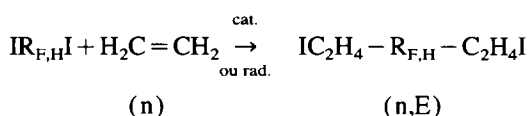
Nombre d'éthylénations	IR_FI restant (%)	$\text{IR}_F\text{C}_2\text{H}_4\text{I}$ formé (%)	$\text{IC}_2\text{H}_4\text{R}_F\text{C}_2\text{H}_4\text{I}$ formé (%)
1	23	70	7
2	6	65	29
3	3	10	87
4	0	5	95

2. Résultats et discussion

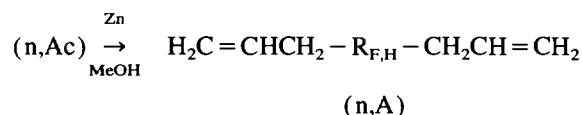
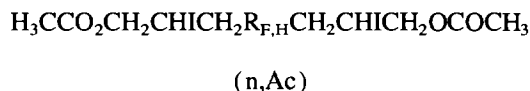
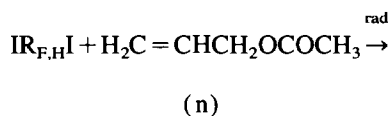
2.1. Synthèse de diènes α,ω -divinyls et diallyls fluorés

Comme nous l'avons précédemment montré [1], la synthèse de diènes non conjugués fluorés à partir d' α,ω -diiodoperfluoroalcanes peut être réalisée à partir de deux procédés en deux étapes, selon les schémas réactionnels suivants.

Pour les dioléfinés α,ω -divinyls:



Pour les dioléfinés α,ω -diallyls:

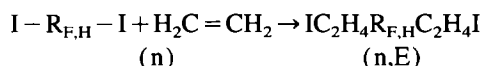


Ces deux modes de synthèse sont appliqués sur des composés α,ω -diiodés présentant les groupements $\text{R}_{F,H}$ suivants: $\text{C}_n\text{F}_{2n}(\text{VF}_2)$; $\text{C}_n\text{F}_{2n}(\text{VF}_2)_2/(\text{VF}_2)\text{C}_n\text{F}_{2n}(\text{VF}_2)$ avec $n = 2, 4$; $\text{C}_2\text{F}_4(\text{VF}_2)$ (HFP); $(\text{HFP})_y\text{C}_4\text{F}_8(\text{HFP})_z$; $(\text{VF}_2)_x(\text{HFP})_y\text{C}_4\text{F}_8(\text{HFP})_z(\text{VF}_2)_w$. Nous les détaillons ci-après.

2.2. Synthèse de diènes α,ω -divinyls fluorés

Les diènes non conjugués divinyls $\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{R}_{F,H} - \text{CH} = \text{CH}_2$, où $\text{R}_{F,H}$ présente des motifs TFE, VF_2 ou HFP, ont été synthétisés dans les mêmes conditions opératoires que ceux préparés lorsque $\text{R}_{F,H}$ est un groupement perfluoré. A notre connaissance, aucun travail sur de tels cotélogères n'a été déjà réalisé.

2.2.1. Bis-éthylénation d' α,ω -diiodofluoroalcanes



$\text{R}_{F,H} \equiv (\text{C}_2\text{F}_4)\text{CH}_2\text{CF}_2$ (1); $(\text{C}_2\text{F}_4)(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2$ (2); $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_4\text{CH}_2\text{CF}_2$ (3); $\text{C}_4\text{F}_8\text{CH}_2\text{CF}_2$ (4); $\text{C}_4\text{F}_8(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2$ (5); $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{CH}_2\text{CF}_2$ (6); $\text{C}_4\text{F}_8\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)$ (7); $(\text{CF}_3)\text{CFCF}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)$ (8); $\text{C}_2\text{F}_4(\text{CH}_2\text{CF}_2)\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)$ (9).

Une telle réaction a été optimisée dans un précédent article [1] soit en présence de CuI comme catalyseur ou de percarbonate de bis-cyclohexyl (perkadox 16). Nous avons choisi cet amorceur qui présente un temps de demi-vie de 1 h à 60 °C et, pour chaque réaction, nous avons rechargé en éthylène. Les rapports molaires initiaux de $[\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2]_0/[\text{R}_F\text{I}]_0$ et $[\text{perkadox 16}]_0/[\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2]_0$ sont respectivement égaux à 4 et 0,005.

L'évolution de la réaction est suivie en CPV dont le chromatogramme identifie le diiodé de départ, le monoéthyléné et l' α,ω -diéthyléné. Cette réaction est propre car le chromatogramme montre qu'aucun sous-produit ne s'est formé.

Par exemple, le Tableau 1 résume les résultats obtenus lors de l'éthylénation de $\text{IC}_2\text{F}_4(\text{VF}_2)$ (HFP)I. Pour chaque étape, les différents adduits et télogènes restants sont calculés à partir des chromatogrammes CPV. Nous constatons qu'il est nécessaire de recharger trois fois afin d'obtenir un rendement quasiment maximal en bis-éthyléné.

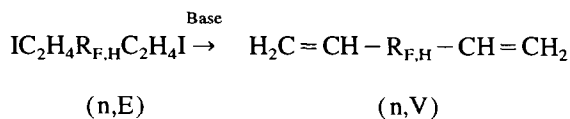
Chacun des composés bis-éthylénés est distillé puis caractérisé par RMN du ^1H et du ^{19}F . Le spectre RMN du proton présente, à côté des signaux caractéristiques centrés à 2,7 ppm associé aux motifs VF_2 , deux nouveaux signaux: un triplet centré à 3,2 ($^3J_{\text{HH}} = 8,9$ Hz) et un multiplet à 2,6 ppm correspondant respectivement aux groupements CH_2I et $\text{CH}_2\text{R}_{F,H}$.

Le spectre RMN du ^{19}F montre le blindage des groupements terminaux des télogènes. Les groupements $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{I}$, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{I}$ et $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{I}$ résonnant à -38, -59 et -144 ppm sont absents alors que l'on observe la présence de nouveaux signaux leur correspondant à -92, -115 et -181 ppm. De plus, nous remarquons l'absence des systèmes AB des groupements CF_2 présents sur le IR_FI de départ. L'introduction du bras espaceur C_2H_4 entre la chaîne fluorée et l'atome d'iode encombrant apporte de la souplesse au produit, ce qui

autorise la libre rotation de la liaison correspondante et l'équivalence des deux atomes de fluor.

2.2.2. Synthèse de diènes vinyliques

Ces diènes non conjugués fluorés ont été synthétisés par bis-déshydroiodation des α,ω -bis-monoadduit $\text{IC}_2\text{H}_4\text{R}_{\text{F,H}}\text{C}_2\text{H}_4\text{I}$, en milieu basique selon la réaction



$\text{R}_{\text{F,H}} \equiv \text{C}_2\text{F}_4\text{CH}_2\text{CF}_2$ (1); $\text{C}_2\text{F}_4(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2$ (2)/ $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_4\text{CH}_2\text{CF}_2$ (3); $\text{C}_4\text{F}_8\text{CH}_2\text{CF}_2$ (4); $\text{C}_4\text{F}_8(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2$ (5); $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{CH}_2\text{CF}_2$ (6); $\text{C}_4\text{F}_8\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)$ (7); $(\text{CF}_3)\text{CFCF}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)$ (8); $\text{C}_2\text{F}_4\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)$ (9).

Il est connu qu'un motif fluorure de vinylidène peut subir une déshydrofluoration en milieu basique. Ainsi nous avons classé ces types de réactions à partir des télomères α,ω -diéthylénés contenant un ou plusieurs motifs VF_2 et ceux exempts de motif VF_2 interne. Par ailleurs, nous rappelons que la déshydroiodation de télomères $\text{R}_\text{F}\text{CF}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{I}$ peut conduire à l'oléfine correspondante sans la formation de sous produits tel qu'une oléfine interne de structure $\text{R}_\text{F}\text{CF}=\text{CHCH}_2\text{I}$ [1].

2.2.2.1. Télomères contenant du VF_2

Une réaction modèle a été réalisée à partir du dérivé diiodé $\text{IC}_2\text{H}_4\text{C}_2\text{F}_4\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{I}$, en utilisant préférentiellement le fluorure de potassium qui est une base beaucoup plus molle que la soude ou la potasse et qui avait été précédemment utilisée pour la synthèse d'oléfines fluorées terminales [20].

