

Received: December 28, 1978

INFLUENCE DES ALCOOLS DANS LES RÉACTIONS DE TÉLOMÉRISATION DU CHLOROTRIFLUOROÉTHYLÈNE PAR CATALYSE RÉDOX

par B. BOUTEVIN, M. DOHEIM, V. PIETRASANTA et G. RIGAL

Laboratoire de Chimie Appliquée
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier
8, rue Ecole Normale - 34075 MONTPELLIER Cédex France

SUMMARY

The influence of alcohols, particularly of methanol and isopropanol has been studied in Redox catalyzed telomerization of trifluorochloroethylene and carbon tetrachloride. The nature of the by-products strongly favours participation of these alcohols during the transfer step. Results support formation of a reagent-metal complex during the course of the reaction. The latter does not follow as in the classical free radical telomerization.

RESUME

L'étude du rôle des alcools et plus particulièrement du méthanol et de l'isopropanol dans les réactions de téloomérisation, est réalisée dans le cas du chlorotrifluoroéthylène et du tétrachlorure de carbone par catalyse rédox. La formation de produits secondaires met en évidence l'intervention des alcools dans l'étape de transfert et confirme l'intervention d'un complexe métal-réactifs dans le mécanisme de réaction.

INTRODUCTION

Les solvants généralement utilisés au cours des réactions de téloomérisation par catalyse redox sont des solvants polaires qui permettent notamment de solubiliser les divers constituants du système catalytique. Les alcools ont été plus particulièrement employés (1).

Cependant, ces composés interviennent, au cours des réactions de télomérisation, non seulement comme tiers solvants, mais aussi comme agents télogènes. Ceci a été montré par CHUTNY et coll. (2) : l'isopropanol, irradié par le ^{60}Co , s'additionne au chlorotrifluoroéthylène après rupture de la liaison C-H du carbone portant la fonction alcool. De même, BERRY (3,4) a préparé des télomères de formule $\text{H}-(\text{CFX}-\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2\text{OH}$, avec $\text{X}=\text{Cl}$ ou F , par télomérisation radicalaire du chlorotrifluoroéthylène ou du tétrafluoroéthylène avec le méthanol. Enfin, divers auteurs utilisant des alcools comme solvants, ont observé l'existence de réactions secondaires. Ainsi, ASSCHER et VOFISI (5) ont constaté la formation non négligeable de télomères du type $\text{Cl}_3\text{C}-(\text{Taxogène})_n-\text{OR}$ avec $\text{R}=\text{CH}_3$ ou iC_3H_7 , dans le cas des réactions effectuées avec CCl_4 en milieu méthanol ou isopropanol et du composé $\text{H}_3\text{CO}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{CHCl}_2$ dans le cas de la télomérisation du styrène avec le chloroforme dans le méthanol (6). Enfin, FREIDLINA et coll. (7) ont proposé un mécanisme dans lequel les alcools interviendraient sous forme de chlorocarbinols dans le transfert du chlore au cours de l'étape de terminaison. L'isopropanol en particulier, pourrait céder un proton à la chaîne en croissance pour conduire aux télomères $\text{Cl}_3\text{C}-(\text{Taxogène})-\text{H}$ (8).

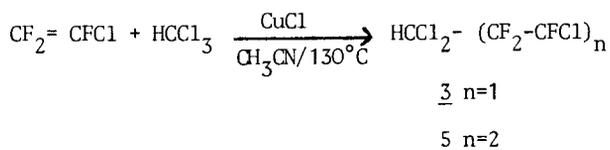
Le but de notre travail est par conséquent d'étudier le rôle des alcools et plus particulièrement celui du méthanol et de l'isopropanol dans la réaction du chlorotrifluoroéthylène (C.T.F.E.) avec le tétrachlorure de carbone par catalyse redox à l'aide des chlorures de fer ou de cuivre.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Dans les conditions habituelles de la catalyse redox (9,10) et en l'absence de CCl_4 , aucune réaction ne se produit entre le C.T.F.E. et les alcools. Ceci confirme le caractère non radicalaire de ce type d'amorçage (11), puisqu'en présence de radicaux libres les alcools sont susceptibles d'initier la télomérisation du C.T.F.E. comme l'a montré BERRY (3,4) .

