

DOKTORI ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

FLUOROS ORGANOSZILÁNOK PD-KATALIZÁLT KERESZTKAPCSOLÁSI REAKCIÓI

Csapó Ágnes

Témavezető: *Dr. Rábai József, egyetemi tanár, D. Sc.*



ELTE TTK Kémia Doktori Iskola

Doktori iskola vezetője: *Dr. Inzelt György, egyetemi tanár, D. Sc.*

Szintetikus kémia, anyagtudomány, biomolekuláris kémia program

Doktori program vezetője: *Dr. Perczel András, egyetemi tanár, D. Sc.*

Budapest, 2012

1. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉSEK

A folyékony halmazállapotú perfluoralkánok (C_nF_{2n+2} , *szénfluoridok*; GB: *fluorocarbons*) egy sor különleges tulajdonságokkal rendelkeznek: egyidejűleg víz- és olajtaszítók, rendkívül apolárosak, molekuláik igen kevésbé polarizálhatóak, kémiaileg inerteek és nem mérgezők; emellett a legtöbb szénhidrogén alapú szerves oldószerrel közönséges hőmérsékleten kétfázisú rendszert képeznek.¹ Az alsó réteg az ún. *fluoros* fázis, míg a felső, kisebb sűrűségű a *szerves* fázis. Az előbbi kétfázisú rendszerek magasabb hőmérsékleten egy folyadékréteget alkotnak, komponenseik egymással korlátlanul elegyednek.²

A *hasonló hasonlót old* elv alapján egy hagyományos szerves vegyület oly módon alakítható át a perfluoralkánokban oldható ún. *fluorofil* változatává, hogy annak molekuláiba megfelelő számú és minőségű perfluoralkil-csoportot ($R_{fn} = n-C_nF_{2n+1}$, $n = 1, 4, 6, 8, 10, \text{ stb.}$) építünk be. Egy *fluoros* foszfán [$R_{f6}CH_2CH_2$]₃P] és -ftalocianin [CoPc(R_{f10})_x] az előbbi elvek figyelembevételével tervezett előállításával és alkalmazásával Horváth és Rábai 1994-ben bevezették a *fluoros kétfázisú katalízis* módszerét.²

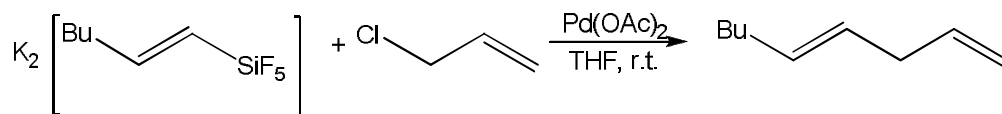
A *fluoros fázis* számos innovatív katalizátor és reagens visszanyerési és immobilizálási módszer alapját képezi, ezért a mai *fluoros* kutatók nemcsak a kémiai reakciókkal, hanem a termékek fázisszeparáláson alapuló lehetőségével már a tervezés szakaszában is foglalkoznak; ui. a reakciókomponensek egyedi tulajdonságai (pl. *fluorofil*) szabják meg az elválasztásukat.³

Ezért fontossá váltak az olyan kémiai reakciók, melyek segítségével irányított módon perfluoralkil-csoportok építhetők be a szerves molekulákba. Ennek megvalósítására enyhe körülmények mellett a keresztkapcsolási reakciók kínálnak hatékony megoldásokat.

Az átmenetifém-katalizált keresztkapcsolási reakciók rendkívüli teljesítőképességüknek és funkciós-csoport toleranciájuknak köszönhetően széles körben elterjedtek és nem meglepő, hogy fluoros változataik is hamar megjelentek. Munkám során perfluoralkil-lánc beépítésére alkalmas Pd(0)-katalizált keresztkapcsolási eljárások kidolgozásával és mechanizmus-vizsgálatával foglalkoztam. Mivel egy adott reakció mechanizmusának ismerete alapvető fontosságú annak optimálásához és további alkalmazásainak sikerességéhez, megvizsgáltam, hogy az általam alkalmazott kapcsolási reakciók milyen mechanizmus szerint játszódnak le.