Après 1 h de réaction à 50 °C dans un mélange KF–DMSO, le chromatogramme CPV du milieu réactionnel indique à côté du pic du bis-éthyléné (12% en masse) la formation du produit attendu $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}_2\text{F}_4\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ (52%), du monodéshydroiodé $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}_2\text{F}_4\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{I}$ (15%), et d'un sous-produit $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCF}_2\text{CF}=\text{CHC}_2\text{F}_4\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{I}$ (21%) obtenu par déshydrofluoration du monodéshydroiodé. Le rendement du diène est de 40% par rapport au bis-monoéthyléné et nous remarquons aussi que le groupement $\text{R}_{\text{F,H}}\text{CF}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{I}$ est plus facilement déshydroiodé que $\text{R}_{\text{F,H}}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{I}$.

Après distillation, le diène $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}_2\text{F}_4\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ a été caractérisé en RMN du ^1H et du ^{19}F .

Le spectre RMN ^1H montre l'absence du massif à 3,2 ppm caractéristique du groupement CH_2I et la présence d'un multiplet complexe centré vers 5,8 ppm attribué aux protons vinyliques.

En RMN ^{19}F , on observe un léger déblindage des groupements CF_2 adjacents à la double liaison, par rapport à ceux des groupements $\text{CF}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{I}$.

2.2.2.2. Télomères ne contenant pas de motif VF_2

Les télomères $\text{IC}_2\text{H}_4\text{C}_5\text{F}_{10}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{I}$ (7,E) et $\text{IC}_2\text{H}_4\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}_6\text{F}_{12}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{I}$ (8,E) ont été déshydroiodés en présence de potasse, au reflux de l'éthanol pendant 2 h. Après distillation, les diènes correspondants ont été obtenus avec un rendement de 80%.

Les caractéristiques RMN du ^1H et du ^{19}F (cf. Section 4) confirme la formation de tels composés et montre l'absence de sous-produit présentant une insaturation interne.

Par ailleurs, il est intéressant de noter l'équivalence des deux groupements terminaux $\text{C}_2\text{H}_4\text{I}$ du composé (7,E).

2.2.2.3. Conclusion

Nous remarquons que l'obtention de diènes non conjugués divinyliques présentant des motifs VF_2 est difficile car, d'une part, il faut recharger plusieurs fois en éthylène et, d'autre part, une éventuelle déshydrofluoration du motif VF_2 peut se produire en milieu basique conduisant à des sous-produits.

Ainsi, nous avons envisagé de synthétiser des α,ω -dioléfines allyliques.

2.3. Synthèse de diènes α,ω -diallyliques

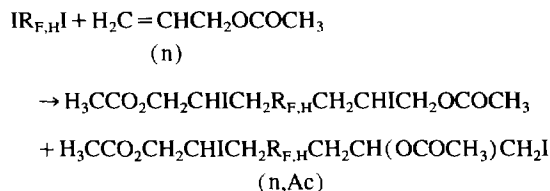
Un travail antérieur [1] a montré que les diènes fluorés diallyliques ont été obtenus avec de bons rendements selon un procédé en deux étapes: bis-télomérisation d'un excès d'acétate d'allyle avec un α,ω -diiodoperfluoroalcane suivie d'une bis-déiodoacétatisation. La première étape indiquait une conversion quantitative du télogène et cette excellente réactivité pouvait être expliquée par la présence du groupement électronégatif perfluoré adjacent à l'extrémité CF_2I favorisant ainsi la rupture de la liaison terminale C–I.

Or, la littérature ne mentionne aucun travail sur l'obtention de telles dioléfines présentant un ou des motifs fluorure de vinylidène ou hexafluoropropène.

Ainsi, il était donc judicieux de s'intéresser à la stabilité de cette liaison lorsque le groupement fluoré en α de l'extrémité CF_2I présente la structure $\text{R}_\text{F}\text{CH}_2$ ou $\text{R}_\text{F}\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$ (cas des télomères du VF_2) ou lorsque le télogène utilisé est lui-même télomère de l'HFP, de formule $\text{R}_\text{F}\text{CF}(\text{CF}_3)\text{I}$. Dans ce dernier cas, la présence du groupement latéral trifluorométhyle encombrant pourrait être un paramètre limitant l'addition de ce télogène sur l'acétate d'allyle.

2.3.1. Bis-télomérisation de l'acétate d'allyle avec les télogènes α,ω -diiodofluorés

Le schéma réactionnel est le suivant:



$\text{R}_{\text{F,H}} \equiv (\text{C}_2\text{F}_4)(\text{CH}_2\text{CF}_2)$ (1); $(\text{C}_2\text{F}_4)(\text{CH}_2\text{CF}_2)(\text{CH}_2\text{CF}_2)$ (2); $(\text{CF}_2\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{F}_4)(\text{CH}_2\text{CF}_2)$ (3); $(\text{C}_4\text{F}_8)(\text{CH}_2\text{CF}_2)$

Table 2

Bis-télomérisation de l'acétate d'allyle avec des télogènes α,ω -diiodés fluorés ($T_1 = 110^\circ\text{C}$, T_{max} signifie la température maximale atteinte lors de l'exotherme; t_i indique le temps d'induction entre la température initiale T_1 et le début de l'exotherme; $R_0 = [\text{IR}_F\text{I}]_0 / [\text{acétate d'allyle}]_0$) et rendement global de l'oléfine α,ω -diallylique correspondante

Télogène $\text{IR}_{F,H}\text{I}$	R_0	t_i (min)	T_{max} ($^\circ\text{C}$)	Conversion de IR_FI (%)	Produit de réarrangement thermique (%)	Rendement du diallylle (%)
$\text{IC}_2\text{F}_4(\text{CH}_2\text{CF}_2)\text{I}$	0,40	35–40	120	90	0	60
$\text{IC}_2\text{F}_4(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{I}$ (45%)	0,33	40	120	90	0	65
$\text{I}(\text{CF}_2\text{CH}_2)\text{C}_2\text{F}_4(\text{CH}_2\text{CF}_2)\text{I}$ (45%)						
$\text{IC}_4\text{F}_8(\text{CH}_2\text{CF}_2)\text{I}$	0,40	15–20	125	99	0	70
$\text{IC}_4\text{F}_8(\text{CH}_2\text{CF}_2)(\text{CH}_2\text{CF}_2)\text{I}$ (10%)	0,33	20	125	99	0	68
$\text{I}(\text{CF}_2\text{CH}_2)\text{C}_4\text{F}_8(\text{CH}_2\text{CF}_2)\text{I}$ (90%)						
$\text{IC}_2\text{F}_4(\text{CH}_2\text{CF}_2)\text{CF}_2\text{CFICF}_3$	0,40	15	122	90	0	70

(4); $(\text{C}_4\text{F}_8)(\text{CH}_2\text{CF}_2)(\text{CH}_2\text{CF}_2)$ (5); $(\text{CF}_2\text{CH}_2)(\text{C}_4\text{F}_8)(\text{CH}_2\text{CF}_2)$ (6); $\text{C}_4\text{F}_8\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)$ (7); $(\text{CF}_3)\text{CFCF}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)$ (8); $(\text{C}_2\text{F}_4)(\text{CH}_2\text{CF}_2)\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)$ (9).

Dans chaque cas, la réaction est réalisée en utilisant un rapport molaire initial [acétate d'allyle] $_0$ /[$\text{IR}_{F,H}\text{I}$] $_0$ égal à 2,5 en présence de peroxyde de benzoyle à 90°C dilué dans le butyronitrile; les résultats sont rassemblés dans le Tableau 2.

Nous remarquons que contrairement aux α,ω -diiodoperfluoroalcanes, une très légère exothermicité s'est produite. Ceci peut être dû à la présence de butyronitrile qui a régulé l'exothermicité de cette réaction et la réactivité de ces télogènes à extrémité $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{I}$ qui semble plus faible, comme ceci avait été déjà montré au laboratoire par Balagué [21] en série d'iodures de perfluoroalkyle R_FI et qui avait établi l'échelle de réactivité décroissante des R_FI vis-à-vis de l'acétate d'allyle: $\text{R}_F\text{CFICF}_3 > \text{R}_F\text{CF}_2\text{I} > \text{R}_F\text{CH}_2\text{CF}_2\text{I}$. En effet, la présence de groupement méthylène situé entre l'extrémité CF_2I et la chaîne fluorée fait diminuer la réactivité de la liaison C–I.