La télomérisation du chlorotrifluoroéthylène avec CCl_4 en présence de méthanol catalysée par le chlorure cuivreux conduit aux composés d'addition attendus $\text{CCl}_3-\text{CF}_2-\text{CFCl}_2$ (1) et $\text{CCl}_3-(\text{CF}_2-\text{CFCl})_2-\text{Cl}$ (2) à côté de deux nouveaux composés 3 et 4 dont les pourcentages respectifs 55, 1, 27 et 22 ont été mesurés par chromatographie en phase gazeuse (C.P.V.). Les composés 3 et 4 ont respectivement pour formules $\text{C}_3\text{F}_3\text{Cl}_4\text{H}$ et $\text{C}_5\text{F}_6\text{Cl}_5\text{H}$ qui ne peuvent correspondre à celles des

adducts du C.T.F.E. avec le chloroforme . Afin de déterminer leurs structures, nous avons réalisé la télomérisation du C.T.F.E. avec CHCl_3 dans les conditions habituelles (10) et isolé le composé de mono-addition identique à 3 et le composé de diaddition 5 différent de 4 d'après l'analyse des spectres de R.M.N. du proton.



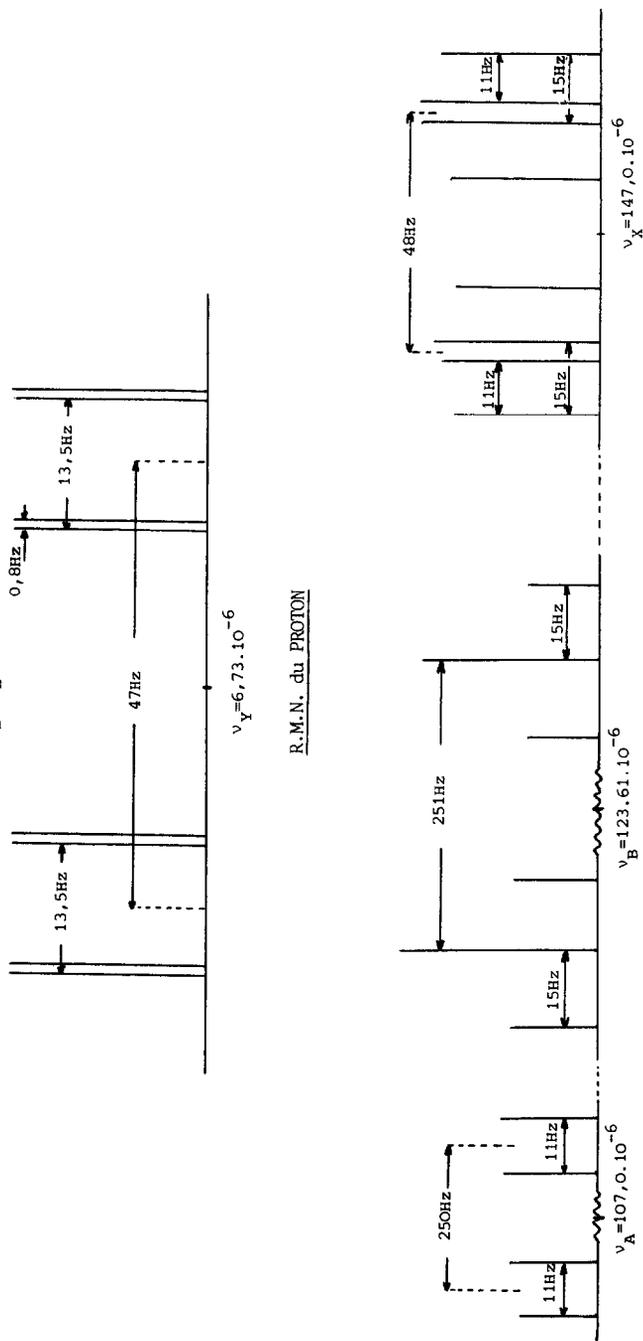
En effet, la présence dans le spectre de 4 du triplet ($J=16,6\text{Hz}$) détriplé ($J=4,4\text{Hz}$) centré à $5,2 \cdot 10^{-6}$ n'est pas compatible avec la structure 5 mais avec $\text{Cl}_2\text{FC}-\text{CF}_2-\text{CClH}-\text{CF}_2-\text{CFC1}_2$.