Kesztkapcsolási reakciókban az organoszilánok eleinte jóval kisebb figyelmet kaptak, mint néhány más elemorganikus vegyület, mivel úgy gondolták, hogy a kevésbé poláros Si-C kötés túl stabil ilyen típusú reakciókhoz. Pedig a szilíciumorganikus vegyületek számos előnnyel rendelkeznek – nem toxikusak, stabilak, olcsók.

Először Kumada és munkatársai hajtottak végre sikeres kapcsolási reakciót egy szilícium-organikus vegyület, az 1-hexenil-pentafluorszilikát-dianion és allil-klorid között.⁴

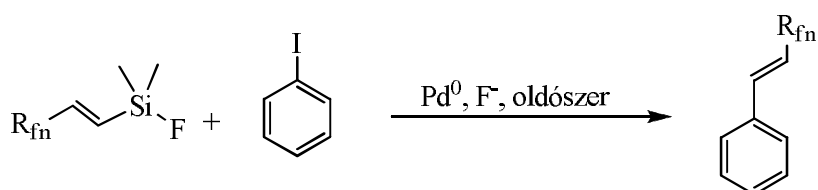


1. ábra Kumada-kapcsolás

Bár ez a reakció tudománytörténeti szempontból úttörő jelentőségű, a szilícium-reagens nehéz hozzáférhetősége miatt szintetikus szempontból kevésbé bizonyult hasznosnak.⁵

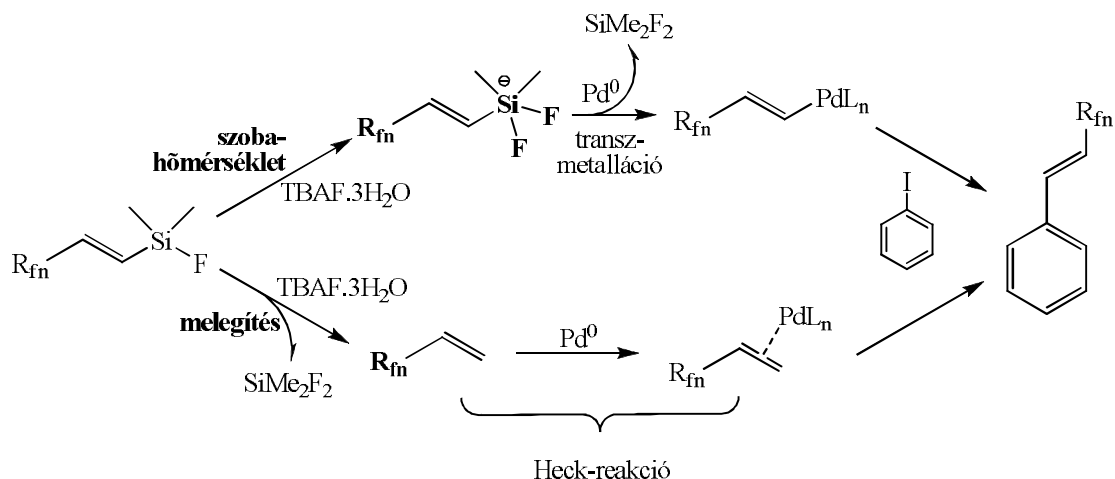
Hiyama és munkatársai végeztek először sikeres kapcsolási reakciót semleges organoszilánok felhasználásával, akik elsőként ismerték fel, hogy az önmagában stabilis Si-C kötés aktiválása könnyen kiváltható a belőlük *in situ* – azaz a reakcióelegyben – előállított szilikát-só révén.^{6,7,8} Az ehhez szükséges aktivátor általában valamilyen fluorid forrás. A reakció során a megfelelő szerves csoport egy transzmetallációs lépésben kerül át a szilikát-anionról a Pd-katalizátorra. A Hiyama-kapcsolásnak már ipari alkalmazásai is vannak. Eddig az irodalomban azonban nem ismeretesek eljárások fluoros organoszilánok Pd(0)-katalizált kapcsolási reakcióira.