D'autre part, il a été observé que chaque réaction présente un temps d'induction avant le début de l'exothermicité (Tableau 2). Nous remarquons que les dérivés diiodés obtenus à partir de $\text{IC}_2\text{F}_4\text{I}$ conduisent à des temps d'induction plus longs que ceux observés pour les télomères du $\text{IC}_4\text{F}_8\text{I}$, eux-mêmes supérieurs à celui se produisant pour le télogène $\text{IC}_2\text{F}_4\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CFICF}_3$.

Cette exothermicité se produit 30–40 min après l'addition de peroxyde de benzoyle (par comparaison avec les 2–5 min pour les diiodoperfluoroalcanes) et ne conduit pas à la formation de produit de réarrangement $\text{R}_F\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOCH}_3)\text{CH}_2\text{I}$ comme observé dans les cas $\text{I}(\text{CF}_2)_n\text{I}$ [1,22]. Ceci est d'ailleurs confirmé par l'absence de signal en RMN du ^1H vers 5,2 ppm correspondant au proton branché sur le carbone portant la fonction acétate.

Les réactions ont été suivies par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) car la CPV n'a pas permis de distinguer la présence des α,ω -diacétates formés. Le chromatogramme montre pour la télomérisation de l'acétate

d'allyle avec $\text{IC}_2\text{F}_4\text{CH}_2\text{CF}_2\text{I}$, l'absence du signal correspondant au IR_FI et la présence d'un seul pic de volume d'éluion inférieur attribué à un produit de masse plus élevée. Après évaporation du solvant et de l'excès d'acétate d'allyle, le brut est analysé par RMN ^1H et ^{19}F .

Le spectre RMN du proton montre l'absence de signal dans la zone 5–6,5 ppm attribué aux protons vinyliques de l'acétate d'allyle et la présence d'un singulet à 2,0 et de multiplets centrés vers 2,5 ppm et dans la zone 3,8–4,2 ppm correspondant respectivement aux groupements acétoxy, méthylènes (du motif VF_2 et adjacents aux CF_2) et à ceux du CH_2 en α de la fonction acétate. Par ailleurs, il est intéressant de souligner que l'addition inverse de $\text{IR}_{F,H}\text{I}$ sur la face la plus encombrée de l'acétate d'allyle ne s'est pas produite car ce spectre ne présente pas de doublet situé vers 3,5–4 ppm correspondant au groupement CH_2I de l'éventuel isomère $\text{R}_F\text{CH}(\text{CH}_2\text{OCOCH}_3)\text{CH}_2\text{I}$ [23].

Le spectre RMN ^{19}F confirme la conversion quantitative du télogène α,ω -diiodé par l'absence des pics à -38 ppm et -59 ppm attribués respectivement aux groupements $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{I}$ et ICF_2CF_2 et la présence de deux quintuplets centrés à -115 ppm ($J_{\text{HF}} \approx 13,6$ Hz) et à $-93,4$ ppm ($J_{\text{FH}} = 15,5$ Hz) correspondant aux CF_2 des groupements $-\text{HICCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$ et $\text{C}_2\text{F}_4\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CHI}-$.

Cette spectroscopie indique aussi qu'une bis-monoaddition de l'acétate d'allyle s'est produite, confirmant la bonne réactivité des deux extrémités ICF_2R_F et $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{I}$. Ce système radicalaire (dérivé diiodé fluoré/péroxyde) est nettement plus efficace vis-à-vis de l'acétate d'allyle que l'est la voie rédox. En effet, la télomérisation de l'acétate d'allyle avec des télogènes chlorofluorés aux extrémités trichlorométhyles, n'avait conduit à des rendements satisfaisants [24] qu'à partir de conditions expérimentales poussées (2–3 jours à 140°C) avec des rapports molaires initiaux $[\text{CuCl}/\text{CuCl}_2]/[\text{acétate d'allyle}]$ d'environ 0,2. Ainsi, ce système radicalaire (dérivé diiodofluoré/péroxyde) est nettement plus efficace vis-à-vis de l'acétate d'allyle que ne l'est la voie rédox.

D'autre part, même si nous avons utilisé un excès d'acétate d'allyle, on n'observe pas la formation de deux unités acétate d'allyle consécutives, étant donnée l'absence de signal vers 1,2–2,0 ppm correspondant aux groupements CH et CH₂ de l'éventuel R_FCH₂- $\boxed{\text{CH}}$ (CH₂OAc) $\boxed{\text{CH}_2}$ CHICH₂OAc.

Un tel produit avait été observé lors de la télomérisation d'un large excès d'acétate d'allyle ($R_0 = 0,25$) avec des iodures de perfluoroalkyle [22].

Une caractérisation RMN analogue a été réalisée sur chaque brut des autres réactions. De même, nous avons remarqué que chaque dérivé α,ω -diiodé a totalement réagi (blindage des signaux attribués aux groupements CF₂I ou CF(CF₃)I et, dans ce dernier cas, le pic du groupement CF subit un blindage important de -145 à -182 ppm), que le brut évaporé ne contient plus d'acétate résiduel et que les produits de bis-monoaddition ont été sélectivement obtenus.

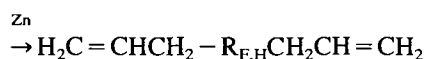
D'autre part, le spectre RMN ¹⁹F du diacétate ne montre plus (comme pour celui du bis-éthylène) de système AB dû à la liberté de rotation de la molécule du fait de l'éloignement de l'atome d'iode.

2.3.2. Synthèse de diallyles fluorés contenant des motifs VF₂ ou HFP

La synthèse de diallyles fluorés modèles H₂C=CHCH₂(CF₂)_nCH₂CH=CH₂ (avec $n = 4$ ou 6) à partir de 'bis-déiodoacétatisation' des diacétates précurseurs en présence de zinc [1] a été appliquée sur les α,ω -diacétates diiodés précédemment décrits selon la réaction:



(n,Ac)



(n,A)

R_{F,H} ≡ C₂F₄CH₂CF₂ (1); C₂F₄(CH₂CF₂)₂ (2)/CF₂CH₂C₂F₄CH₂CF₂ (3); C₄F₈CH₂CF₂ (4); C₄F₈(CH₂CF₂)₂ (5)/CF₂CH₂C₄F₈CH₂CF₂ (6); C₄F₈CF₂CF(CF₃) (7); (CF₃)CFCF₂C₄F₈CF₂CF(CF₃) (8); C₂F₄CH₂CF₂CF₂CF(CF₃) (9).

2.3.2.1. Réaction modèle à partir du diacétate (1,Ac)

Dans un premier temps, nous nous intéressons au diacétate préparé à partir de I(C₂F₄)(CH₂CF₂)I. Cette réaction est réalisée en traitant le brut réactionnel précédemment obtenu par le zinc dans le méthanol à reflux.

Le spectre RMN ¹H du produit distillé montre l'absence du singulet à 2 ppm et du massif large vers 3,7–4,2 ppm correspondant respectivement aux groupements acétoxy, CHI et CH₂OCOCH₃, mais présente trois massifs centrés vers 2,7 ppm, 5,3 ppm et 5,8 ppm. Le premier est complexe car il est attribué d'une part aux protons méthylènes allyliques (CH₂-CH=CH₂ triplet dédoublé et redédouble) et à ceux du

motif VF₂ (quintuplet), tandis que les deux autres massifs correspondent aux protons éthyléniques (CH=CH₂).

Le spectre RMN ¹⁹F est très similaire à celui du précurseur. Il semble que les groupements difluorométhylènes adjacents aux fonctions allyliques subissent un léger déblindage d'environ 0,3 ppm à cause des doubles liaisons légèrement électroattractrices d'électrons.

2.3.2.2. Bis-déiodoacétatisation des dérivés (2,Ac-9,Ac)

Selon le même protocole utilisé précédemment [1], les autres diacétates diiodés fluorés ont été transformés en diallyles fluorés. Tous ces diènes ont été distillés et leurs caractéristiques RMN ¹H et ¹⁹F sont mentionnées dans le Tableau 3.

