

Received: March 23, 1985; accepted: July 9, 1985

REACTIVITE COMPAREE DES PERFLUOROiodoALCANES (R_F-I) ET DES PERFLUORO-
ALCOYL-2 IODO-1 ETHANES ($R_F-C_2H_4I$) EN PRESENCE DE COUPLE METALLIQUE
ZINC-CUIVRE DANS LES SOLVANTS PHOSPHATES D'ALCOYLES

Sylvie BENEFICE-MALOUET, Hubert BLANCOU et Auguste COMMEYRAS.

Laboratoire de chimie organique, ERA No 555, Université des Sciences et Techniques
du Languedoc - Place E. Bataillon - 34060 - Montpellier-Cédex (France).

SUMMARY

Reactivity of perfluoroalkyl iodides R_F-I and 1-perfluoroalkyl-2-iodoethanes $R_F-C_2H_4I$, in presence of a zinc-copper couple in alkyl phosphates solvents, is described. R_F-I and $R_F-C_2H_4I$ react via an organometallic route to give per- and poly-fluoroorganozinc (R_F-ZnI and $R_F-C_2H_4-ZnI$) compounds. Then, in particular conditions, they react with alkyl phosphates to give phosphoro-fluorinated molecules (phosphinates, phosphine oxides, phosphines). The compounds's stabilities are studied.

RESUME

Nous décrivons la réactivité des perfluoroiodoalcane (R_F-I) et des perfluoroalcoyl-2 iodo-1 éthane ($R_F-C_2H_4I$) en présence de couple métallique zinc-cuivre dans les phosphates d'alcoyles utilisés comme solvants. Les intermédiaires organozinciques formés R_F-ZnI et $R_F-C_2H_4-ZnI$ réagissent, dans certaines conditions avec les phosphates d'alcoyles et conduisent à la formation de molécules fluorophosphorées (phosphinates oxydes de phosphine phosphines). La stabilité de ces molécules est étudiée.

INTRODUCTION

Les perfluoroiodoalcane de type R_F-I avaient été, au cours de travaux antérieurs, opposés à divers substrats [1], en présence de couples métalliques tels que le couple zinc-cuivre, dans les solvants dissociants DMSO ou DMF [1] et dans les solvants carbonates d'alcoyles [2].

Leur réactivité avait pu être expliquée dans ces cas, par la formation d'un intermédiaire organozincique perfluoré de type R_F-ZnI particulier car adsorbé à la surface du métal et par là même activé. Ces mêmes perfluoroorganozinciques R_F-ZnI avaient été préparés jusqu'alors dans des solvants de type étheroxyde, où ils se trouvent à l'état solvaté dans le milieu réactionnel ; dans ces conditions, ils s'étaient montrés peu réactifs [3].

Il apparaissait dès lors intéressant d'étendre l'étude de cette réactivité à d'autres solvants, en particulier aux phosphates d'alcoyles.

Par ailleurs, la réactivité de molécules polyfluoroiodées de type $R_F C_2 H_4 I$ avaient été envisagée dans divers solvants tels le sulfolane [4] et le phosphate de butyle, vis-à-vis de l'oxygène [5]. Dans ces cas, il est apparu que les perfluoroalcoyl-2 iodo-1 éthanes $R_F C_2 H_4 I$ réagissent par l'intermédiaire d'un organozincique polyfluoré $R_F C_2 H_4 ZnI$, réactif à l'état solvato.

Au cours de ce travail, nous nous sommes attachés à étudier, en parallèle, la réactivité des $R_F I$ et des $R_F C_2 H_4 I$ dans divers solvants phosphates d'alcoyles : phosphate de méthyle, d'éthyle et de butyle. Nous avons, de plus, abordé l'étude de la stabilité des produits formés.

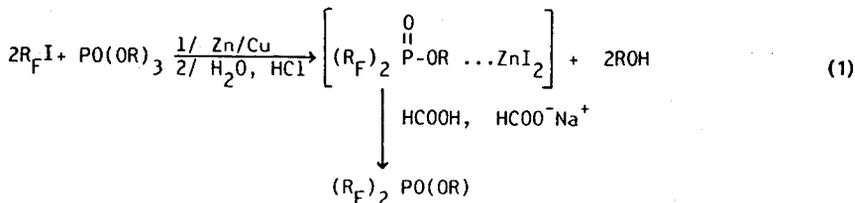
A/ REACTIVITE DES PERFLUOROiodoALCANES $R_F I$ EN PRESENCE DE COUPLE METALLIQUE ZINC-CUIVRE DANS LES PHOSPHATES D'ALCOYLES

Résultats

L'addition de perfluoroiodoalcanes $R_F I$ (avec $R_F = C_4 F_9$, $C_6 F_{13}$) additionnés préalablement de très faibles quantités de chloroformiate d'éthyle, à un phosphate d'alcoyle $PO(OR)_3$ (avec $R = \text{méthyl, éthyl, butyl}$) utilisé comme solvant, en présence de couple métallique zinc-cuivre, conduit après hydrolyse acide à la formation de deux produits différents suivant la température à laquelle est effectuée la réaction.

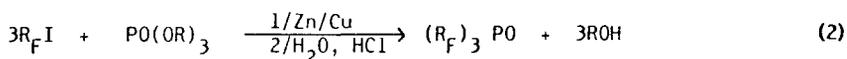
-Lorsque la température du milieu réactionnel est maintenue à 60°C (réactions effectuées dans le phosphate de méthyle), ou à 80°C (réactions effectuées dans le phosphate d'éthyle ou de butyle) :

Nous observons dans un processus exothermique la formation d'un produit fluoro-phosphoré et d'une quantité équimolaire d'alcool correspondant. Le produit fluoro-phosphoré obtenu a été identifié comme étant le bis-perfluoroalcoyl phosphinate d'alcoyle obtenu sous forme de complexe de zinc, dont la structure n'a pu être déterminée avec précision. Cette réaction est quantitative.