Doktori munkám kezdetekor olyan, perfluoralkil-jodidokból előállítható fluoros szilánok előállítását tűztem ki célul, melyek keresztkapcsolási reakciók kiindulási anyagaiként használhatóak. Aril-halogenidekkel végrehajtott reakcióik segítségével fluoros sztirolok előállítására kívántunk új lehetőséget kínálni.



2. ábra Az előállítani kívánt fluoros szilán, és ennek tervezett kapcsolási reakciója

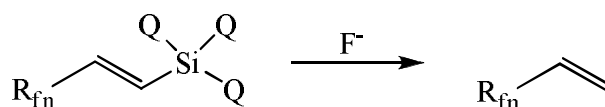
Az irodalmi előzmények tanulmányozása során figyeltünk fel a reakcióban az aktivátor szerepét betöltő kristályvizes tetrabutilammónium-fluorid (TBAF*3H₂O) másik felhasználási területére – a magasabb hőmérsékleten végzett Si-C kötéshasítási reakciókra. Felmerült bennünk az a gondolat, hogy magasabb hőmérsékleten a fenti kapcsolási reakció más, (nem transzmetallációs) mechanizmust követhet, mivel a TBAF*3H₂O kihasíthat egy olefint (perfluoralkil-etént) az organoszilánból, mely ezután egy Heck-típusú reakcióban reagálhat a jódbenzollal. Ez az R_{fn}CH=CHSiMe₂F fluorszilán esetében azt jelenti, hogy a két, eltérő mechanizmussal keletkező termék teljesen megegyezik (3. ábra).



3. ábra A feltételezett mechanizmus-utak

Célul tűztük ki, hogy kísérletileg igazoljuk a kétféle mechanizmus fellépését a különböző hőmérsékleteken vezetett perfluoralkil-alkenil-fluorszilánok és a rokon sziloxánok kapcsolási reakcióiban, és vizsgáljuk ezen eljárások alkalmazhatóságának korlátait.

Célunk volt továbbá a perfluoralkil-etének előállítására alkalmas protodeszililezési, azaz a fluorid-anion által kiváltott kötéshasítási reakció tanulmányozása (4. ábra), esetleges továbbfejlesztése, mivel ez a hasítási reakció az első lépése a magasabb hőmérsékleten lejátszódó tandem Heck-kapcsolási reakcióknak (3. ábra).



4. ábra Protodeszililezési reakciók vizsgálata

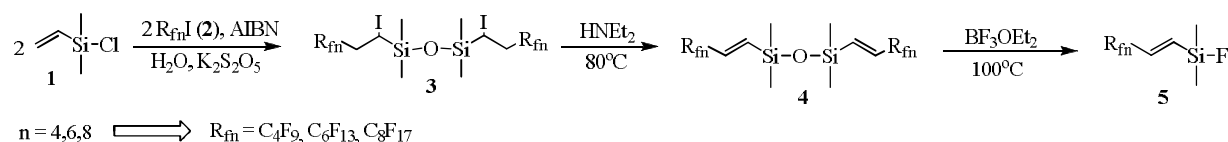
A fenti kapcsolási reakciók során mindkét mechanizmus esetén a szilil-csoport várhatóan egy, a reakcióelegyben oldódó homogén, de illékony társtermék képződéséhez vezet (3. ábra). Várhatóan az előbbi reakciók esetén a képződött Me_2SiF_2 elválasztása annak alacsony forráspontja miatt nem okoz problémát, más esetekben azonban – pl. ha alacsony forráspontú az előállítani kívánt termék – gondot okozhat.

Céljaink közt szerepelt ezért olyan heterogenizált perfluoralkil-etén ($\text{R}_{\text{fn}}\text{CH}=\text{CH}_2$) prekursor reagensek előállítása is tandem Heck-reakciókhoz, melyek alkalmazásakor nem keletkezik homogén, a reakcióelegyben oldódó, vagy a termékkel együtt desztilláló alkil-fluorszilán (Me_2SiF_2) vagy -disziloxán $[(\text{Me}_2\text{SiF})_2\text{O}]$ típusú társtermék.