Par ailleurs, la nature des spectres de 3 (triplet centré à $6,3 \cdot 10^{-6}$, $J_{\text{H-F}}=9\text{Hz}$) et de 5 (quartet centré à $6,3 \cdot 10^{-6}$ correspondant à la partie X d'un système ABX, constitué par le proton et les deux atomes de fluor en α) confirme la rupture non radicalaire du chloroforme suivant une liaison carbone chlore .

En présence de chlorure ferrique dans le méthanol la réaction de télomérisation conduit à quatre composés qui sont respectivement les produits 1(47%), 2(8%), 3(3%) et $\text{CCl}_3-\text{CF}_2-\text{CFC1H}$ 6 (42%) . La formule du composé 6 a été déterminée par l'analyse élémentaire et par R.M.N. En effet, la R.M.N. du proton (Figure1) montre l'existence d'un groupement $-\text{CFH}-$ de constante de couplage égale à 47Hz (12). En R.M.N. du ^{19}F , on observe la présence d'un système complexe intermédiaire entre les systèmes ABXY et AMXY, représenté sur la figure 1, dans lequel seul l'un des atomes de fluor du groupement difluorométhylène est couplé avec l'atome d'hydrogène terminal . En outre, le proton résonne à $6,73 \cdot 10^{-6}$, valeur voisine de celle obtenue par BOUTEVIN (13) pour le composé $\text{HOH}_2\text{C}-\text{CF}_2-\text{CFC1H}$.

La télomérisation du C.T.F.E. avec CCl_4 en présence d'isopropanol, catalysée par le chlorure ferrique conduit aux quatre composés précédemment identifiés 1(8%), 2(6%), 3(7%), 6(68%) à côté d'un nouveau composé de formule $\text{Cl}_2\text{FC}-\text{CF}_2-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{HCL}$ 7. La formule du composé 7 est établie par analyse élémentaire, R.M.N. du ^{19}F et surtout par la R.M.N. du proton. En effet, on observe la présence d'un doublet, centré à $1,70 \cdot 10^{-6}$ (3H, $J=7\text{Hz}$) et d'un signal de type ABX ($\nu_A=3,30 \cdot 10^{-6}$, $\nu_B=3,06 \cdot 10^{-6}$, $J_{AB}=15,5$, $J_{AX}=5,1$ et $J_{BX}=5,9\text{Hz}$) .

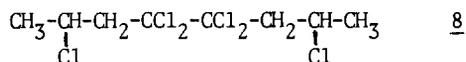
Figure 1 : SPECTRES R.M.N. de $\text{CCl}_3\text{-CF}_2\text{-CCLH}_2$



R.M.N. du PROTON

R.M.N. du ^{19}F

Enfin, la même réaction que la précédente effectuée en présence de chlorure cuivreux conduit aux cinq composés déjà décrits 1(15%), 2(1%), 3(15%), 6(1%) et 7(52%) à côté du composé 8 (16%) dont la structure a été établie par analyse

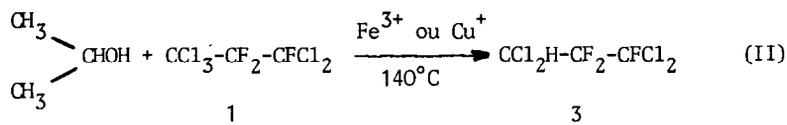
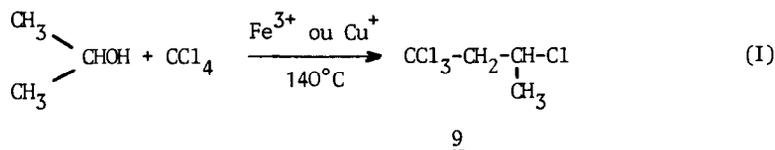


élémentaire, R.M.N. et surtout par spectrométrie de masse, qui montre la présence du pic $m/e=159$ ($\text{ClHC}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CCl}_2^+$) et du pic de base $m/e=63$ correspondant à $\text{CH}_3-\text{CHCl}^+$.

Les résultats précédents montrent que les produits principaux obtenus ne sont pas les produits normaux de la téloomérisation du chlorotrifluoroéthylène avec CCl_4 . Il est intéressant de constater que, lorsque l'isopropanol intervient, on obtient des composés d'addition du propène. Le composé 7 par exemple, résulte de l'addition de $\text{CCl}_3-\text{CF}_2-\text{CFCl}_2$ 1, qui joue le rôle de télogène, sur le propène. Afin de compléter cette étude, il nous a paru intéressant d'étudier le comportement de l'isopropanol dans les conditions de la téloomérisation, mais en l'absence du taxogène C.T.F.E.