Les bis-perfluoroalcoyl phosphinates d'alcoyles $(R_F)_2 PO(OR)$ sont obtenus à partir de ce complexe avec un rendement de 70%, par traitement du milieu réactionnel avec une solution tampon (tampon acide formique-formiate de sodium).

Lorsque la température du milieu réactionnel est supérieure à 90°C (dans le phosphate de méthyle) ou à 100°C (dans le phosphate de butyle): nous observons la formation de l'oxyde de phosphine $(R_F)_3 PO$ et d'une quantité équimolaire d'alcool correspondant :



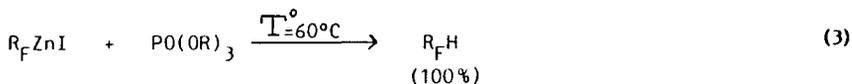
$R_F = C_4F_9, C_6F_{13}$
R=méthyl, butyl.

Mécanismes réactionnels envisagés

La consommation stoechiométrique du zinc au cours des réactions 1 et 2 nous permet d'envisager la formation d'un intermédiaire organométallique de type $R_F ZnI$.

D'autre part, les différents milieux étudiés ici renferment environ 2% molaire d'eau. Or, nous n'observons pas la formation de perfluorohydroalcano $R_F H$, produit qui résulterait d'une hydrolyse du perfluoroorganozincique intermédiaire $R_F ZnI$. Aussi, nous pouvons penser que la réaction s'effectue suivant un processus organométallique particulier où le perfluoroorganozincique intermédiaire est adsorbé à la surface du métal, comme c'est le cas dans les solvants dissociants DMSO, DMF(1), et carbonates d'alcoyles (3); dans ces circonstances, cet organométallique est en effet très peu sensible à la teneur en eau du solvant.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons donc, dans un premier temps, effectué la réaction suivante en l'absence de couple métallique :

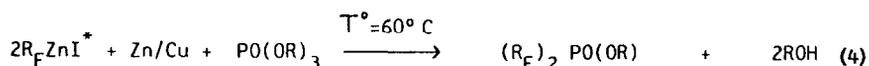


Remarque :

Rappelons que les phosphinates et les phosphonates sont bien connus pour leur propriété complexante des métaux.

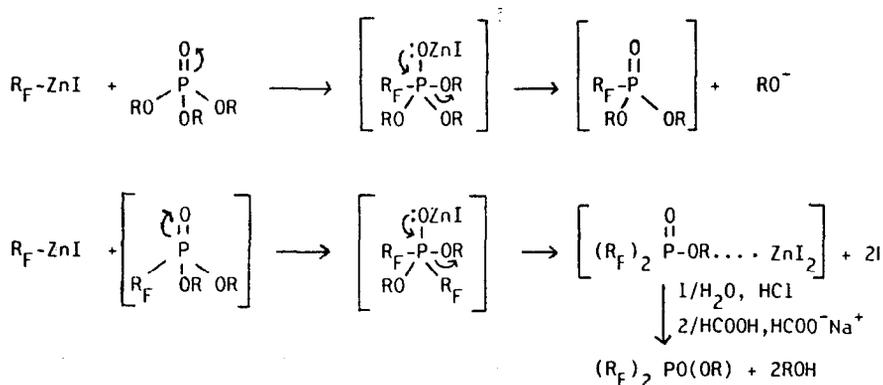
Cette réaction conduit à la formation exclusive du perfluoro-hydroalcane $R_F\text{-H}$.

Dans un deuxième temps, nous avons ajouté au couple métallique zinc-cuivre dispersé dans un solvant phosphate d'alcyle, une quantité stoechiométrique de $R_F\text{ZnI}$ (préparé au préalable dans le dioxanne). Nous avons alors observé à une température de 60°C , la formation de bis-perfluoroalcyl phosphinate d'alcyle.



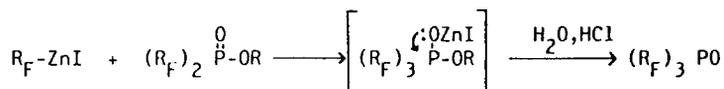
Ces réactions montrent donc que la présence de couple métallique zinc-cuivre est absolument nécessaire, pour que l'organozincique formé $R_F\text{ZnI}$ soit réactif sur l'atome de phosphore du solvant phosphate d'alcyle utilisé. Ces résultats sont en accord avec l'hypothèse de l'adsorption de cet organométallique $R_F\text{ZnI}$ à la surface du métal.

La formation des phosphinates d'alcyles $(R_F)_2\text{PO}(\text{OR})$ (réaction 1) et des oxydes de phosphines $(R_F)_3\text{PO}$ (réaction 2) résulte respectivement de deux et de trois réactions d'additions nucléophiles successives du perfluoroorganozincique $R_F\text{ZnI}$ sur l'atome de phosphore du solvant phosphate d'alcyle utilisé, suivies de réactions d'éliminations d'alcool correspondant suivant :



Réaction 1

* Le perfluoroiodoorganozincique $R_F\text{ZnI}$ a été préparé dans le dioxanne suivant la méthode décrite dans la littérature [3a].



Réaction 2

Remarque

Dans aucun cas, nous n'observons la formation du produit qui résulterait d'une mono-addition de R_F-ZnI sur le solvant phosphate d'alcoyle, c'est à dire la formation de phosphonate d'alcoyle, alors que le phosphate se trouve en large excès dans le milieu réactionnel (ce qui devrait orienter la réaction vers une monoaddition.) Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus en série hydrogénée avec les réactifs de Grignard, où leur réactivité vis-à-vis des phosphates d'alcoyles a été étudiée. Celle-ci a montré d'une part, la formation de la séquence : phosphate - phosphonate - phosphinate - oxyde de phosphine, établie suivant les conditions de température de la réaction, et d'autre part, l'absence totale de formation de phosphonate dans toutes les réactions effectuées avec le phosphate de méthyle [6] (en effet, seuls les phosphinates et les oxydes de phosphine ont été obtenus).