Le rendement global de chaque diène par rapport au IR_{F,H}I est supérieur à 62% (Tableau 2).

Il est intéressant de remarquer que la série de diènes obtenue à partir du 1,2-diiodo-perfluoroéthane a été préparée avec des rendements légèrement inférieurs à ceux de la série à partir du 1,4-diiodoperfluorobutane.

D'autre part, la proportion d'isomères I(VF₂)(CF₂)_n-(VF₂)I/I(CF₂)_n(VF₂)₂I pour $n = 1, 2$ reste inchangée sur les diènes (2,A)/(3,A) et (5,A)/(6,A). De plus, nous remarquons que la présence de groupement trifluorométhyl latéral ne diminue pas le rendement de la réaction.

Il est intéressant de noter que quelle que soit la structure des télomères ou cotélomères, les rendements globaux sont élevés (>70%) tout comme ceux observés lors de l'obtention de ces diènes allyliques à partir d' α,ω -diiodoperfluoroalcanes [1].

3. Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons montré que la synthèse de nouveaux diènes non conjugués vinyliques et allyliques présentant des motifs VF₂ ou HFP était réalisée selon deux méthodes en deux étapes.

Les divinyles ont été préparés par bis-éthylénation en présence de percarbonate de cyclohexyle à 60 °C suivie d'une bis-déhydroiodation avec des rendements moyens car la seconde étape conduit aussi à la formation de sous produits issue d'une déhydrofluoration du motif VF₂. Il semble cependant que l'encombrement stérique du trifluorométhyle latéral ne soit pas un facteur limitant pour cette réaction. De plus, il est intéressant de remarquer que l'éthylénation peut être réalisée sur mesure en conduisant soit à un monoadduit soit à l' α,ω -diéthylène, mais que la formation de télomère présentant deux ou plusieurs motifs constitutifs éthylène consécutifs n'a pas été observée.

Par contre, la synthèse de dérivés diallyliques fluorés est mieux adaptée car, dans chaque cas, les rendements globaux à partir des dérivés α,ω -diiodés de départ sont supérieurs à 80%. Cependant, la présence de motifs VF₂ terminaux donne une réactivité sensiblement moins importante des dérivés

Table 3
Caractéristiques RMN ^1H et ^{19}F des différents diènes

Composés	a	b	c	d	e	f	g	α	β	ω	γ
$\alpha \quad \beta \quad \omega \quad a \quad b \quad \gamma \quad c \quad \omega \quad \beta \quad \alpha$ $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (1A)	-114,0	-113,1	-92,2					5,3	5,8	2,7	2,7
$\alpha \quad \beta \quad \omega \quad a \quad b \quad \gamma \quad c \quad \gamma \quad d \quad \omega \quad \beta \quad \alpha$ $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (2A)	-114,8	-115,3	-89,2	-94,1				5,2	5,8	2,8	2,7
$\alpha \quad \beta \quad \omega \quad a \quad \gamma \quad b$ $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (3A)	-92,2	-114,0						5,2	5,8	2,8	2,7
$\alpha \quad \beta \quad \omega \quad a \quad b \quad c \quad d \quad \gamma \quad e \quad \omega \quad \beta \quad \alpha$ $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (4A)	-124,8	-114,2	-113,8	-123,5	-92,5			5,2	5,8	2,8	2,7
$\alpha \quad \beta \quad \omega \quad a \quad \gamma \quad b \quad c$ $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (5A)	-92,5	-124,8	-114,2					5,3	5,8	2,8	2,7
$\alpha \quad \beta \quad \omega \quad a \quad b \quad c \quad d \quad \gamma \quad e \quad \gamma \quad f$ $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (5A)	-124,8	-114,2	-113,8	-123,5	-89,2	-92,6		5,3	5,8	2,8	2,7
$\alpha \quad \beta \quad \omega \quad a \quad b \quad c \quad d \quad e \quad f \quad g$ $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (7A)	-124,7	-114,2	-122,1	-121,3	-118,2	-180,1	-74,1	5,3	5,8	2,9	
$\alpha \quad \beta \quad \omega \quad g \quad f \quad a \quad b \quad c$ $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (8A)	-118,1	-121,2	-122,0			-180,2	-74,1	5,3	5,8	2,9	
$\alpha \quad \beta \quad \omega \quad a \quad b \quad \gamma \quad c \quad d \quad f \quad g$ $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (9A)	-114,8	-114,5	-111,1	-118,1		-179,3	-74,0	5,2	5,8	2,8	2,7

diiodés, contrairement à une extrémité CFICF_3 apportée par un motif HFP.

D'autre part, nous n'avons pas observé la formation de diadduit $\text{I}(\text{M})_2\text{R}_{\text{F,H}}\text{I}$ où M désigne l'acétate d'allyle lors de l'addition radicalaire de $\text{IR}_{\text{F,H}}\text{I}$ sur ce monomère. Seul le télomère $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CHIC}_2\text{R}_{\text{F,H}}\text{CH}_2\text{CHIC}_2\text{OCOCH}_3$ est sélectivement obtenu, contrairement aux isomères $[\text{ICH}_2\text{CH}(\text{OCOCH}_3)\text{CH}_2]_2\text{R}_{\text{F,H}}$ produits par réarrangement thermique.

La 'bis-déiodoacétatisation' de ces diacétates fluorés non distillés en présence de zinc conduit sélectivement aux diallyles fluorés correspondants quel que soit le motif fluoré.

De même, l'encombrement stérique dû au CF_3 latéral provenant du motif HFP ne semble pas faire chuter la réactivité du $\text{IR}_{\text{F,H}}\text{I}$ vis-à-vis de l'acétate d'allyle et aussi celle du diacétate en présence de zinc.

Ces diènes non conjugués fluorés originaux constituent des précurseurs très intéressants de nouveaux silicones fluorés, en cours de préparation.

4. Partie expérimentale

4.1. Commentaires généraux

Les diiodoperfluoroalcanes ont été fournis par la Société Mihama Corporation (Japon) et ont été lavés avec une solu-

tion de thiosulfate de sodium, séchés sur MgSO_4 et distillés. L'éthylène a été fourni par l'Air Liquide, l'acétate d'allyle et le zinc par Aldrich et le bis-(4-tertiobutylcyclohexyl)-peroxydicarbonate (Perkadox 16) par Akzo, et ne nécessitent pas de purification avant utilisation.

L'éthylénation des α,ω -diiodofluoroalcanes est effectuée en autoclave Hastolloy (C276) Vinci Technology de 200 ml ou 500 ml. Après introduction du télégène, l'autoclave est refroidi par un mélange acétone–azote liquide ($T = -80^\circ\text{C}$). Après avoir effectué une série de 'vide-azote', l'éthylène est introduit. Après réaction, l'autoclave est refroidi jusqu'à température ambiante, puis plongé dans de la glace afin d'évacuer l'excès d'éthylène qui n'a pas réagi. Le brut est ensuite filtré puis distillé.

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 SE 30 (à 10% sur chromosorb WHP 89/100 de 3 m de longueur et 1/8ème de pouce de diamètre). Le gaz vecteur est l'azote à 0,5 bar de pression et les températures du détecteur et de l'injecteur sont respectivement de 260°C et 225°C . La programmation de la température est de $15^\circ\text{C min}^{-1}$ de 50 à 250°C . Les chromatogrammes sont tracés sur un intégrateur Hewlett-Packard (modèle 3390) qui calcule automatiquement l'aire de chaque pic sur le chromatogramme.

Les différents télomères ont été caractérisés par RMN ^1H et ^{19}F à température ambiante. Les spectres RMN ^1H ont été effectués sur des spectrographes Bruker AC 250 avec du chloroforme deutérié comme solvant. Pour les spectres RMN ^1H , la référence est le TMS, alors que, pour les spectres RMN ^{19}F , la référence est le CFCl_3 . Les lettres s, d, t, q, m, désignent respectivement singulet, doublet, triplet, quadruplet, multiplet. De même, pour les spectres RMN ^{19}F , le chloroforme deutérié (ou l'acétone deutériée) a été utilisé comme solvant. Les constantes de couplage et les déplacements chimiques sont donnés respectivement en Hertz (Hz) et ppm.