L'analyse de ces essais à blanc a été réalisée à partir de deux séries d'expériences :

d'une part, deux essais comportant en mélange le chlorure cuivreux (ou le chlorure ferrique), l'isopropanol et le tétrachlorure de carbone, et d'autre part, deux essais identiques aux précédents mais dans lesquels nous avons remplacé le tétrachlorure de carbone par le composé de monoaddition du C.T.F.E. avec CCl_4 1. Il se produit alors une réaction entre l'isopropanol et chaque composés halogéné :

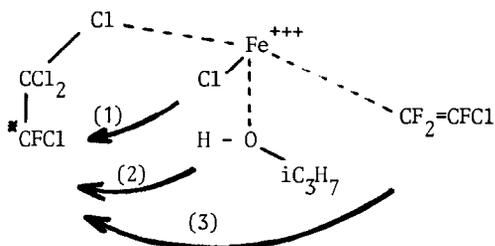


En ce qui concerne le composé 9, il est identique à celui obtenu par ENGLIN et FREIDLINA (14) au cours de la télomérisation du propène avec le tétrachlorure de carbone. L'allure de son spectre R.M.N. correspond bien à un système "ABX C₃" pour lequel le déplacement chimique moyen de la partie AB est identique ($3,18 \cdot 10^{-6}$) à celui de 7 mais différent de celui du composé 8 ($2,93 \cdot 10^{-6}$). La variation du déplacement chimique est due comme le montre le tableau I à la différence d'électronégativité du groupement fixé sur le groupement dichlorométhylène en α des protons H_A et H_B.

T A B L E A U I

DEPLACEMENTS CHIMIQUES OBSERVES EN R.M.N. POUR LES SIGNAUX A B X DES COMPOSES DU TYPE $R'-CCl_2-CH_2-\underset{\substack{| \\ R}}{CH}-Cl$

PRODUITS	δ_{AB}	δ_X	REF
$Cl-CCl_2-CH_2-\underset{\substack{ \\ C_6H_5}}{CH}-Cl$	3,51	5,23	(11)
$CCl_3-CCl_2-CH_2-\underset{\substack{ \\ C_6H_5}}{CH}-Cl$	3,44	5,38	(15)
$CCl_2H-CCl_2-CH_2-\underset{\substack{ \\ C_6H_5}}{CH}-Cl$	3,22	5,27	(15)
$CClH_2-CCl_2-CH_2-\underset{\substack{ \\ C_6H_5}}{CH}-Cl$	3,12	5,17	(15)
$H-CCl_2-CH_2-\underset{\substack{ \\ C_6H_5}}{CH}-Cl$	2,82	5	(11)
$Cl-CCl_2-CH_2-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-Cl$ <u>9</u>	3,18	4,40	
$CCl_2F-CF_2-CCl_2-CH_2-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-Cl$ <u>7</u>	3,20	4,43	
$Cl-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-CH_2-CCl_2-CCl_2-CH_2-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-Cl$ <u>8</u>	2,93	4,57	



Ainsi, la vitesse v_2 du transfert du proton de l'isopropanol est plus grande que la vitesse v_1 du transfert du chlore par le complexe ou même que celle v_3 d'addition du C.T.F.E. (vitesse de propagation) : $v_2 > v_1 > v_3$.

Remarquons que pour le chlorure cuivreux, les vitesses des réactions doivent être classées différemment : $v_1 > v_2 > v_3$

CONCLUSION

L'analyse des résultats obtenus nous a permis de mettre en évidence les dangers de l'utilisation des alcools comme tiers solvant en télomérisation. Nous avons en effet constaté que les alcools ne permettent pas d'obtenir sélectivement dans le cas des monomères fluorés les télomères attendus.

Ils conduisent néanmoins à divers composés secondaires qui confirment la nature du mécanisme de la réaction de télomérisation catalysée par les métaux de transition. Ainsi, l'obtention d'un groupement dichlorométhyle à partir d'un groupement trichlorométhyle, souligne bien la présence d'un complexe de coordination faisant intervenir le métal de transition. La substitution est alors facilitée par l'abaissement de l'énergie de la liaison C-Cl. Ce fait explique également la bonne réactivité des extrémités trichlorométhyle vis-à-vis du propène qui apparaît dans le milieu réactionnel après déshydratation de l'isopropanol.