Nous avons pu assurer une très bonne reproductibilité de ces réactions en ajoutant aux conditions initiales des traces de chloroformiate d'éthyle, sans que l'on connaisse le rôle exact de ce composé. Dans les réactions des perfluoroiodo-alcanes R_F-I en présence de couple métallique zinc-cuivre, il induit la formation et la réactivité des perfluoroorganozinciques R_F-ZnI [1, 3].

Stabilité des produits formés

Stabilité des phosphinates : $(R_F)_2 PO(OR)$

(à l'état complexé)

A l'état complexé, les phosphinates sont peu stables. En effet, sous l'action de la chaleur, par traitement en milieu acide ou basique, ou tout simplement au cours du temps, ils se dégradent en perfluorohydroalcanes $(R_F-H)^*$. Ils ne peuvent donc être purifiés par distillation.

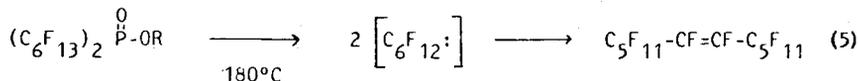
(à l'état décomplexé)

Lorsqu'ils se présentent à l'état décomplexé, les phosphinates $(R_F)_2 PO(OR)$ sont stables. Ils peuvent être aisément purifiés par distillation.

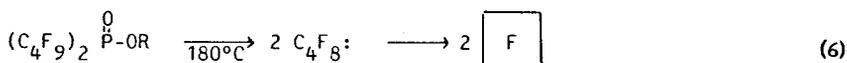
* Formation d'une entité R_F^- protonée par l'eau contenue dans le solvant, ou par le solvant lui-même pour les réactions effectuées dans le phosphate de méthyle.

Toutefois, par pyrolyse (180°C) les phosphinates d'alcoyles conduisent à la formation de produits perfluorés différents suivant la longueur de la chaîne perfluorée:

. lorsque la chaîne perfluorée est constituée de 6 atomes de carbone (C_6F_{13}), les bis-perfluorohexyl phosphinates d'alcoyle conduisent à la formation d'oléfines internes perfluorées suivant :



. lorsque la chaîne perfluorée est constituée de 4 atomes de carbone, les bis-perfluorobutyl phosphinates d'alcoyle conduisent à la formation de perfluorocyclobutane suivant :



L'obtention des différents produits ne peuvent s'expliquer que par la formation d'intermédiaires carbéniques de type C_nF_{2n} : qui, dans le cas d'une chaîne en C_6F_{13} se dupliquent, et dans le cas d'une chaîne en C_4F_9 adoptent une structure cyclique préférentielle

Stabilité des oxydes de phosphine : $(R_F)_3 PO$

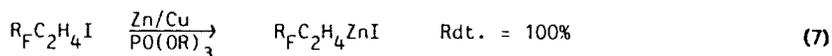
A la différence des phosphinates, les oxydes de phosphine ne sont pas obtenus sous forme de complexe de zinc.

Ils sont très stables, jusqu'à des températures supérieures à 200°C.

B/REACTIVITE DES PERFLUOROALCOYL-2 IODO-1 ETHANES $R_F C_2 H_4 I$ EN PRESENCE DE COUPLE METALLIQUE ZINC-CUIVRE DANS LES PHOSPHATES D'ALCOYLES

Résultats

L'addition de perfluoroalcoyl-2 iodo-1 éthanes $R_F C_2 H_4 I$ ($R_F = C_4 F_9, C_6 F_{13}, C_8 F_{17}$) à un phosphate d'alcoyle $PO(OR)_3$ anhydre utilisé comme solvant, en présence de couple métallique zinc-cuivre, conduit à une température de 80°C, à la formation dans le milieu réactionnel d'un composé organométallique de type $R_F C_2 H_4 ZnI$.



Mécanisme réactionnel

La consommation stoechiométrique du zinc observée au cours de la réaction et l'influence de la teneur en eau du solvant phosphate utilisé, nous permettent de penser que l'organozincique $R_F C_2 H_4 ZnI$ se présente à l'état solvate dans le milieu réactionnel et non à l'état adsorbé à la surface du métal comme c'est le cas des perfluoroorganozinciques $R_F ZnI$ obtenus précédemment dans ces mêmes phosphates d'alcyle.

Stabilité et réactivité de l'organozincique $R_F C_2 H_4 ZnI$ à l'état solvate dans un phosphate d'alcyle

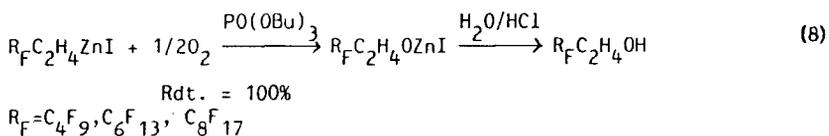
Stabilité vis-à-vis de l'eau

En présence d'eau* dans le milieu réactionnel, nous observons la formation du produit d'hydrolyse de cet organométallique: le perfluoroalcoyl éthane $R_F C_2 H_5$. Celui-ci présente donc un comportement analogue à celui des organozinciques perhydrogénés, contrairement à ceux obtenus précédemment (paragraphe A). Dans ce cas, il est donc nécessaire d'utiliser un solvant anhydre, pour inhiber la réaction d'hydrolyse de cet organozincique. Dans ces conditions, l'organozincique $R_F C_2 H_4 ZnI$ reste stable dans le milieu réactionnel à l'état solvate dans le phosphate de butyle. Par contre, dans le solvant phosphate d'éthyle et plus encore dans le phosphate de méthyle, nous observons la formation de perfluoroalcoyl éthane $R_F C_2 H_5$ même lorsque ceux-ci contiennent une quantité d'eau inférieure à 0,2% molaire. La formation de ce produit paraît liée à une réaction de l'organométallique $R_F C_2 H_4 ZnI$ sur le solvant.