4.2. Synthèse d' α,ω -diiodofluoroalcanes diéthylénés

4.2.1. 1,8-diiodo-3,3,4,4,6,6-hexafluorooctane

$\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ (1,E)

Dans un réacteur de 200 ml sont introduits 17,0 g (0,04 mol) de 1,4-diiodo-1,1,2,2,4,4-hexafluorobutane $\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{I}$ et 0,6 g (0,0015 mol) de perkadox 16. Le réacteur est fermé, mis sous vide et refroidi à -80°C dans un mélange acétone–azote liquide. On y introduit 7,84 g (0,28 mol) d'éthylène. On laisse le réacteur revenir à température ambiante, puis on le chauffe à 60°C pendant 3 h. Puis il est rechargé de la même quantité d'éthylène, deux fois, après avoir refroidi le réacteur à -80°C . Après réaction puis refroidissement à 0°C , le réacteur est ouvert et le produit obtenu apparaît sous la forme d'un solide beige. Ce dernier est recristallisé dans l'hexane. 15,2 g de solide blanc sont obtenus. Le rendement est de 80%. Tf. 108°C .

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 2,7 (m, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$, 2H); 2,8 (m, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, 4H); 3,3 (t, ICH_2 , 4H, $^3J_{\text{HH}} = 8,9$ Hz) ppm. RMN ^{19}F (CDCl_3) δ : -95 (m, $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$, 2F); -113 (m, $\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$, 2F); -116 (m, $\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$, 2F) ppm.

Analyse élémentaire: trouvé C, 21,6; F, 24,6; H, 1,2%. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{F}_6\text{I}_2$ nécessite C, 20,2; F, 24,1; H, 2,1%. M, 474,2.

4.2.2. Isomères: 1,10-diiodo-3,3,4,4,6,6,8,8-octafluorodécane, $\text{ICH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)(\text{CH}_2\text{CF}_2)(\text{CH}_2\text{CF}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ (2,E), 1,10-diiodo-3,3,5,5,6,6,8,8-octafluorodécane, $\text{ICH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CH}_2)(\text{CF}_2\text{CF}_2)(\text{CH}_2\text{CF}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ (3,E)

Le même procédé expérimental que précédemment est effectué à partir de 20,0 g (0,041 mol) du mélange 1,6-diiodo-1,1,2,2,4,4,6,6-octafluorohexane et 1,6-diiodo-1,1,3,3,4,4,6,6-octafluorohexane et 0,7 g (0,0017 mol) de Perkadox 16. Après refroidissement du réacteur à -80°C , on y introduit 8 g (0,28 mol) d'éthylène. Après le traitement, le produit est un solide blanc (13 g) obtenu avec un rendement de 60%. Tf. 95°C .

Isomère (2,E). RMN ^1H (CDCl_3) δ : 2,7 (m, $\text{C}_2\text{F}_4\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$, 4H); 2,8 (m, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, 4H); 3,3 (t, ICH_2 , 4H, $^3J_{\text{HH}} = 8,7$ Hz) ppm. RMN ^{19}F (CDCl_3) δ : -93 (m, $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$, 2F); -94 (m, $\text{IC}_2\text{H}_4\text{CF}_2\text{CH}_2$, 2F); -113 (m, $\text{C}_2\text{H}_4\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$, 2F); -116 (m, $\text{IC}_2\text{H}_4\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$, 2F) ppm.

Isomère (3,E). RMN ^1H (CDCl_3) δ : 2,7 (m, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$, 4H); 2,8 (m, ICH_2CH_2 , 4H); 3,3 (t, ICH_2 , 4H, $^3J_{\text{HH}} = 8,7$ Hz) ppm. RMN ^{19}F (CDCl_3) δ : -95 (m, $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$, 4F); -113 (m, CF_2CF_2 , 4F) ppm.

4.2.3. 1,10-diiodo-8-trifluorométhyl-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-undecafluorodécane $\text{ICH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ (7,E)

Dans un autoclave en Hastelloy de 200 ml sont introduits 20,0 g (0,033 mol) de 1,6-diiodoperfluoroheptane et 0,5 g ($1,25 \times 10^{-3}$ mol) de Perkadox 16. Après avoir refroidi l'autoclave à -80°C dans un mélange acétone–azote liquide, 5 g (0,178 mol) d'éthylène y sont condensés. La réaction est effectuée à 60°C pendant 4 h. Après la réaction, l'autoclave est refroidi à 0°C puis dégazé pour évacuer l'excès d'éthylène qui n'a pas réagi. Le brut réactionnel est distillé et 15,2 g (0,023 mol) de liquide rose pâle ont été obtenus. Le rendement est de 70%. B.p. $70\text{--}75^\circ\text{C}$ à 10^{-2} mmHg.

β α' a b c d e f g α β
I CH₂ CH₂ CF₂ CF₂ CF₂ CF₂ CF₂ CF₂ CF₂ CF(CF₃)CH₂ CH₂ I

RMN ^{19}F (CDCl_3): a, -115 ppm, m, 2F; b, -124 ppm, m, 2F; c, -122 ppm, m, 2F; d, -121 ppm, m, 2F; e, -118 ppm, m, 2F; f, -183 ppm, m, 1F; g, -74 ppm, m, 3F. RMN ^1H (CDCl_3): α et α' , 2,8 ppm, m, 4H; β et β' , 3,3 ppm, m, 4H.

4.2.4. 1,12-diiodo-3,10-ditrifluorométhyl-3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10-tetradecafluorodécane $\text{ICH}_2\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)(\text{CF}_2)_6\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ (8,E)

Le même protocole expérimental que précédemment est réalisé en utilisant 8 g (0,01 mol) de 2,9-diiodo perfluorodécane, 0,5 g ($1,25 \times 10^{-3}$ mol) de Perkadox 16, et 8 g (0,285 mol) d'éthylène. Le brut réactionnel est distillé, le rendement est de 80%. B.p. $96\text{--}101^\circ\text{C}$ à 10^{-2} mmHg.

β α a b c d e
I CH₂ CH₂ CF(CF₃)CF₂ CF₂ CF₂ CF₂ CF₂ CF₂ CF₂ CF₂ CF(CF₃)CF CH₂ CH₂ I

RMN ^{19}F (CDCl_3): a, -183 ppm, m, 2F; b, -74 ppm, m, 6F; c, -118 ppm, m, 4F; d, -121 ppm, m, 4F; e, -122 ppm, m, 4F. RMN ^1H (CDCl_3): α , 2,8 ppm, m, 4H; β , 3,3 ppm, m, 4H.

4.2.5. 1,10-diiodo-8-trifluorométhyl-3,3,4,4,6,6,7,7,8-nonafluorodécane $\text{IC}_2\text{H}_4(\text{C}_2\text{F}_4)(\text{CH}_2\text{CF}_2)\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{I}$ (9,E)

Le même procédé expérimental est effectué à partir de 21 g (0,037 mol) de 2,7-diiodo-1,1,1,2,3,3,4,4,6,6,7,7-dodécafluoroheptane, 0,6 g (0,0015 mol) de Perkadox 16, et 8 g (0,285 mol) d'éthylène. On chauffe pendant 3 h à 60°C . Après réaction et refroidissement du réacteur à -80°C , on y introduit la même quantité d'éthylène (l'opération est répétée deux fois). Après réaction et refroidissement à 0°C , un traitement similaire au précédent est réalisé puis la phase organique est distillée. Un liquide incolore est obtenu (12,7

g) avec un rendement de 60%. B.p. 101–104 °C à 10^{-3} mmHg.

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 2,7 (m, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$, 2H); 2,8 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$, 4H); 3,3 (t, CH_2I , 4H) ppm. RMN ^{19}F (CDCl_3) δ : -74 (m, CF_3 , 3F); -111 (m, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)$, 2F); -113 (m, $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$, 2F); -115 (m, $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-CH}_2$, 2F); -118 (m, $\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)$, 2F); -182 (m, CF, 1F).

4.3. Synthèse de diènes divinyls fluorés

4.3.1. 3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-undécafluoro-3-trifluorométhyl-1,9-décadiène $\text{CH}_2=\text{CHC}_4\text{F}_8\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ (7,V)

Selon la même procédure que celle utilisée pour la synthèse de molécules modèles $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}_n\text{F}_{2n}\text{CH}=\text{CH}_2$ ($n=2,4,6$) (1), 4 g (0,006 mol) de $\text{ICH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ sont dissouts dans 6 ml d'éthanol et ajoutés à 30 ml de KOH 10% dans l'éthanol. Après traitement, lavage et séchage, l'oléfine est obtenue avec un rendement de 80%.