2. SAJÁT EREDMÉNYEK

2.1. Fluoros alkenil-fluorszilánok előállítása

A célul kitűzött fluoros alkenil-fluorszilánokat (**5**) egy háromlépéses szintézissel állítottam elő. Kiindulási anyagaim olyan, a kereskedelmi forgalomban beszerezhető, viszonylag olcsó vegyületek voltak, mint a dimetilvinil-klórszilán (**1**) és a perfluoralkil-jodidok (**2**).



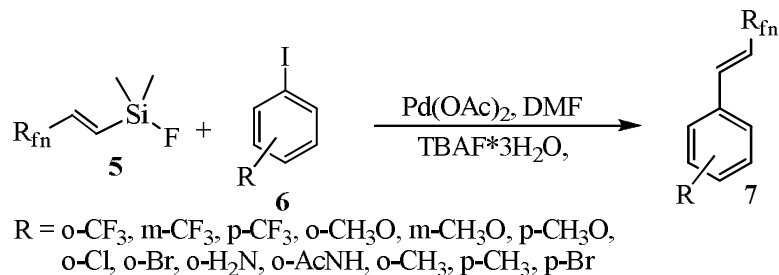
5. ábra Fluoros alkenil-fluorszilánok előállítása három lépésben

A szintézis-sor első lépése egy ún. egy-edény reakció, ahol a dimetilvinil-klórszilán (**1**) hidrolízisével párhuzamosan zajlik a perfluoralkil-jodidok (**2a,b,c**) vinil-csoportra történő gyökös addíciója, vizes közegben kálium-piroszulfít és AIBN jelenlétében. A keletkezett β -perfluoralkil- α -jódetilsziloxánokból (**3**) dietil-amin jelenlétében végbemenő dehidrohalogénezéssel állítottam elő a telítetlen kötést tartalmazó fluoros dialkenil-disziloxánokat (**4**). Az új Si-F kötés kialakításához a bórtrifluorid-éterát ($BF_3 \cdot OEt_2$) reagens bizonyult legmegfelelőbbnek.⁹ A legmagasabb termelés oldószermentes körülmények között érhető el.

2.2. Hiyama-kapcsolások szobahőmérsékleten

A szobahőmérsékletű reakciók során a Hiyama-féle transzmetallációs mechanizmust tételeztük fel. Ennek igazolására kísérleti bizonyítékokat gyűjtöttem (pontos molekulatömeg [HPLC-TOF]; vakpróba: kontroll kísérletek perfluoralkil-eténnel; protodeszililezési kísérletek), melyek eredményei alátámasztották ezt a feltételezést.

Ezután a 6. ábrán látható Hiyama-reakciókat vizsgáltam jódbenzol-származékokkal.



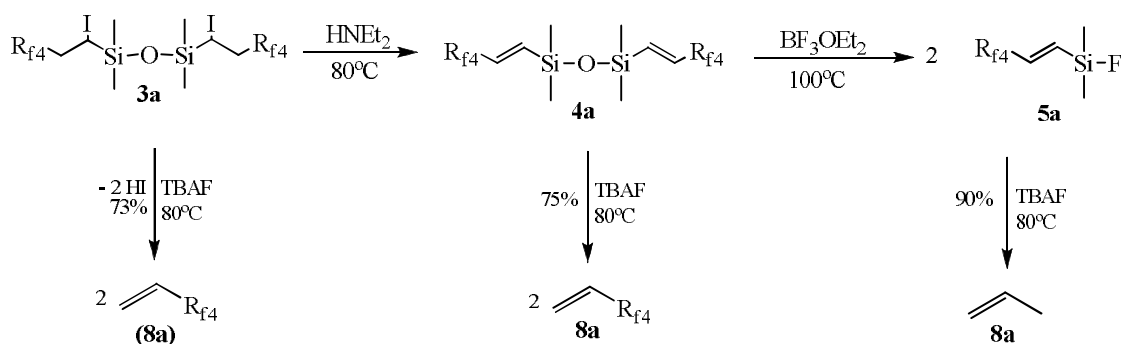
6. ábra Kapcsolási reakciók szobahőmérsékleten különböző aril-jodidokkal

A kapcsolási reakció kimenetele nem függött az alkalmazott szilán perfluoralkil-láncának hosszától ($n = 4, 6, 8$). Monoszubsztituált jódbenzol-származékok (**6**) reakcióinak vizsgálatával

megállapítottam továbbá, hogy a reakciót főként szterikus faktorok kontrollálják, hiszen a termelés nő az *o*, *m*, *p*, irányban függetlenül a szubsztituens elektronikus effektusától.