Soulignons enfin que les alcools n'interviennent pas comme agents télomères au cours de ces réactions, mais comme agents de transfert. Nous constatons d'ailleurs que si les vitesses de transfert par le méthanol et le tétrachlorure de carbone sont voisines dans le cas du chlorure ferrique, elles n'en demeurent pas moins bien inférieures à celle par l'isopropanol.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les analyses ont été effectuées au Laboratoire de Microanalyse du C.N.R.S. à l'E.N.S.C.M.

Les spectres I.R. ont été déterminés soit au moyen d'un spectrophotomètre BECKMAN I.R.8, soit au moyen d'un spectrophotomètre PERKIN-ELMER 257. La position des bandes est donnée en cm^{-1} avec une incertitude de l'ordre de $\pm 2,5\text{cm}^{-1}$. Les lettres FF, F, m et f signifient respectivement : intensité très forte, forte, moyenne et faible.

Les spectres de R.M.N. de ^1H ont été pris dans CCl_4 avec un appareil VARIAN A 60, (référence interne TMS). Les glissements chimiques seront exprimés en 10^{-6} .

Les spectres de R.M.N. de ^{19}F ont été enregistrés sur un spectrophotomètre JEOL P.S.100, couplé sur un calculateur E.C.100 (hétérolock externe - référence interne T.F.A.).

La spectrométrie de masse a été réalisée avec un appareil CEC 21110C (double focalisation), muni d'une source à ionisation et d'un système d'introduction directe. Le courant d'ionisation et l'énergie d'ionisation sont les mêmes pour tous les spectres et égaux respectivement à $100\mu\text{A}$ et 70eV . Seule, la température de la source varie en fonction des produits à analyser. Nous donnerons les valeurs de m/e et entre parenthèses le pourcentage relatif de chacun des pics par rapport au pic de base.

La chromatographie en phase vapeur a été réalisée en partie à l'aide d'un appareil AEROGRAF Autoprep A-700 équipé d'un détecteur à thermistances. Les conditions expérimentales sont les suivantes : longueur de colonne : 1m, diamètre intérieur : 4,5mm, phase stationnaire : graisse de silicone SE 30 à 5% sur chromosorb, gaz vecteur : hydrogène sous pression d'entrée $p_{\text{H}_2} = 2\text{Kg}/\text{cm}^2$, débit : 15ml/mn, injection : 280°C , détecteur : 250°C , température colonne : programmation balistique de 140°C à 320°C . Par la suite, nous avons utilisé l'appareil PERKIN ELMER F-30, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme. Les colonnes utilisées sont des colonnes SE-30 à 5% sur chromosorb, d'une longueur de 2m et de diamètre 1/8 pouce. Le débit du gaz vecteur (azote) est de 30ml/mn.

Les essais sont effectués dans des tubes de CARIUS en pyrex (épaisseur 2mm, longueur : 260mm, diamètre : 23mm). Ces tubes, scellés à froid (acétone-carl glace) sont placés dans un bloc à alvéoles en aluminium. Ce bloc est ensuite placé dans un autoclave PROLABO agité par balancement.

ETUDE PARTICULIERE DES ALCOOLS COMME SOLVANTS DANS
LES REACTIONS DE TELOMERISATION

Les réactions ont été réalisées dans les conditions suivantes : 12g de chlorotrifluoroéthylène, 15,4g de tétrachlorure de carbone, 0,3g de catalyseur et 20cm³ de solvant étudié sont chauffés à 130-140°C pendant 19 heures. Après réaction, les produits sont analysés en C.P.V. et ensuite distillés.

Ainsi, avec le chlorure cuivreux et le méthanol, le produit brut de la réaction comporte en mélange, dans les proportions de 27,55,16 et 2%, les composés 3, 1, 4 et 2 de temps de rétention 1,6-2,5-3,6 et 4,8 minutes. Le composé 3 a été décrit (13). Les composés 1 et 2 sont les télomères n=1 et n=2 du chlorotrifluoroéthylène et du tétrachlorure de carbone (10). Le composé 4 a été isolé par distillation.

PENTACHLORO-1,1,3,5,5, HEXAFLUORO-1,3,3,5,5,6, PENTANE 4

Eb₂₀ = 70°C

R.M.N. du ¹H Triplet (J=16,5Hz) détriplé (J=4,4Hz) centré à 5,2.