Stabilité vis-à-vis de l'oxygène

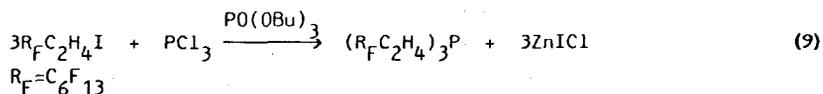
L'organozincique $R_F C_2 H_4 ZnI$, à l'état solvate dans le phosphate de butyle réagit vis-à-vis de l'oxygène. En effet, il subit une réaction d'oxydation et conduit, après une réaction d'hydrolyse à la formation quantitative de perfluoroalcoyl éthanol $R_F C_2 H_4 OH$ [7], suivant :

* Lorsque la quantité d'eau dans le milieu réactionnel est inférieure à 0,2% molaire, nous n'observons pas la formation du produit d'hydrolyse.



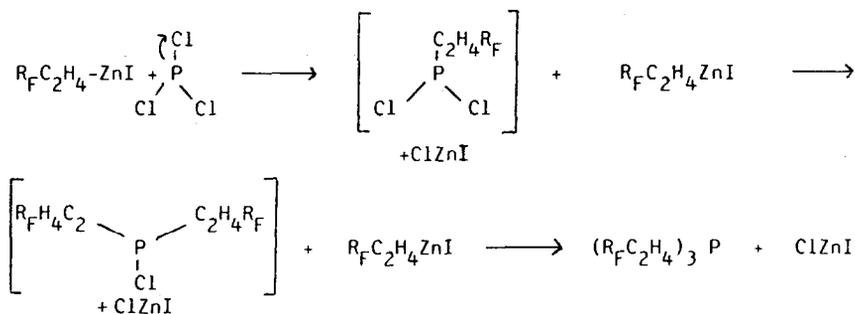
Réactivité vis-à-vis du trichlorure de phosphore

L'organozincique $R_F-C_2H_4ZnI$ à l'état solvaté dans le phosphate de butyle réagit vis-à-vis du trichlorure de phosphore : l'addition de l'organozincique $R_F-C_2H_4ZnI$ ($R_F = C_6F_{13}$) à une quantité stoechiométrique de trichlorure de phosphore conduit, à la température ambiante, à la formation de phosphine fluorée de type $(R_F-C_2H_4)_3P$ avec un rendement de 70% et à la formation de perfluoroalcoyl-2 iodo-1 éthane $R_F-C_2H_4I$ avec un rendement de 30% :



Mécanisme réactionnel proposé

La formation de phosphine $(R_F-C_2H_4)_3P$ résulte de l'addition nucléophile de trois molécules d'organozincique $R_F-C_2H_4ZnI$ sur l'atome de phosphore du trichlorure de phosphore, suivie de réactions d'éliminations d'ions chlorures Cl^- .



Remarque :

Seul le produit résultant d'une triaddition est obtenu à l'exclusion du produit de monoaddition. Quant au produit de diaddition $(R_F-C_2H_4)_2PCl$ il n'est seulement présent dans le milieu réactionnel qu'à l'état de traces. Il est à noter que nous observons les mêmes résultats lorsque le trichlorure de phosphore se trouve en excès dans le milieu réactionnel.

Stabilité vis-à-vis de divers substrats, tels le sulfolane, ou la pyridine, ou l'orthoformiate de méthyle, ou CO₂ solide

Résultats L'addition de l'organozincique R_FC₂H₄ZnI (avec R_F=C₆F₁₃) à l'état solvaté dans le phosphate de butyle à une quantité stoechiométrique de sulfolane ou de pyridine, ou d'orthoformiate de méthyle, ou de CO₂ solide, conduit dans chaque cas à la formation de deux mêmes produits : formation de bis-perfluorohexyl-2 éthyl-1 phosphinate de butyle : (C₆F₁₃C₂H₄)₂ $\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{P}}}$ -OBu et de perfluorohexyl-2 iodo-1 éthane C₆F₁₃C₂H₄I.

Les proportions relatives de ces deux produits varient suivant le substrat utilisé. Dans le tableau ci-dessous, nous donnons les rendements en phosphinate et iodure polyfluoré en fonction de la nature de l'additif dans le milieu réactionnel.

TABLEAU 1

Rendements en phosphinates (C₆F₁₃C₂H₄)₂ $\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{P}}}$ -OBu et C₆F₁₃C₂H₄I.

substrats utilisés \ produits obtenus	(C ₆ F ₁₃ C ₂ H ₄) ₂ $\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{P}}}$ -OBu	C ₆ F ₁₃ C ₂ H ₄ I
CO ₂ solide	70%	30%
HC(OMe) ₃	55%	45%
sulfolane	50%	50%
pyridine	45%	55%
époxypropane	50%	50%

Mécanisme réactionnel proposé

- la formation de phosphinate (C₆F₁₃C₂H₄)₂ $\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{P}}}$ -OBu résulte de deux additions nucléophiles successives de l'organozincique R_FC₂H₄ZnI sur l'atome de phosphore du solvant phosphate de butyle suivies de réactions d'élimination de BuO⁻ (mécanisme comparable à celui décrit avec le trichlorure de phosphore). Après hydrolyse, nous obtenons le phosphinate et une quantité équivalente de butanol.

Les différents substrats additionnés dans le milieu réactionnel induisent donc l'addition de l'organométallique $R_F C_2 H_4 ZnI$ sur le solvant phosphate de butyle.

- quant à la formation du produit initial $R_F C_2 H_4 I$ observée dans tous les cas, (ainsi que dans la réaction avec le trichlorure de phosphore) celle-ci est probablement due à la substitution des groupements (ZnI) par le nucléophile I^- se trouvant dans le milieu réactionnel.

Remarque :

Nous noterons que les phosphinates polyfluorés $(R_F C_2 H_4)_2 PO(OBu)$ ne sont jamais obtenus sous forme de complexe de zinc, à la différence de ceux obtenus dans le paragraphe A où la chaîne R_F est directement liée à l'atome de phosphore, et que là encore nous n'observons pas la formation de phosphonate alors que le phosphate de butyle se trouve en large excès dans le milieu réactionnel.