2.3. Protodeszililezési reakciók vizsgálata

Mivel felmerült a lehetősége, hogy az alkalmazott fluorid forrás magasabb hőmérsékleten hasítja a Si-C kötést (protodeszililezés), a korábban bemutatott organoszilánok és -sziloxánok (**3**, **4**, **5**) mindegyikével elvégeztem a hasítási kísérletet.



7. ábra Protodeszililezési kísérletek különböző organoszilánokkal

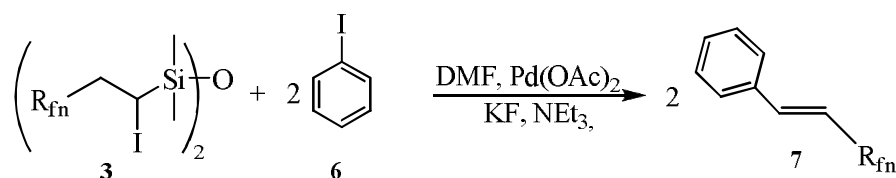
Az eredmények azt mutatták, hogy a protodeszililezési reakció nemcsak a Si-F kötést tartalmazó fluoros alkenil-fluorszilánoknál (**5**) megy végbe sikeresen, hanem a dialkenil-disziloxánoknál (**4**), illetve a β -perfluoroalkil- α -jódetil-disziloxánok (**3**) esetében is.

Az utóbbi protodeszililezési reakció nagyon hasonló ahhoz, amit Rábai, Szlávik és munkatársai már korábban megfigyeltek egy másik szilíciumorganikus vegyületcsalád esetében [(β -perfluoroalkil- α -jódetil)-trimetilszilán, $(\text{R}_{\text{fin}}\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{I})\text{SiMe}_3)$].¹⁰

Figyelembe véve, hogy $\text{TBAF}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -val mindhárom vizsgált szilánból előállítható a fluoros olefin, a leggazdaságosabb választás az, ha a β -perfluoroalkil- α -jódetil-disziloxánt (**3**) használjuk a további reakciókban, hiszen ez a szilán állítható elő a legegyszerűbben: egyetlen lépésben (ld 5. ábra). Bár a $\text{TBAF}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ széles körben alkalmazott reagens protodeszililezési reakcióknál, mégis megpróbáltunk alternatív reagenst keresni. Ennek oka az, hogy a kristályos $\text{TBAF}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ára viszonylag magas és a reagens higroszkópos, ezért nehezen tárolható, illetve pontos bemérése nehézkes. Azt tapasztaltuk, hogy a KF/NEt_3 reagens párral is végrehajthatók az előbbi protodeszililezési reakciók, ha sztöchiometrikus mennyiségű víz is jelen van a reakcióelegyben. Ennek az oka az, hogy itt a víz szolgáltatja a protont a szabad olefin (**8**) keletkezéséhez. Víz távollétében, azaz protonforrás hiányában ezért a KF/NEt_3 reagens pár mellett csak a kiindulási szilán és egyéb bomlástermékek jelenléte tapasztalható.

