

OZONOLYSE D'OLEFINES PERFLUOREES

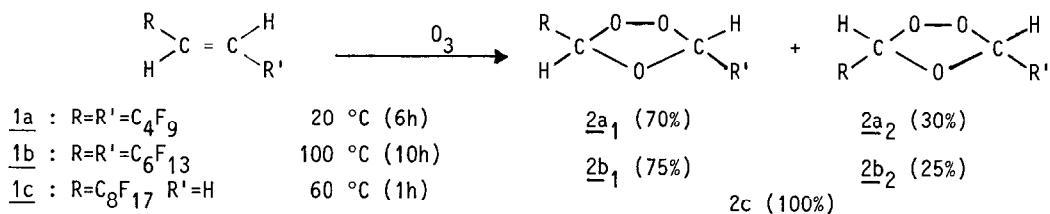
Anne-Marie CAMINADE<sup>a</sup>, Maurice LE BLANC<sup>b</sup>, Fayez EL KHATIB<sup>a</sup> et Max KOENIG<sup>a\*</sup>

- a - Laboratoire Synthèse, Structure et Réactivité de Molécules Phosphorées. U.A du C.N.R.S. n° 454. Université Paul Sabatier 118 Route de Narbonne 31062 TOULOUSE Cédex - FRANCE  
 b - Laboratoire de Chimie Minérale Moléculaire. Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. Université de Nice, Parc Valrose, 06034 NICE Cédex - FRANCE.

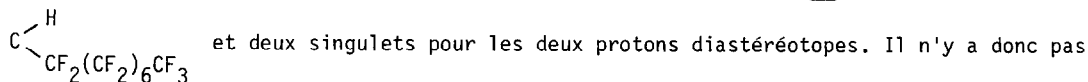
*Abstract* : We have obtained unusually stable secondary ozonides (2a-c) by heating neat perfluoroalkenes (1a-c) with ozone.

Les oléfines à longues chaînes perfluorées sont d'excellents solvants des gaz (1) ce qui a permis d'envisager leur utilisation en tant que substitut du sang (2). Leurs réactions d'oxydation ont donc été particulièrement étudiées. Elles font toutes apparaître une extraordinaire inertie chimique de la double liaison (2). Dans le cadre de nos recherches sur la réactivité de l'ozone (3), nous avons pensé que cet oxydant très puissant devrait réagir sur ces oléfines. En effet, lorsque les chaînes perfluorées sont très courtes (fluoroéthylènes), l'ozone réagit très rapidement (4) pour donner des ozonides secondaires particulièrement instables et explosifs même à basse température (5).

Nous avons effectué les ozonations des trois perfluoroalcènes 1a-c sans solvant, sur des quantités de l'ordre de 10<sup>-2</sup> mole, à différentes températures (6). Nous avons obtenu dans tous les cas les ozonides secondaires correspondants :

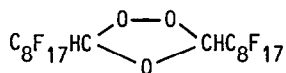


Les réactions sont suivies par RMN <sup>19</sup>F et <sup>1</sup>H (7). Dans les trois cas, la fixation d'oxygène provoque d'importantes modifications de l'environnement des protons et des atomes de fluor des groupements CF<sub>2</sub> en α de la double liaison : les signaux correspondants se déplacent vers les champs forts (8). En I.R., on observe l'apparition de bandes caractéristiques de la vibration O-O vers 800 cm<sup>-1</sup>. D'autre part, le spectre de masse du produit d'ozonation de 1b donne le premier pic à |M-1|<sup>+</sup> = 711, correspondant à l'ozonide 2b. La RMN <sup>1</sup>H de 2c nous a permis d'écarter l'hypothèse d'un ozonide primaire >C  $\overset{\text{O-O-O}}{\text{---}}$  C<. En effet, nous observons une extrême simplification du spectre de 2c par rapport à celui de 1c : un triplet pour



de couplage mesurable entre les protons : les deux liaisons entre les atomes de carbone ont été rompues pour donner l'ozonide secondaire 2c. De plus, un dosage à l'iodure de potassium de 2c montre la présence d'une seule liaison peroxydique par molécule (9).

Nous n'avons pas obtenu de peroxyde, d'aldéhyde (10) ou d'époxyde, qui est pourtant le produit majoritaire de l'ozonation du 1,2 difluoréthylène (11). De plus, en ce qui concerne l'oléfine dissymétrique 1c, nous n'avons pas observé la formation de l'ozonide symétrique



qui devrait résulter de la rupture de l'ozonide primaire selon le mécanisme de Criegee (12). La perte de stéréosélectivité au cours de l'ozonation de 1a-1b est en accord avec ce mécanisme.