En conclusion, cette étude nous a permis de montrer la différence de comportement des $R_F I$ et des $R_F C_2 H_4 I$ en présence de couple métallique zinc-cuivre dans les solvants phosphates d'alcoyles :

- les organozinciques perfluorés $R_F ZnI$ se présentent à l'état adsorbé à la surface du métal ; les réactions s'effectuent alors en milieu hétérogène.

- les organozinciques polyfluorés $R_F C_2 H_4 ZnI$ se présentent à l'état solvaté dans le milieu réactionnel ; les réactions s'effectuent alors en milieu homogène.

Les différentes réactions présentées constituent des méthodes d'accès intéressantes, à des molécules phosphorées hautement fluorées : phosphinates, oxydes de phosphine, phosphines.

PARTIE EXPERIMENTALE

Identification des produits

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés sur un appareil VARIAN T60 (travaillant à 56,4 MHz (^{19}F) et 60 MHz (1H)) ainsi que sur un appareil VARIAN EM 390 (travaillant à 84,7 MHz (^{19}F) et 90 MHz (1H)). Les spectres de résonance magnétique du phosphore ont été enregistrés sur un appareil BRUCKER FT WP 80 du Laboratoire de résonance magnétique nucléaire de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc.

Les déplacements chimiques dans le cas de la RMN du (^{19}F) sont comptés positivement à partir de CCl_3F à champ croissant. Les déplacements chimiques dans le cas de la RMN du (^1H) sont comptés positivement à partir du $\text{Si}(\text{Me})_4$, et ceux de la RMN du (^{31}P) à partir de PO_4H_3 . Ils sont exprimés en ppm.

Les spectres de masse ont été obtenus au moyen d'un appareil JEOL JMS D100. Les fragmentations sont données par ordre d'intensité décroissante.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un spectromètre PERKIN ELMER 257.

Les analyses centésimales ont été effectuées par le Service Central de microanalyse du Centre National de la Recherche Scientifique.

Les points de fusion ont été mesurés sur un appareil TOTTOLI. Ils ne sont pas corrigés.

Les produits fluorés de départ sont fournis par la Société des produits chimiques Ugine Kulhmann (nouvellement ATOCHEM).

Solvants et couple métallique

2a/ Solvants

Les phosphates d'alcoyles utilisés dans le paragraphe A (réactions avec les R_fI) ne nécessitent pas de purification particulière.

Par contre, le phosphate de butyle utilisé dans le paragraphe B (réactions avec les $\text{R}_f\text{C}_2\text{H}_4\text{I}$), doit être déshydraté jusqu'à une teneur en eau inférieure à 0,25% molaire, par séjour prolongé sur tamis moléculaire (3 Å) ou résines desséchantes (dowex dessicant). Les teneurs en eau des solvants ont été déterminées par la méthode de Karl-Fisher.

Préparation du couple métallique zinc-cuivre

200 mg d'acétate de cuivre (10^{-3} mole) sont dissous dans 10 cm^3 d'acide acétique bouillant ; 6,5 g (10^{-1} mole) de zinc en poudre sont alors ajoutés par petites fractions ; le mélange étant agité vigoureusement. La réaction de réduction du cuivre est rapide et exothermique. Après refroidissement, le couple est lavé à l'acide acétique, plusieurs fois. Le couple métallique est obtenu par décantation. L'acide acétique est évaporé sous pression réduite. Le couple est alors utilisé, ainsi fraîchement préparé, en dispersion dans 30 cm^3 de solvant phosphate d'alcoyle.

Réactions des perfluoroiodoalcanes $R_F I$

Synthèse des bis-perfluoroalcoyl phosphinates d'alcoyles

0,05 mole de $R_F I$ (soit 17,3 g pour $R_F = C_4F_9$, 22,3 g pour $R_F = C_6F_{13}$), est additionnée goutte à goutte à 3,25 g (0,05 mole) de couple métallique zinc-cuivre dispersé dans 30 cm³ de solvant phosphate d'alcoyle.

Le mélange réactionnel est porté à une température de +60°C, et maintenu à cette température au moyen d'un bain d'huile, pour les réactions effectuées dans le phosphate de méthyle.

+80°C pour les réactions effectuées dans le phosphate d'éthyle et de butyle.

Le mélange réactionnel est vigoureusement agité. L'addition terminée, l'agitation est maintenue durant une heure.

Le mélange réactionnel est ensuite hydrolysé par une solution d'acide chlorhydrique à 20%, puis lavé plusieurs fois, avec une solution tampon (tampon acide formique - formiate de sodium préparé au préalable par addition de 4,6 g d'acide formique dissous dans 500 ml d'eau à 2 g d'hydroxyde de sodium dissous également dans 500 ml d'eau).

La décomplexation du zinc est suivie par test colorimétrique à la diphenyl thiocarbazon (dithizone)

Après décomplexation, la partie organique est extraite à l'éther et distillée sous pression réduite. Le phosphinate est alors obtenu avec un rendement de 70%.

Identification des phosphinates $(R_F)_2 PO(OR)$

Les phosphinates sont identifiés par leurs spectres de résonance magnétique nucléaire du (¹⁹F), du (¹H) et du (³¹P), ainsi que par leurs spectres de masse.

$(C_6F_{13})_2 PO(OMe)$: $E_{b20} = 90^\circ C$. RMN : (¹⁹F) : CF_3 : $\delta = 81,5$ ppm (triplet) ; CF_2-P : massif complexe centré à $\delta = 113$ ppm. (¹H) : CH_3 : doublet détriplé centré à $\delta = 3,83$ ppm, J_{H-P} : 12 Hz, J_{H-F} : 30 Hz. (³¹P) : $\delta = +0,95$ ppm. Masse : 7eV. M⁺ : 716. 581 | $C_6F_{13}P(OMe)(CF_2)_4$ |, 700 | $(C_6F_{13})_2P(OMe)$ |, 531 | $C_6F_{13}-P(OMe)(CF_2)_3$ |, 681 | $C_6F_{13}-P(OMe)C_6F_{12}$ |, 631 | $C_6F_{13}-P(OMe)(CF_2)_5$ |, 381 | $C_6F_{13}-P(OMe)$ |, 331 | $C_6F_{12}-P$ |. Coupures caractéristiques d'une chaîne perfluorée en C_6F_{13} . IR : $\hat{\nu}_{C-F}$ et $\hat{\nu}_{P=O}$: 1050-1250 cm⁻¹.