2.4. Virtuális Hiyama (tandem Heck)-kapcsolások magasabb hőmérsékleten

A magasabb hőmérsékletű kapcsolási reakciók vizsgálata során kísérleti módszerekkel igazoltam, hogy ott a reakció mechanizmusa nem a Hiyama által javasolt transzmetallációs utat követi, hanem valójában egy tandem Heck-reakció zajlik le, azaz $R_{fn}-CH=CH_2$ (**8**) olefin képződése előzi meg a kapcsolási reakciót. Állításomat számos kísérleti bizonyítékkal támasztottam alá (protodeszililezési reakciók, kontroll Heck-reakciók, bázis hatásának vizsgálata). Megállapítottam, hogy ez utóbbi reakció-út megvalósításához a β -perfluoralkil- α -jódetil-disziloxánok (**3**) is megfelelő reagensek, mivel a reakció első lépésében belőlük ugyanúgy a megfelelő terminális olefinnek képződnek TBAF*3H₂O hatására (7. ábra). Az intermedier olefinnek egy ezt követő Heck-reakció során szolgáltatják ugyanazon termékeket, mint a korábban bemutatott szobahőmérsékletű Hiyama-kapcsolások. Megfigyeltük, hogy a reakció kiváltásához TBAF*3H₂O helyett KF/NEt₃ is alkalmazható, mint fluorid forrás.



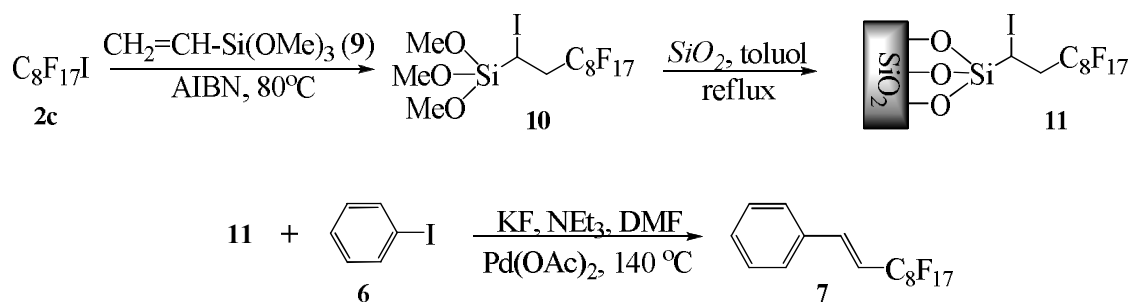
8. ábra Tandem Heck-reakciók magasabb hőmérsékleten

A kapcsolási reakciók minden esetben sikeresen végbementek, függetlenül a jódarén komponens szubsztituenseinek helyzetétől (*orto*: -OCH₃, -Cl, -CH₃, *meta*: -OCH₃, -CF₃, *para*: -OCH₃, -CH₃), elektronikus effektusától (elektronküldő: -OCH₃, -CH₃, elektronszívó: -Cl, -CF₃) és méretétől (kisebb -CH₃, nagyobb -CF₃). A reakciót tehát nem befolyásolják számottevően sem sztérikus, sem elektronikus faktorok.

Munkánkkal rávilágítottunk arra, hogy az alkenil-csoportok átvitele Hiyama kapcsolási reakció során többféle módon is végbemehet, és a javasolt két mechanizmus valószínűleg a hőmérséklettől függő arányban vesz részt a reakcióban. További kísérletekkel igazoltuk, hogy ez a kettősség nem csak a perfluoralkil-lánccal szubsztituált organoszilánokra jellemző, hanem a klasszikus, szénhidrogén-láncú alkenilszilánok esetében is fennáll.

2.5. Szilikagélen immobilizált perfluoralkil-etén prekursor reagens előállítása és alkalmazása tandem Heck-reakcióban

Előállítottam és sikeresen alkalmaztam az imént bemutatott tandem Heck-reakcióban egy szilikagélen immobilizált olefin-forrást (**11**), mely homogén szilíciumorganikus társtermék keletkezése nélkül *in situ* szolgáltatja a megfelelő perfluoralkil-etént ($R_{fn}-CH=CH_2$, **8**).

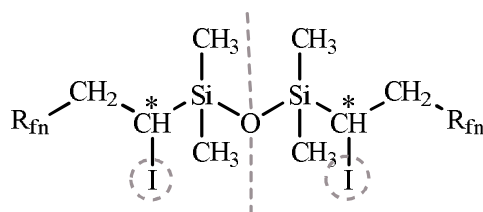


9. ábra Szilikagélen immobilizált reagens előállítása és tandem Heck-reakciója

Kifejlesztettünk tehát egy olyan heterogenizált reagenst, melyből sztöchiometrikus mennyiségű fluorid ionnal könnyedén felszabadítható a megfelelő terminális fluoros olefin (8), míg eközben nem jut más homogén társtermék a rendszerbe.