β' α' a b c d e g f α β
 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{CF}_3)\text{CFCH} = \text{CH}_2$

RMN ^{19}F (CDCl_3): a, -117 ppm, m, 2F; b, -122 ppm, m, 2F; c, -122 ppm, m, 2F; d, -121 ppm, m, 2F; e, -118 ppm, m, 2F; f, -188 ppm, m, 1F; g, -76 ppm, m, 3F. RMN ^1H (CDCl_3): α , 5,8 ppm, m, 1H; α' , 5,8 ppm, m, 1H; β , 6,0 ppm, m, 2H; β' , 6,0 ppm, m, 2H. Analyse calc. pour $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{F}_{14}$: C, 32,7; H, 1,1; F, 68,6%. Trouvé: C, 33,9; H, 1,4; F, 66,2%. *M*, 404,1.

4.3.2. 3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10-tétradécafluoro-3,10-ditrifluorométhyl-1,11-dodécadiène

$\text{CH}_2=\text{CHCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ (8,V)

La réaction est effectuée dans un bicol de 50 ml équipé d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome contenant 5 g (0,006 mol) de $\text{ICH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_2)_6(\text{CF}_3)\text{CFCH}_2\text{-CH}_2\text{I}$ dissous dans 6 ml d'éthanol. Cette solution est ensuite ajoutée goutte à goutte à 30 ml de KOH 10% dans l'éthanol. Le mélange est chauffé à reflux de l'éthanol pendant 2 h. Après la réaction, le brut réactionnel est traité avec de l'eau. La phase organique est séparée, lavée et séchée. Le chromatogramme CPV montre une conversion totale du produit de départ et l'oléfine attendue est obtenue avec un rendement de 80%.

β α a b c d e
 $\text{CH}_2 = \text{CHCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{CF}_3)\text{CFCH} = \text{CH}_2$

RMN ^{19}F (CDCl_3): a, -188 ppm, m, 2F; b, -76 ppm, m, 6F; c, -120 ppm, m, 4F; d, -120 ppm, m, 4F; e, -122 ppm, m, 4F. RMN ^1H (CDCl_3): α , 5,8 ppm, m, 2H; β , 6,0 ppm, m, 4H. Analyse calc. pour $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{F}_{20}$: C, 30,3; H, 1,1; F, 68,6%. Trouvé: C, 32,0; H, 1,6; F, 66,4%. *M*, 554,2.

4.3.3. 3,4,4,5,5,7,7,8,8-nonafluoro-3-trifluorométhyl-1,9-décadiène $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{C}_2\text{F}_4)(\text{CH}_2\text{CF}_2)\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ (9,V)

Dans un bicol de 100 ml équipé d'un réfrigérant, d'une entrée et sortie d'azote, d'une ampoule à brome contenant 3,8 g (0,006 mol) d' α,ω -diodure $\text{IC}_2\text{H}_4\text{C}_2\text{F}_4\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{I}$ dans 17 ml de DMSO, on met 3,14 g (0,054 mol) de KF dans 36 ml de DMSO. On ajoute goutte à goutte la solution d'iode. Après l'addition, on laisse agiter à 20 °C pendant 30 min. On porte le mélange réactionnel à 50 °C pendant 1 h, puis laisse refroidir. Après lavage à l'eau, on décante et sèche la phase inférieure organique. Le chromatogramme CPV du brut montre la formation de trois produits:

Proportions en CPV	Temps de rétention (min)
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_2\text{F}_4\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ (52%)	6
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{I}$ (21%)	12
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_2\text{F}_4\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{I}$ (15%)	13
α,ω -Diiodure restant	18

Après distillation, on obtient un liquide incolore (14). B.p. 65–67 °C à 20 mmHg (Rdt = 40%).

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 2,8 (m, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$, 2H); 5,8 (m, $\text{CH}=\text{CH}_2$, 2H); 6,0 (m, $\text{CH}=\text{CH}_2$, 4H). RMN ^{19}F (CDCl_3) δ : -76 (m, CF_3 , 3F); -111 (m, $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2$, 2F); -114 (m, $\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$, 2F); -115 (m, $\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2$, 2F); -121 (m, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}$, 2F) et -187,5 (m, CF, 1F). Analyse calc. pour $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{F}_{12}$: C, 35,9; H, 2,2; F, 61,9%. Trouvé: C, 37,8; H, 2,8; F, 59,5%. *M*, 368,2.

4.4. Synthèse de diènes diallyliques fluorés

4.4.1. 4,4,5,5,7,7-hexafluoro-1,9-décadiène $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (1,A)

Dans un tricol surmonté d'un réfrigérant et d'un thermomètre qui plonge dans la solution, on introduit 25,1 g (0,06 mol) de 1,4-diiodo-1,1,2,2,4,4-hexafluorobutane $\text{IC}_2\text{F}_4\text{CH}_2\text{CF}_2\text{I}$, 15 g (0,15 mol) d'acétate d'allyle et 12,44 g (0,18 mol) de butyronitrile. On chauffe la solution à 95 °C et quand le mélange réactionnel atteint 95 °C, on additionne petit à petit 1,45 g (0,006 mol) de peroxyde de benzoyle. Après 10 min, on observe un exotherme conduisant presque instantanément à une décoloration de la solution qui, après 30 min, se colore en rouge foncé. Le butyronitrile et l'excès d'acétate d'allyle sont distillés. Le résidu diacétatediiodofluoré est caractérisé en RMN du ^1H et montre l'absence de double liaison de l'acétate d'allyle et la présence de pics vers 4 ppm caractéristiques des groupements CH_2OAc et $-\text{CHI}$. En RMN ^{19}F , on note la disparition des pics à -38 ppm et -60 ppm. 7 g (0,011 mol) du diacétatediiodofluoré sont dissous dans 15 g de méthanol et additionnés goutte à goutte sur une solution de Zn (4,2 g) activé dans 20 g de méthanol

et chauffé à 75 °C. Après 2 h de réaction, le brut réactionnel est dilué dans le 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane, traité avec de l'eau acide puis lavé à l'eau, séché sur MgSO₄ et enfin distillé. Le diallyle est un liquide incolore (1,7 g), obtenu avec un rendement de 60%. B.p. 35–37 °C à 5 × 10⁻³ mm Hg.

RMN ¹H (CDCl₃) δ: 2,5–2,8 (m, CF₂CH₂CH= et CF₂CH₂CF₂, 6H); 5,3 (m, CH₂=CH–CH₂, 4H); 5,6–5,8 (m, CH=CH₂, 2H) ppm. RMN ¹⁹F (CDCl₃) δ: –92,2 (m, CH₂CF₂CH₂, 2F); –113,1 (m, CH₂CF₂CF₂CH₂CF₂, 2F); –114,0 (m, CHCH₂CF₂CF₂, 2F) ppm. Analyse calc. pour C₁₀H₁₂F₆: C, 48,8; H, 4,9; F, 46,3%. Trouvé: C, 50,2; H, 5,6; F, 44,2%. *M*, 246.

4.4.2. 4,4,5,5,7,7,9,9-octafluoro-1,11-dodécadiène
 $H_2C=CHCH_2(C_2F_4)(CH_2CF_2)_2CH_2CH=CH_2$ (2,A) et
 4,4,6,6,7,7,9,9-octafluoro-1,11-dodécadiène
 $H_2C=CHCH_2CF_2CH_2(C_2F_4)CH_2CF_2CH_2CH=CH_2$ (3,A)

La même expérience que précédemment est réalisée à partir de 30 g (0,062 mol) du mélange équimolaire de 1,6-diiodo-1,1,2,2,4,4,6,6-octafluorohexane et 1,6-diiodo-1,1,3,3,4,4,6,6-octafluorohexane (I(C₂F₄)CH₂CF₂CH₂CF₂I et ICF₂CH₂(C₂F₄)CH₂CF₂I), 15 g (0,15 mol) d'acétate d'allyle et 12,5 g (0,18 mol) de butyronitrile, chauffés à 110 °C où on additionne petit à petit 1,5 g (0,06 mol) de peroxyde de benzoyle. De même, un exotherme avec décoloration de la solution qui se colore rouge foncé après 30 min est observé. Par distillation, on récupère le butyronitrile et l'excès d'acétate d'allyle. Un mélange de diacétatediiodofluoré constitue le résidu. 7 g (0,01 mol) de ce dernier sont dissous dans 30 g de méthanol et additionnés goutte à goutte sur une solution de Zn (5 g) activé dans 20 g de méthanol chauffé à 75 °C.