$(C_6F_{13})_2PO(OEt)$: $Eb_{20} = 100^\circ C$. RMN : (^{19}F) : CF_3 : $\delta = 81,7$ ppm (triplet) ; CF_2-P : massif complexe centré à $\delta = 118,7$ ppm. (1H) : CH_3 : $\delta = 1,5$ ppm (triplet) CH_2 : $\delta = 4,1$ ppm (quadruplet). (^{31}P) : P : $\delta = -1,02$ ppm.
Masse : 7 eV. M^+ : 733 . 595 $|C_6F_{13}P(OEt)(CF_2)_4|$, 714 $|C_6F_{13})_2P(OEt)|$, 545 $|C_6F_{13}-P-(OEt)(CF_2)_3|$, 645 $|C_6F_{13}-P(OEt)(CF_2)_5|$, 395 $|C_6F_{13}-P(OEt)|$, 331 $|C_6F_{12}-P|$. Coupures caractéristiques d'une chaîne perfluorée en C_6F_{13} . IR : $\hat{\nu}_{C-F}$ et $\hat{\nu}_{P=O}$: 1050-1250 cm^{-1} .

$(C_6F_{13})_2PO(OBu)$: $Eb_{20} = 115^\circ C$. RMN : (^{19}F) : CF_3 : $\delta = 81,9$ ppm (triplet) ; CF_2-P : massif complexe centré à $\delta = 123,6$ ppm. (1H) : CH_3 : $\delta = 1,2$ ppm (triplet) $CH_2C_2H_5$: massif centré à $\delta = 1,8$ ppm ; $CH_2C_3H_7$: $\delta = 4,2$ ppm (quadruplet). (^{31}P) : P : $\delta = -1,2$ ppm. Masse : 7 eV. M^+ : 758.
 673 $|C_6F_{13}-P(OBu)(CF_2)_5|$, 742 $|C_6F_{13})_2P(OBu)|$, 573 $|C_6F_{13}-P(OBu)(CF_2)_3|$, 623 $|C_6F_{13}-P(OBu)(CF_2)_4|$, 423 $|C_6F_{13}-P(OBu)|$, 350 $|C_6F_{13}-P|$. Coupures caractéristiques d'une chaîne perfluorée en C_6F_{13} . IR : $\hat{\nu}_{C-F}$ et $\hat{\nu}_{P=O}$: 1050-1250 cm^{-1} .

$(C_4F_9)_2PO(OMe)$: $Eb_{20} = 70^\circ C$. RMN : (^{19}F) : CF_3 : $\delta = 80,9$ ppm (triplet) ; CF_2-P : massif complexe centré à $\delta = 122,9$ ppm. (1H) : CH_3 : doublet détriplet centré à $\delta = 4,25$ ppm ; J_{H-P} : 12 Hz ; J_{H-F} : 30 Hz. (^{31}P) : P : $\delta = +4,15$ ppm. Masse : 7eV. M^+ : 516. 381 $|C_4F_9-P(OMe)(CF_2)_2|$, 500 $|C_4F_9)_2P(OMe)|$, 461 $|C_4F_9-P(OMe)(CF_2)_4|$, 431 $|C_4F_9-P(OMe)(CF_2)_3|$, 281 $|C_4F_9-P(OMe)|$, 250 $|C_4F_9-P|$, 231 $|C_4F_8-P|$. Coupures caractéristiques d'une chaîne perfluorée en C_4F_9 . IR : $\hat{\nu}_{C-F}$ et $\hat{\nu}_{P=O}$: 1050-1250 cm^{-1} .

$(C_4F_9)_2PO(OEt)$: $Eb_{20} = 85^\circ C$. RMN : (^{19}F) : CF_3 : $\delta = 81$ ppm (triplet) ; CF_2-P : massif complexe centré à $\delta = 124,2$ ppm. (1H) : CH_3 : $\delta = 1,5$ ppm (triplet) ; CH_2 : $\delta = 4,1$ ppm (quadruplet). (^{31}P) : P : $\delta = -4,3$ ppm.
Masse : 7eV. M^+ : 530. 445 $|C_4F_9-P(OEt)(CF_2)_3|$, 514 $|C_4F_9)_2P(OEt)|$, 395 $|C_4F_9-P(OEt)(CF_2)_2|$, 295 $|C_4F_9-P(OEt)|$, 266 $|C_4F_9PO|$, 231 $|C_4F_8-P|$. Coupures caractéristiques d'une chaîne en C_4F_9 . IR : $\hat{\nu}_{C-F}$ et $\hat{\nu}_{P=O}$: 1050-1250 cm^{-1} .

$(C_4F_9)_2PO(OBu)$: $Eb_{20} = 95^\circ C$. RMN : (^{19}F) : CF_3 : $\delta = 81,3$ ppm (triplet); CF_2-P : massif complexe centré à $\delta = 125,3$ ppm. (1H) : CH_3 : $\delta = 1,2$ ppm (triplet); $CH_2-C_2H_5$: massif centré à $\delta = 1,8$ ppm. $CH_2-C_3H_7$: $\delta = 4,2$ ppm (quadruplet). (^{31}P) : P : $\delta = -4,6$ ppm. Masse : 7 eV. M^+ : 558. 473 | $C_4F_9-P(OBu)(CF_2)_3$ | 542 | $(C_4F_9)_2P(OBu)$ |, 423 | $C_4F_9-P(OBu)(CF_2)_2$ |, 323 | $C_4F_9-P(OBu)$ |, 266 | C_4F_9PO |, 250 | C_4F_9-P |. Coupures caractéristiques d'une chaîne en C_4F_9 . IR : ν_{C-F} et $\nu_{P=O}$: 1050-1250 cm^{-1} .