2.6. NMR eredmények

A munkám során előállított összes új vegyület szerkezetét ^1H -, ^{13}C - és ^{19}F -NMR spektroszkópia segítségével bizonyítottam. Eközben néhány olyan új molekulaszervezeti tulajdonságra derült fény, melyek NMR nélkül nem lettek volna meghatározhatóak. Alábbiakban szeretném bemutatni ezek közül a legérdekesebbet, melyre a **3** vegyület vizsgálatakor lettünk figyelmesek.



10. ábra A **3(a,b,c)** vegyületek szerkezete

A β -perfluoroalkil- α -jódetilsziloxánok (**3**) 250 MHz-es NMR készüléken mért spektruma váratlan sajátosságokat mutatott azon spektrumokhoz képest, melyeket az ilyen típusú vegyületekről korábban közöltek a szakirodalomban.¹¹ Az észlelt eltérések nem voltak megmagyarázhatóak a kiralitáscentrumok és a tükörszimmetria figyelembevételével sem.

Az eltérések értelmezése érdekében a **3a** ($n = 4$) vegyületről 700 MHz-es készüléken is vettünk fel spektrumokat (^1H , ^{13}C), valamint ^1H - ^{13}C HSQC mérést is végeztünk. A felhasadási mintázatok azt mutatták, hogy a fenti disziloxán-molekula nem szimmetrikus, amit együttesen a jódatomok szterikus effektusa, az C_α szénatomokon megjelenő kiralitás-centrumok konfigurációja (S/S ; S/R ; $/RR$) és a két perfluoroalkil-lánc eltérő helicitása (P/M) okozhatnak.

2.7. Az értekezés alapját képző publikációk:

1. Á. Csapó, A. Bodor, J. Rábai: HIYAMA COUPLING REACTION OF FLUOROUS ALKENYL-FLUOROSILANES: SCOPE AND MECHANISTIC CONSIDERATIONS, *J. Fluorine Chem.* 137 (2012) 85-92.

2. Á. Csapó, J. Rábai: SILOXANE BASED SYNTHESSES OF FLUOROUS ETHENES AND THEIR TANDEM HECK REACTIONS WITH ARYL IODIDES, *J. Fluorine Chem.* (2012).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jfluchem.2012.07.010>

2.8. Az értekezés alapját nem képző publikáció:

1. A. Harsányi, É. Dorkó, Á. Csapó, T. Bakó, C. Peltz, J. Rábai: CONVENIENT SYNTHESIS AND ISOLATION OF TRIFLUOROMETHYLTHIO-SUBSTITUTED BUILDING BLOCKS, *J. Fluorine Chem.* 132 (2011) 1241-1246.

2.9. Posztterek:

1. Ágnes Csapó, József Rábai: SYNTHESIS OF FLUOROUS ALKENYL-FLUOROSILANES AND THEIR APPLICATION IN HIYAMA COUPLING REACTION, *16th European Symposium on Fluorine Chemistry*, Szlovénia, 2010.

2. Csapó Ágnes, Rábai József: FLUOROS ALKENIL-FLUORSZILÁNOK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS ALKALMAZÁSA HIYAMA KAPCSOLÁSI REAKCIÓBAN, *XVI. Nemzetközi Vegyészkonferencia*, Kolozsvár, 2010.

2.10. Előadások:

1. Ágnes Csapó, József Rábai: THE NATURE OF THE FLUOROUS HIYAMA-COUPLEDING? *1ST INDIAN INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON FLUORINE CHEMISTRY*, Új-Delhi, India, 2012.

2. Csapó Ágnes, Rábai József: A KÉTARCÚ HIYAMA-KAPCSOLÁS, *Kajtár Márton Emlékülés*, Budapest, 2011.

3. Csapó Ágnes, Rábai József: FLUOROS ALKENIL-SZILÁNOK ÉS ALKENIL-FLUORSZILÁNOK SZINTÉZISE ÉS ALKALMAZÁSAI, *XV. Nemzetközi Vegyészkonferencia*, Marosvásárhely, 2009.