Après 2 h de réaction, le brut réactionnel est traité comme précédemment puis distillé. Le mélange de diènes est un liquide incolore, obtenu avec rendement de 65% (b.p. 43–45 °C à 5 × 10⁻³ mmHg) et contenant un mélange équimolaire des deux isomères.

RMN ¹H (CDCl₃) δ: 2,5–2,8 (m, CH₂–CH=CH₂ et CF₂CH₂CF₂, 16 H); 5,2 (m, CH₂=CH, 8H); 5,6–5,8 (m, CH=CH₂, 4H) ppm. RMN ¹⁹F (CDCl₃) δ: –89,2 (m, CF₂CH₂CF₂CH₂CF₂ de 2,A, 2F); –92,2 (m, CH₂CF₂CH₂C₂F₄ de 3,A, 4F); –94,1 (m, =CH–CH₂CF₂CH₂CF₂CH₂ de 2,A, 2F); –114,0 (m, CF₂CH₂C₂F₄CH₂CF₂ de 3,A, 4F); –114,8 (m, =CH–CH₂CF₂CF₂, 2F); –115,3 (m, =CH–CH₂–CF₂CF₂CH₂ de 2,A, 2F) ppm. Analyse calc. pour C₁₂H₁₄F₈: C, 46,4; H, 4,5; F, 49,0%. Trouvé: C, 48,7; H, 5,2; F, 46,8%. *M*, 310.

4.4.3. 4,4,5,5,6,6,7,7,9,9-décafluoro-1,11-dodécadiène
 $CH_2=CHCH_2(C_4F_8)(CH_2CF_2)CH_2CH=CH_2$ (4,A)

Le même procédé expérimental est effectué à partir de 30 g (0,058 mol) du 1,6-diiodo-1,1,2,2,3,3,4,4,6,6-décafluorohexane, 14,5 g (0,145 mol) d'acétate d'allyle et 16 g (0,23

mol) de butyronitrile, chauffé à 115 °C auquel on additionne petit à petit 1,4 g (0,0058 mol) de peroxyde de benzoyle. On observe un exotherme suivi d'une décoloration de la solution puis d'une coloration en rouge foncé instantanément.

On distille d'abord le butyronitrile et l'excès d'acétate d'allyle, tandis que le diacétatediiodofluoré forme le résidu.

10 g (0,014 mol) de ce dernier sont dissous dans 15 g de méthanol et additionnés goutte à goutte sur une solution de Zn (4,2 g) activé dans 20 g de méthanol chauffé à 75 °C. Après 2 h de réaction, le brut réactionnel est traité comme précédemment puis distillé. Le diallyle est un liquide incolore (3,4 g) obtenu avec un rendement de 70%. B.p. 40–42 °C à 8 × 10⁻³ mmHg.

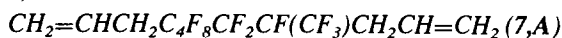
RMN ¹H (CDCl₃) δ: 2,5–2,8 (m, CH₂–CH et CF₂CH₂CF₂, 6 H); 5,2 (m, CH₂=CH–CH₂, 4H); 5,6–5,8 (m, CH=CH₂, 2H) ppm. RMN ¹⁹F (CDCl₃) δ: –92,5 (m, CH₂CF₂CH₂, 2F); –113,8 (m, CH–CH₂C₂F₄CF₂, 2F); –114,2 (m, CH–CH₂CF₂CF₂, 2F); –123,5 (m, CF₂CH₂CF₂, 2F); –124,8 (m, =CHCH₂–CF₂CF₂, 2F) ppm. Analyse calc. pour C₁₂H₁₂F₁₀: C, 41,6; H, 3,5; F, 54,9%. Trouvé: C, 40,1; H, 3,9; F, 53,2%. *M*, 346.

4.4.4. 4,4,5,5,6,6,7,7,9,9,11,11-dodécafluoro-1,13-tétradécadiène
 $CH_2=CHCH_2(C_4F_8)(CH_2CF_2)(CH_2CF_2)CH_2CH=CH_2$ (5,A) 4,4,6,6,7,7,8,8,9,9,11,11-dodécafluoro-1,13-tétradécadiène
 $CH_2=CHCH_2(CF_2CH_2)(C_4F_8)(CH_2CF_2)CH_2CH=CH_2$ (6,A)

Comme précédemment 35 g (0,06 mol) du 1,8-diiodo-1,1,3,3,4,4,5,5,6,6,8,8-dodécafluorooctane, 15,0 g (0,15 mol) d'acétate d'allyle et 16,5 g (0,24 mol) de butyronitrile sont chauffés sous agitation à 115 °C dans lesquels sont additionnés par petites quantités 1,45 g (0,006 mol) de peroxyde de benzoyle. De même, la température du mélange diminue puis augmente soudainement et la solution se décolore. Puis elle se recolora rouge foncé instantanément. On distille d'abord le butyronitrile et l'acétate d'allyle en excès tandis que le diacétate diiodofluoré constitue le résidu. 10,0 g (0,012 mol) de ce dernier sont dissous dans 15 g de méthanol, additionnés goutte à goutte sur une solution de Zn (4,2 g) activé dans 20 g de méthanol chauffé à 75 °C. Après 2 h de réaction, le brut réactionnel est traité comme précédemment puis distillé. Le diallyle est un liquide incolore (3,35 g) obtenu avec un rendement de 70%. B.p. 44–46 °C à 8 × 10⁻³ mmHg.

RMN ¹H (CDCl₃) δ: 2,5–2,8 (m, CH₂–CH et CF₂CH₂CF₂, 8 H); 5,2 (m, CH₂=CH–CH₂, 4H); 5,8 (m, CH₂=CH, 2H) ppm. RMN ¹⁹F (CDCl₃) δ: –92,5 (m, CHCH₂CF₂CH₂ de 6,A, 4F); –92,6 (HCCH₂CF₂CH₂ de 5,A, 2F); –113,8 (m, CH₂C₂F₄CF₂ de 5,A, 2F); –114,2 (m, CF₂C₂F₄CF₂ de 6,A, 4F; et CH₂CF₂CF₂C₂F₄ de 5,A, 2F); –123,5 (CH₂C₃F₆CF₂ de 5,A, 2F); –124,8 (m, CF₂C₂F₄CF₂ de 6,A, 4F; et HCCH₂CF₂ de 5,A, 2F); –89,2 (m, CH₂CF₂CH₂–CF₂CH₂CH de 5A, 2F) ppm. Analyse calc. pour C₁₄H₁₄F₁₂: C, 41,0; H, 3,4; F, 55,6%. Trouvé: C, 42,2; H, 4,0; F, 53,0%. *M*, 410.

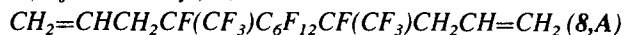
4.4.5. 4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9-undécafluoro-9-trifluorométhyl-1,11-dodécadiène



Selon la même procédure que précédemment on introduit 19,3 g (0,032 mol) de 1,6-diiodoperfluoroheptane et 6,5 g (0,096 mol) d'acétate d'allyle. On y ajoute 6,6 g (0,096 mol) de butyronitrile puis l'amorceur. La réaction est terminée 10 min après la recoloration. On évapore les produits de faible point d'ébullition et on récupère le diacétate attendu. Selon la même procédure que le diacétate précédent, on introduit 8,5 g (0,130 mol) de zinc activé par un mélange d'acide acétique et d'anhydride acétique. On y ajoute 15 g de méthanol. Dans l'ampoule à brome on introduit 9,6 g (0,012 mol) de diacétate $\text{AcOCH}_2\text{CHICH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CHICH}_2\text{OAc}$ et 20 g de méthanol. Après 2 h à reflux du méthanol le brut réactionnel et traité, lavé et distillé. On obtient 4,1 g ($9,5 \times 10^{-3}$ mol) de diallyle, rendement 80%.