Ces diverses ozonations nous ont permis de confirmer la réactivité extrêmement faible des oléfines perfluorées. Nous évaluons la constante de vitesse d'ozonolyse de 1a à  $\sim 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et celle de 1b à  $\sim 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ . Cette même constante de vitesse est de l'ordre de  $10^5 \text{ s}^{-1}$  pour les oléfines non fluorées homologues (13). Les groupements perfluorés provoquent donc une diminution de la vitesse de réaction d'un ordre de grandeur de  $10^{10}$ . C'est un énorme facteur de stabilisation qui est apporté par la présence des fluors et l'importance de cette stabilisation dépend de la longueur de la chaîne.

Les propriétés stabilisantes de ces substituants sont conservées dans les ozonides 2a-c, puisqu'ils ne se décomposent pas, même à + 100 °C (pour 2b) alors que les ozonides de fluoroéthylènes se décomposent à basse température.

#### Références et notes

- 1 - G. Serratrice, J.J. Delpuech et R. Diguët, *Nouveau Journal de Chimie*, 489 (1982).
- 2 - a) J.G. Riess et M. Le Blanc "Non-aqueous solutions", Pergamon Press, London, 1982.  
b) M. Le Blanc et J.G. Riess "Preparation, Properties and Industrial Applications of Organofluorine Compounds", chap. 3, Ellis Horwood Limited, Chichester, 1982.
- 3 - A.M. Caminade, C. Couret, J. Escudé et M. Koenig, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1622 (1984).
- 4 - J.W. Agopovich et C.W. Gillies, *J. Amer. Chem. Soc.*, 105, 5047 (1983).
- 5 - K.W. Hillig II, R.P. Lattimer et R.L. Kuczkowski, *J. Amer. Chem. Soc.* 104, 988 (1982).
- 6 - 1a-c ne sont pas miscibles avec de nombreux solvants organiques, nous avons donc effectué les ozonations sans solvant. Les réactions de 1b-c à température ambiante sont très lentes, nous avons chauffé pour en réduire la durée.
- 7 - 2a RMN  $^1\text{H}$  : 2a<sub>1</sub> 6 (1H, m) ; 2a<sub>2</sub> 5,8 (1H, m) ; RMN  $^{19}\text{F}$  (ref.  $\text{CF}_3\text{COOH}$  5%) :  $\text{CF}_2$  : -54 (4F, s,  $\beta$  et  $\gamma$ ) -51 (2F, s,  $\alpha$ ),  $\text{CF}_3$  : -8 (3F, s) IR :  $820 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{OO}}$ ). 2b RMN  $^1\text{H}$  : 2b<sub>1</sub> 5,7 (1H, "t") ; 2b<sub>2</sub> : 5,5 (1H, "t") ; RMN  $^{19}\text{F}$  :  $\text{CF}_2$  : -52 (4F, s,  $\alpha$  et  $\epsilon$ ) ; -49 (4F, s  $\gamma$  et  $\delta$ ) ; -48 (2F, s  $\beta$ ) ;  $\text{CF}_3$  : -7 (3F, s) IR :  $800 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{OO}}$ ) : Masse (I.E) :  $|M-1|^+ = 711$ . 2c RMN  $^1\text{H}$  5,1 (1H, s) ; 5,5 (1H, s) ; 5,7 (1H, t,  $^3J_{\text{HF}} = 8,5 \text{ Hz}$ ) ; RMN  $^{19}\text{F}$   $\text{CF}_2$  : -54 (4F, s) ; -50 (4F, s) ; -49 (6F, s) ;  $\text{CF}_3$  : -8 (3F, s) IR :  $805 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{OO}}$ )
- 8 - P.S. Bailey, J.A. Thompson et B.A. Shoulders, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 4098 (1966).
- 9 - V.R. Kokatnur et M. Jelling, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1432, (1941).
- 10 - H. Ukihashi, T. Hayashi et Y. Takasaki (Asahi Glass Co., Ltd) *Brit. J.* 1, 473, 807 (Cl. C07CS1/32), 18 mai 1977.
- 11 - J.W. Agopovich et C.W.J. Gillies, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102, 7572 (1980).
- 12 - R. Criegee, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14, 745 (1975).
- 13 - P.S. Bailey, "Ozonation in Organic Chemistry" Academic Press vol. I, 1978, vol. II 1982.

(Received in France 14 March 1985)