4. Csapó Ágnes, Rábai József: TANDEM HECK-REAKCIÓ ALKALMAZÁSA FLUORTARTALMÚ SZUBSZTITUENSEK BEÉPÍTÉSÉRE, *Heterociklusos M.bizottsági Ülés*, Balatonszemes 2011.

5. Csapó Ágnes, Bodor Andrea, Rábai József: SZERKEZET ÉS MECHANIZMUSVIZSGÁLAT ALKENIL-FLUORSZILÁNOK KÖRÉBEN, *TÁMOP Konferencia ELTE*, Budapest, 2011.

Referenciák:

- ¹ J. H. Hildebrand, D. R. F. Cochran, LIQUID-LIQUID SOLUBILITY OF PERFLUOROMETHYL- CYCLOHEXANE WITH BENZENE, CARBON TETRACHLORIDE, CHLOROBENZENE, CHLOROFORM AND TOLUENE. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 22-25.
- ² I. T. Horváth, J. Rábai, FACILE CATALYST SEPARATION WITHOUT WATER: FLUOROUS BIPHASE HYDROFORMYLATION OF OLEFINS. *Science*, **1994**, *266*, 72-75.
- ³ Gladysz, J. A.; Curran, D.P.; Horváth, I. T. (Eds): *Handbook of Fluorous Chemistry*, Wiley-VCH, **2004**, Weinheim, Germany
- ⁴ J. I. Yoshida, K. Tamao, M. Takahashi, M. Kumada: STEREOSELECTIVE PREPARATION OF 1,4-DIENES BY PALLADIUM CATALYZED ALLYLATION OF (*E*)-ALKENYLPENTAFLUROSILICATES. APPLICATION TO TOTAL SYNTHESIS OF (±)-RECIFEIOLIDE, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, *19*, 2161–2164.
- ⁵ Y. Nakao, T. Hiyama, SILICON-BASED CROSS-COUPLED REACTION: AN ENVIRONMENTALLY BENIGN VERSION. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 4893-4901.
- ⁶ Y. Hatanaka, T. Hiyama, CROSS-COUPLED OF ORGANOSILANES WITH ORGANIC HALIDES MEDIATED BY PALLADIUM CATALYST AND TRIS(DIETHYLAMINO)SULFONIUM DIFLUORO-TRIMETHYLSILICATE. *J. Org. Chem.* **1988**; *53*, 918-920.
- ⁷ K. Hosoi, K. Nozaki, T. Hiyama, ALKENYLDIMETHYL(2-THIENYL)SILANES, EXCELLENT COUPLING PARTNER FOR THE PALLADIUM-CATALYZED CROSS-COUPLED REACTION. *Chem. Lett.* **2002**, 138-139.
- ⁸ K. Gouda, E. Hagiwara, Y. Hatakana, T. Hiyama, CROSS-COUPLED REACTIONS OF ARYL CHLORIDES WITH ORGANOCHLOROSILANES: HIGHLY EFFECTIVE METHODS FOR ARYLATION OR ALKENYLATION OF ARYL CHLORIDES. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7232-7233.
- ⁹ L. H. Sommer, G. R. Ansul, HYBRID PARAFFIN-SILOXANES CONTAINING THE 1,6-DISILA-HEXANE GROUPING. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 2482–2485.
- ¹⁰ Z. Szlávik, G. Tárkányi, Á. Gömöri, J. Rábai, APPLICATION OF TRIMETHYLVINYL-SILANE AS A CONVENIENT SYNTHETIC PRECURSOR OF (PERFLUOROALKYL)ETHENES: AN UNUSUAL FLUORIDE-INDUCED ELIMINATION-DESILYLATION COUPLED REACTION. *Org. Lett.* **2000**, *15*, 2347-2349.
- ¹¹ E. Beyou, P. Babin, B. Bennetau, J. Dunogues, D. Teyssié, S. Boileau, A CONVENIENT APPROACH TO PERFLUORINATED ORGANOSILICONS. PREPARATION OF A FLUORINATED POLYSILOXANE PRECURSOR. *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *36*, 1843-1844.