Synthèse de l'oxyde de phosphine $(R_F)_3PO$

Le processus réactionnel est le même que celui décrit précédemment, cependant notons que la réaction est alors effectuée à une température de $90^\circ C$ et qu'il n'est pas nécessaire de laver le produit avec une solution tamponnée.

$(C_6F_{13})_3PO$: $Eb_{20} = 100^\circ C$. RMN : (^{19}F) : CF_3 : $\delta = 81,5$ ppm (triplet); CF_2-P : massif centré à $\delta = 120,3$ ppm. (^{31}P) : P : $\delta = -0,46$ ppm. Masse : 7 eV. M^+ : 1004. Les fragmentations en spectrométrie de masse sont données par ordre d'intensité décroissante : 593 | $C_6F_{12}P(CF_2)_5-C$ |, 643 | $(C_6F_{12})_2 P-C$ |, 581 | $C_6F_{12}-P-(CF_2)_5$ |, 331 | $C_6F_{12}-P$ |, 631 | $(C_6F_{12})_2 P$ |, 743 | $(C_6F_{12})_2 P-(CF_2)_2-C$ |, 381 | $C_6F_{12}-P-CF_2$ |, 431 | $C_6F_{12}-P-(CF_2)_2$ |, 731 | $(C_6F_{12})_2 P-(CF_2)_2$ |, 931 | $(C_6F_{12})_3 -P$ |. Coupures caractéristiques d'une chaîne perfluorée en C_6F_{13} . Dosages : Calculés : C(21,54%); F(73,78%); Trouvés : C(21,79%); F(73,15%).

$(C_4F_9)_3PO$: $Eb_{20} = 80^\circ C$. RMN : (^{19}F) : CF_3 : $\delta = 82$ ppm (triplet); CF_2-P : massif centré à $\delta = 116$ ppm. (^{31}P) : P : $\delta = -0,46$ ppm. Masse : 7 eV. M^+ : 704. Les fragmentations en spectrométrie de masse sont données par ordre d'intensité décroissante: 443 | $(C_4F_9)_2 P-C$ |, 543 | $(C_4F_8)_2 P-(CF_2)_2-C$ |, 531 | $C_4F_8)_2 P-(CF_2)_2$ |, 431 | $(C_4F_8)_2 P$ |, 281 | $(C_4F_8) P-CF_2$ |, 231 | $(C_4F_8)-P$ |, 631 | $(C_4F_8)_3 P$ |. Coupures caractéristiques d'une chaîne perfluorée en C_4F_9 .

Pyrolyse des phosphinates

Par pyrolyse à une température de $180^\circ C$, les phosphinates $(R_F)_2 P-OR$ conduisent à la formation d'oléfine symétrique (pour $R_F = C_6F_{13}$) et de perfluorocyclobutane (pour $R_F = C_4F_9$).

$C_5F_{11}-CF=CF-C_5F_{11}$: Teb. = 105°C/760 mm Hg. RMN : (^{19}F): CF_3 : δ = 82,5 ppm (triplet), CF : δ = 154,7 ppm (singulet), $2CF_2$: δ = 123,5 ppm (quadruplet) système A_2B_2 , CF_2-CF : δ = 119,2 ppm (singulet), CF_2-CF_3 : δ = 127,4 ppm (singulet). Masses : 7 eV. M^+ : 600. Les fragmentations en spectrométrie de masse sont données par ordre d'intensité décroissante: 381 |M-CF₃-(CF₂)₃|, 331 |M-(CF₃-(CF₂)₄)|, 581 |M-F|, 431 |M-(CF₃-(CF₂)₂)|, 281 |C₅F₁₀-CF|, 531 |M-(CF₃)|, 481 |M-(CF₃CF₂)|. IR : (cellules NaCl, produit pur) ν_{C-F} : 1200 à 1080 cm^{-1} , $\nu_{C=C}$: 1650 cm^{-1} .

Perfluorocyclobutane : Teb. = -5°C/760 mm Hg. RMN : (^{19}F): δ = 128,1 ppm. Masses : 7 eV. M^+ : 200. Les fragmentations peuvent être attribuées aux ions suivants : 181 |M-(F)|, 169 |M-(CF)|, 124 |M-(4F)|, 112 |M-(CF₂)-2F|, 100 |M-(CF₂)₂|, 81 |M-(CF₂)₂-F|.

Réactivité de l'organozincique R_FZnI (préparé dans le dioxanne) avec le phosphate de méthyle

0,05 mole de $C_6F_{13}ZnI$ (soit 25,5 g) est préparée dans le dioxanne suivant la méthode décrite dans la littérature [2] ; le dioxanne est évaporé sous pression réduite. L'organozincique est utilisé dispersé dans 30 cm^3 de phosphate de méthyle. Le mélange réactionnel porté à une température de 80°C est agité pendant deux heures, puis hydrolysé avec une solution HCl 20%. Le produit de la réaction est extrait à l'éther. Le perfluorohydroalcano $C_6F_{13}H$ est identifié par comparaison avec un échantillon authentique.

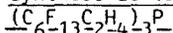
Réactions des perfluoroalcoyl-2 iodo-1 éthanes $R_F C_2 H_4 I$

Synthèse de l'organozincique $R_F C_2 H_4 ZnI$

0,05 mole de $R_F C_2 H_4 I$ (soit 18,7 g pour $R_F = C_4 F_9$, 23,7 g pour $R_F = C_6 F_{13}$, 28,7 g pour $R_F = C_8 F_{17}$) est additionnée goutte à goutte sur le couple métallique zinc-cuivre, dispersé dans 30 cm^3 de solvant phosphate d'alcoyle (contenant moins de 0,25% molaire d'eau). Le mélange réactionnel, porté à une température de 80°C, est vigoureusement agité. L'addition terminée, l'organométallique $R_F C_2 H_4 ZnI$ est obtenu à l'état solvaté dans le phosphate d'alcoyle. Il peut être ainsi conservé dans le phosphate de butyle dans un flacon bouché sans autre précaution particulière.