Les déplacements chimiques en RMN du ^1H et du ^{19}F sont indiqués dans le Tableau 3. Analyse calc. pour $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{F}_{14}$: C, 36,1; H, 2,3; F, 61,5%. Trouvé: C, 37,8; H, 3,1; F, 58,8%. *M*, 432.

4.4.6. 4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11-tétradécafluoro-4,11-di(trifluorométhyl)-1,13-tétradécadiène



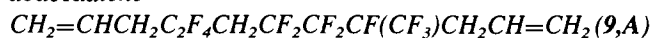
Une expérience similaire a été réalisée dans un ballon de 100 ml muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome et on introduit 24,4 g (0,032 mol) de 2,9-diiodo-perfluorodecane et 6,5 g (0,064 mol) d'acétate d'allyle. On ajoute ensuite 6,6 g (0,096 mol) de butyronitrile. A la fin de la réaction la couleur violette réapparaît. La réaction est terminée après 10 min. Le brut réactionnel est analysé par CPV. Un pic correspondant au diadduit attendu est détecté avec 95% de conversion. Du fait de son point d'ébullition élevé, le produit ne peut pas être distillé mais les restes de produits légers sont évaporés en chauffant à 120 °C sous 10^{-2} mbar.

Le composé restant est identifié par RMN ^{19}F et ^1H comme étant le diacétate attendu. On obtient 27,5 g de produit ce qui correspond à un rendement de 90% et comme précédemment 12 g de ce brut est traité par 8,5 g (0,130 mol) de zinc activé dans 5 g de méthanol.

L'addition est réalisée en 10 min et la réaction est maintenue 2 h à reflux du méthanol. Après la réaction, le produit brut est traité comme précédemment puis distillé. La première fraction, 0,7 g, contient 60% de diallyle mais aussi quelques impuretés. B.p. 60 °C à 10^{-2} mbar. La seconde fraction, 6,0 g, contient le diallyle pur, b.p. 62–64 °C à 10^{-2} mmHg. Le rendement est de 80%.

Les caractéristiques RMN du ^1H et du ^{19}F sont mentionnées dans le Tableau 3. Analyse calc. pour $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{F}_{20}$: C, 33,0; H, 1,7; F, 65,3%. Trouvé: C, 34,9; H, 2,2; F, 62,1%. *M*, 582.

4.4.7. 4-trifluorométhyl-4,5,5,6,6,8,8,9,9-nonafluoro-1,11-dodécadiène



Le même protocole expérimental que précédemment est réalisé à partir d'une solution composée de 34,0 g (0,06 mol) de 2,7-diiodo-1,1,1,2,3,3,4,4,6,6,7,7-dodécafluoroheptane $\text{I}(\text{C}_2\text{F}_4)(\text{CH}_2\text{CF}_2)\text{CF}_2\text{CFICF}_3$, 15,1 g (0,15 mol) d'acétate d'allyle et 12,4 g (0,18 mol) de butyronitrile. On observe un exotherme suivi d'une décoloration de la solution puis d'une coloration en rouge foncé après 15 min. Par distillation, on récupère le butyronitrile, l'excès d'acétate d'allyle, et le résidu est constitué du diacétate diiodofluoré. 7,0 g (0,0091 mol) de ce dernier sont dissous dans 15 g de méthanol et additionnés goutte à goutte sur une solution de Zn (8 g) activé dans 20 g de méthanol chauffé à 75 °C. Après 2 h de réaction, le brut réactionnel est traité comme précédemment puis distillé. Le liquide incolore (2,5 g) est obtenu avec un rendement de 70%. B.p. 81–84 °C à 8×10^{-3} mmHg.

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 2,5–2,8 (m, $\text{CHCH}_2\text{-R}_F$ et $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$, 6 H); 5,2 (m, $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2$, 4H); 5,6–5,8 (m, $\text{CH}_2=\text{CH}$, 2H) ppm. RMN ^{19}F (CDCl_3) δ : –74,0 (m, CF_3 , 3F); –111,1 (m, $\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{CF}_2\text{CF}$, 2F); –114,5 (m, $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2$, 2F); –114,8 (m, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CF}_2$, 2F); –118,1 (m, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)$, 2F); –179,3 (m, CF , 1F) ppm. Analyse calc. pour $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{F}_{12}$: C, 39,4; H, 3,1; F, 57,5. Trouvé: C, 41,2; H, 3,9; F, 55,8%. *M*, 396.

Acknowledgements

Les auteurs remercient le Société Dow Corning pour son aide financière.

References

- [1] A. Manséri, B. Améduri, B. Boutevin, M. Kotora, M. Hajek et G. Caporiccio, *J. Fluorine Chem.*, 73 (1995) 151.
- [2] V. Tortelli et C. Tonelli, *J. Fluorine Chem.*, 47 (1990) 199.
- [3] M. Yamabe, K. Arai et J. Kaneko, Japanese Patent, 7 6133 206, 18 novembre 1976, Asahi Glass Co. Ltd, *Chem. Abst.*, 87 (1976) 5365d.
- [4] I.L. Knunyants, L.D. Yuan et V.V. Shokina, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. M.*, (1961) 1462.
- [5] H. Iserson, J.J. Magazzu et S.W. Osborn, *German Patent 2 130 378*, 27 janvier 1972, Thiokol Chem. Co., *Chem. Abst.*, 76 (1972) 99090h.
- [6] J.E. Fearn, in L.A. Wall (ed.), *Fluoropolymers*, Wiley Interscience, New York, 1972, pp. 23–24.
- [7] M. Hauptschein et A.V. Große, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 2461.
- [8] N.O. Brace, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 3033.
- [9] C. Guo et Y. Zhang, *Q. Chem. Hua. Hsueh Pao*, 37 (1978) 315, *Chem. Abst.*, 93 (1980) 113 886 g.
- [10] V.C.R. McLoughlin, *Tetrahedron. Lett.*, 46 (1968) 4761.
- [11] G. Caporiccio, G. Bargigia, C. Tonelli et V. Tortelli, *US Patent*, 4 731 170, 15 mars 1988.
- [12] M.O. Riley, Y.K. Kim et O.R. Pierce, *J. Fluorine Chem.*, 10 (1977) 85.
- [13] G. Bargigia, C. Tonelli et V. Tortelli, *Eur. Pat. Appl.*, 0 247 614, 27 mai 1987, Ausimont, *Chem. Abst.*, 109 (1988) 189 819 g.
- [14] D.S. Ashton, J.M. Tedder et J.C. Walton, *J. Chromatograph.*, 90 (1974) 315.

- [15] A. Manséri, B. Améduri, B. Boutevin, R.D. Chambers, G. Caporiccio et A.P. Wright, *J. Fluorine Chem.*, **74** (1995) 59.
- [16] A. Manséri, B. Améduri, B. Boutevin, R.D. Chambers, G. Caporiccio et A.P. Wright, *J. Fluorine Chem.*, **78** (1996) 145.
- [17] A. Ratsimihèty, *Thèse de Doctorat*, Etude de l'introduction de groupements fluorés dans les silanes et silicones, Université de Montpellier, 1993.
- [18] Y.K. Kim, L.A. Loree et O.R. Pierce, *Brevet allemand 1,966,503*, 1968, Dow Corning Corporation, *Chem. Abst.*, **79** (1973) 20027y.
- [19] B. Améduri, B. Boutevin, G. Caporiccio, A. Manséri, F.G. Piétrasanta et A. Ratsimihèty, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, sous presse.
- [20] A. Battais, B. Boutevin et P. Moreau, *J. Fluorine Chem.*, **13** (1979) 391.
- [21] J. Balagué, *Thèse de Doctorat*, Synthèse, caractérisation et application de nouveaux télomères et silanes fluorés, Université de Montpellier, 1994.
- [22] V. Cirkva, B. Améduri, J. Kvicala, B. Boutevin et O. Paleta, *J. Fluorine Chem.*, **74** (1995) 97.
- [23] M. Kotora, B. Améduri, J. Kvicala, M. Hajek et B. Boutevin, *J. Fluorine Chem.*, **64** (1993) 259.
- [24] B. Améduri, B. Boutevin, C. Lecrom et L. Garnier, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **30** (1992) 49.