MASSE 253(0,3) ; 251(2) ; 249(2) ; 185(0,5) ; 183(1,5) ; 181(3) ;
 179(3) ; 167(2,5) ; 165(5,6) ; 163(8,3) ; 155(1,6) ; 153(8,6) ;
 151(12,2) ; 105(17,3) ; 103(72,5) ; 101(100).

ANALYSE C₅HCl₅F₆

Calc. %	C	17,02	H	0,29
Tr.		16,41		0,40

Le composé 3 a été identifié par C.P.V. à l'aide de composés de mono et de diaddition 3 et 5 du C.T.F.E. avec le chloroforme obtenus après réaction à 120°C dans un mélange d'acétonitrile et de chlorure cuivreux.

TETRACHLORO-1,1,3,3 TRIFLUORO-1,2,2 PROPANE 3Eb₂₀ = 40°C

R.M.N. CFC₁₂-CF₂-CCl₂H
 (M) (A₂) (X)

¹H : triplet à 6,3 (J_{A-X} = 9Hz)
¹⁹F : doublet (J_{A-M} = 7,2Hz) dédoublé (J_{A-X} = 9Hz), centré à
 ν_A = 113,84, triplet à 66,96 (J_{A-M} = 7,2Hz).

ANALYSE C₃HF₃Cl₄
 Calc. % C 15,25 H 0,43 F 24,20 Cl 60,2
 Tr. 15,70 0,41 24,80 58,89

PENTACHLORO-1,1,3,5,5 HEXAFLUORO-1,2,2,3,4,4 PENTANE 5Eb₂₀ = 70°C

R.M.N. CCl₂H - CF₂ - CFC₁ - CF₂ - CFC₁₂
 (X) (AB) (Y) (A'B') (Z)

¹H : quartet centré à 6,3 dont les écarts entre les pics 1 et 2
 et les pics 1 et 3 sont respectivement égaux à 6 et 12Hz
¹⁹F : massif AA'BB' (4F) entre 98 et 105
 massif Y (1F) centré à 121
 massif Z (1F) centré à 62,5

ANALYSE C₅HF₆Cl₅
 Calc. % C 17,02 H 0,29 F 32,34 Cl 50,35
 Tr. 17,40 0,27 32,58 49,75

Avec le chlorure ferrique et le méthanol, on obtient dans les mêmes conditions, le mélange des quatre composés 3 (3%), 6 (42%), 1 (47%) et 2 (8%). Seul, le produit 6 de temps de rétention 1,7 minute n'avait pas été identifié.

TETRACHLORO-1,1,1,3 TRIFLUORO-2,2,3 PROPANE 6Eb₂₀ = 42°C

R.M.N. Les spectres R.M.N. du proton et de ¹⁹F sont décrits dans le texte.

MASSE 205(0,8) ; 203(3,6) ; 201(8) ; 199(8,3) ; 123(21,6) ; 121(38,3) ; 119(96,7) ; 117(100) ; 69(36,7) ; 67(85).

ANALYSE C₃HCl₄F₃

Calc. % C 15,25 H 0,43 F 24,15

Tr. 15,74 0,53 23,52

En présence d'isopropanol, le chlorure ferrique conduit au mélange de 3 (7%), 6 (68%), 1 (8%), 2 (6%) et du produit 7 (11%) de temps de rétention 3,4 minutes.

PENTACHLORO-1,1,3,3,5 TRIFLUORO-1,2,2 HEXANE 7Eb₂₀ = 75°C

R.M.N. du proton donnée dans le texte.

R.M.N. ¹⁹F doublet (2F) à 108,47 (J = 6Hz)

triplet (1F) à 64,72 (J = 6Hz)

I.R. 2985m, 2958f, 1412f, 1380m, 1212m, 1145m, 1115F, 1100FF, 1052m, 1022FF, 925F, 790FF, 705FF, 572m.

MASSE 281(0,5) ; 279(1) ; 277(2) ; 275(2) ; 245(1,2) ; 243(3,2) ; 241(7,5) ; 239(8,2) ; 177(3,2) ; 175(5,7) ; 173(8,2) ; 163(8,2) ; 161(16,4) ; 159(17,6) ; 147(4,4) ; 145(8,2) ; 143(8,8) ; 127(6,3) ; 125(14,5) ; 124(25,2) ; 105(3,8) ; 103(14,5) ; 101(24,5) ; 79(6,9) ; 77(22) ; 65(33,3) ; 63(100).