Synthèse de perfluoroalcoyl-éthanol $R_F C_2 H_4 OH$ [5] [7]

Synthèse de tri-perfluorohexyl-2 éthyl-1 phosphine

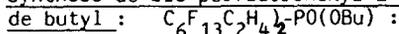


0,05 mole de $C_6 F_{13} C_2 H_4 ZnI$ solvaté dans 30 cm^3 de phosphate de butyle est additionné goutte à goutte à 0,05 mole de trichlorure de phosphore (soit 6,9 g) sous agitation, à température ambiante. L'addition terminée, le milieu réactionnel est distillé sous pression réduite ; la phosphine $(C_6 F_{13} C_2 H_4)_3 P$ est ainsi séparée du $C_6 F_{13} C_2 H_4 I$ formé dans le milieu.

$(C_6 F_{13} C_2 H_4)_3 P$: $T_{eb.} = 105^\circ C / 20 \text{ mm Hg}$ $T_F = 55^\circ C$. RMN: (1H): $CH_2 - CF_2$ massif centré à $\delta = 2,18$ ppm; $CH_2 - P$: massif centré à $\delta = 1,8$ ppm ($J_{H-P} = 12 \text{ Hz}$) (^{19}F) : CF_3 : $\delta = 82,5$ ppm (triplet); $CF_2 - CH_2$: $\delta = 115,8$ ppm (triplet détriplé). (^{31}P): P : $\delta = +26,4$ ppm. MASSE : 7 eV . M^+ : 1072. Les fragmentations en spectrométrie de masse sont données par ordre d'intensité décroissante :

405 | $C_6 F_{13} C_2 H_4 - P - CH_2 CH$ | , 385 | $C_6 F_{12} C_2 H_4 PCH_2 C$ | , 739 | $(C_6 F_{13} C_2 H_4)_2 P - CH_2$ |
 753 | $(C_6 F_{13} C_2 H_4)_2 P (CH_2)_2$ | , 327 | $C_6 F_{12} CH_2 CH$ | , 634 | $C_6 F_{13} C_2 H_4 - P (C_2 H_4)_2 C_2 H_4 (CF_2)_4$ |
 406 | $C_6 F_{13} C_2 H_4 - P - C_2 H_4$ | , 386 | $(C_6 F_{12} C_2 H_4) PCH_2 CH$ | , 706 | $(C_6 F_{12} C_2 H_4)_2 P$ | .

Synthèse de bis-perfluorohexyl-2 éthyl-1 phosphinate



Au milieu réactionnel renfermant 1/20 mole de $C_6 F_{13} C_2 H_4 ZnI$ solvaté dans 30 cm^3 de phosphate de butyle, il est ajouté une quantité stoechiométrique CO_2 solide (ou de pyridine, ou de sulfolane, ou d'orthofor-
 miate de méthyle), à température ambiante pour CO_2 solide, à une température de $80^\circ C$ pour les autres réactifs. L'addition terminée, le milieu réactionnel est alors hydrolysé par une solution HCl (20%). Après décantation, la partie organique est alors distillée. Le phosphinate est alors recueilli.

$(C_6 F_{13} C_2 H_4)_2 PO(OBu)$: $T_{eb.} = 135^\circ C / 760 \text{ mm Hg}$. RMN: (^{19}F) : CF_3 : $\delta = 82,5$ ppm (triplet); $CF_2 - CH_2$: $\delta = 114,5$ ppm (triplet détriplé). (1H): CH_3 : $\delta = 0,95$ ppm (triplet); $CH_2 - CH_2 - CH_3$: $\delta = 1,4$ ppm (massif); $O - CH_2$: $\delta = 4,15$ ppm (massif); $2(CF_2 - CH_2)$: $\delta = 2,35$ ppm (massif); $2(CH_2 - P)$: $\delta = 1,8$ ppm (massif) ($J_{HP} = 12 \text{ Hz}$). (^{31}P) : $\delta = 1,7$ ppm (triplet) $J_{H-P} = 12 \text{ Hz}$.

MASSE : 7 eV . M^+ : 814. Les fragmentations en spectrométrie de masse sont données par ordre d'intensité décroissante : 687 | $(C_6 F_{12} C_2 H_4)_2 P$ |
 738 | $(C_6 F_{13} C_2 H_4)_2 PO(O)$ | , 703 | $(C_6 F_{12} C_2 H_4)_2 PO$ | , 356 | $C_6 F_{12} C_2 H_4 - P$ | .

REMERCIEMENTS

Nous remercions par l'intermédiaire de MM. Mathais et Lantz, la Société Atochem pour l'aide qu'elle nous a apportée.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 a/H. Blancou, P. Moreau et A. Commeyras, *Tetrahedron*, 33 (1977) 2061.
b/H. Blancou, P. Moreau et A. Commeyras, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1976) 715.
c/H. Blancou et A. Commeyras, *J. Fluorine Chem.*, 20 (1982) 255.
d/H. Blancou et A. Commeyras, *J. Fluorine Chem.*, 20 (1982) 267.
- 2 S. Bénéfice, H. Blancou et A. Commeyras, *Tetrahedron*, 40 (1984) 9, 1541.
- 3 a/R.N. Haszeldine et E.G. Walaschewski, *J. Chem. Soc.* (1953) 3607.
b/ H.J. Emeleus et R.N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* (1949) 2948.
c/ W.T. Miller, J.E. Bergman et A.H. Fainberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 4159.
- 4 S. Bénéfice, H. Blancou et A. Commeyras, *J. Fluorine Chem.*, 23 (1983) 47.
- 5 H. Blancou, S. Bénéfice et A. Commeyras, *J. Fluorine Chem.*, 23 (1983) 57.
- 6 M.E. Peterson, Oklahoma State University, (1967), order N° 68 8477, *Chem. Abst.* (1968), 28, (12), 4947.
- 7 H. Blancou, S. Bénéfice et A. Commeyras, *Brevet Français* (1982), 82 02922.