ANALYSE C₆H₆Cl₅F₃

Calc. % C 23,04 H 1,92 Cl 56,80 F 18,24

Tr. 23,65 1,95 55,97 18,40

Le chlorure cuivreux en présence d'isopropanol donne la formation des cinq produits précédents 3 (15%), 6 (1%), 1 (15%), 2 (1%), 7 (52%) et du composé 8 (16%) de temps de rétention 5,3 minutes.

HEXACHLORO-2,4,4,5,5,7 OCTANE 8

$Eb_{20} = 96^{\circ}C$

R.M.N. Identique à celle de 7

MASSE 165(2,1) ; 163(8,6) ; 161(19,6) ; 159(19,6) ; 127(6,6) ;
125(28,2) ; 123(43) ; 79(10,5) ; 77(32) ; 65(33) ; 63(100).

ANALYSE $C_8H_{12}Cl_6$

Calc. %	C	29,91	H	3,74	Cl	66,35
Tr.		28,96		3,65		65,77

ETUDE DES ESSAIS A BLANC REALISES AVEC LES ALCOOLS

Dans deux tubes de CARIUS on mélange $20cm^3$ d'isopropanol, 25g du té-
lomère $n=1$ du C.T.F.E. et de CCl_4 , 1 avec 0,3g respectivement de $FeCl_3$ et $CuCl$.
Après réaction pendant 15 heures à $140^{\circ}C$, on obtient le composé 3 identifié par
C.P.V. et R.M.N.

Si l'on remplace les 25g du composé 1 par $10cm^3$ de tétrachlorure de car-
bone, on obtient alors de façon quantitative le composé 9.

TETRACHLORO-1,1,1,3 BUTANE 9

R.M.N. doublet (3H) à 1,6 (J = 7Hz)

Système ABX (3H) à $\nu_A = 3,19$
 $\nu_B = 3,17$
 $\nu_X = 4,40$

$J_{AB} = 15Hz$
 $J_{AX} = 5,6Hz$
 $J_{BX} = 4,8Hz$

ANALYSE $C_4H_6Cl_4$

Calc. %	C	24,49	H	3,06	Cl	72,45
Tr.		23,51		2,97		73,62

B I B L I O G R A P H I E

- 1 C.M.STARKS, 'Free Radical Polymerization', Academic Press (N.Y.), 1974.
- 2 B.CHUTINY et M.HALONSEK, Chem. Abstr., 84 (15), 104717q.
- 3 K.L.BERRY, E.I. du Pont de Neumours, U.S. Pat. 1951, 2, 559628.
- 4 K.L.BERRY, E.I. du Pont de Neumours, U.S. Pat. 1951, 2, 559629.
- 5 M.ASSCHER et D.VOFSI, J. chem. Soc., 1963, p. 1887.
- 6 M.ASSCHER et D.VOFSI, J. chem. Soc., 1963, p. 3921.
- 7 R.Kh.FREIDLINA et C.E.CHUKOVSKAYA et B.A.ENGLIN, Zh. org. Khim., 1966, 2, 378.
- 8 R.Kh.FREIDLINA et E. Ts. CHUKOVSKAYA, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 1969, 188, 1073.
- 9 Y.PIETRASANTA et G.RIGAL, European Polymer Journal, 1974, 10, 933.
- 10 B.BOUTEVIN et Y.PIETRASANTA, European Polymer Journal, 1976, 12, 212.
- 11 Y.PIETRASANTA et G.RIGAL, (Travaux en cours de publication)
- 12 R.E.BANKS, 'Fluorocarbons and their Derivatives', MacDonald, London, 1970, p. 233.
- 13 B.BOUTEVIN, Thèse de Doctorat es Sciences (Montpellier), Mai 1975.
- 14 B.A.ENGLIN, B.N.OSIPOV et R.Kh.FREIDLINA, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim., 1968, 6, 1251.
- 15 Y.PIETRASANTA, J.P.RABAT et J.L.VERNET, European Polymer Journal, 1974, 10, 639.
- 16 R.Kh.FREIDLINA et E. Ts. CHUKOVSKAYA, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim., 1970, 10, 2343.
- 17 C.G.KRESPAN, R.J.HARDER et J.J.DRYSDALE, J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 3425.
- 18 V.L.SVEZDIN et G.A.DOMRACHEV, Zh. org. Khim., 1972, 8 (12), 2452.