

Received: November 15, 1985; accepted: February 27, 1986

SYNTHESE DE POLYSILOXANES FLUORES. PARTIE II

ADDITION DE THIOLS FLUORES SUR DES SILANES INSATUREES

B. BOUTEVIN, Y. PIETRASANTA et L. SARRAF

Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier
8, rue de l'Ecole Normale, 34075 Montpellier Cédex (France)

SUMMARY

The addition of fluorinated thiols such as $C_6F_{13}CH_2CH_2SH$ to silanes having an allylic or vinylic unsaturated group is described. A previous study on vinyl trimethylsilane and on chlorotrimethylsilane shows that the thiols react in a selective way, with the double bonds but not with the Si-Cl group. The addition compounds with chlorodimethylvinylsilane, dichloromethylvinylsilane, dichloromethylallylsilane and tetramethyltetravinylcyclotetrasiloxane are studied and identified by 1H and ^{13}C NMR. This new method of obtaining monomer silanes through a monoaddition reaction of fluorinated thiols gives the expected compounds with an excellent yield.

RESUME

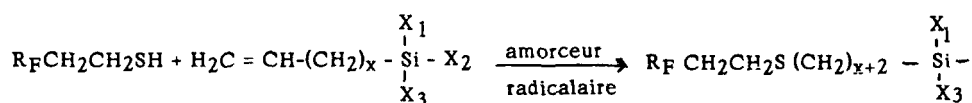
L'addition de thiols fluorés tels que $C_6F_{13}CH_2CH_2SH$ sur des silanes comportant un groupement insaturé allylique ou vinylique est réalisée. Une étude préalable sur le vinyltriméthylsilane d'une part et sur le chlorotriméthylsilane d'autre part montre que les thiols réagissent sélectivement, dans les conditions utilisées, sur les doubles liaisons et non sur le groupement Si-Cl. Les composés d'addition sur le chlorodiméthylvinylsilane, le dichlorométhylvinylsilane, le dichlorométhylallylsilane et le tétraméthyltétravinyln cyclotétrasiloxane sont étudiés et identifiés par RMN du ^{13}C et du 1H . Cette nouvelle méthode d'obtention de silanes monomères par réaction de monoaddition de thiols fluorés donne les composés attendus avec un excellent rendement.

INTRODUCTION

La synthèse de polysiloxanes fluorés a fait l'objet de travaux sur lesquels nous avons réalisé une mise au point [1]. Celle-ci se fait soit à partir de silane fluoré soit en introduisant le groupement fluoré dans un polysiloxane. On peut réaliser l'introduction du groupement fluoré par six méthodes principales : tout d'abord on utilise la réaction d'hydrosilylation d'oléfines fluorées [2], méthode que nous avons précédemment étudiée sur le pentafluorostyrène et l'éther allylique $C_6F_{13}CH_2CH_2OCH_2CH=CH_2$ [3]. Ensuite les autres procédés employés sont : les réactions de Grignard sur des composés aromatiques fluorés [4], la fluoration de silicones par R_F-S-Cl [5], le greffage d'acides fluorés sur des silicones comportant des groupements hydroxyles en chaîne latérale [6], la polycondensation de diols fluorés et de prépolymères diols siliciés [7] et enfin la télomérisation radicalaire de silanes insaturés par R_F-SO_2Cl [8]. Dans ce mémoire nous étudions cette dernière méthode, mais en utilisant des thiols fluorés $R_FCH_2CH_2SH$.

RÉSULTATS

Nous mettons en œuvre la réaction générale [9] suivante :



avec :

$x = 0$ et 1

$R_F = C_nF_{2n+1}$; $n = 6, 8$ et mélange de composés pour lesquels n est compris entre 6 et 20

X_1 , X_2 et X_3 sont trois groupements choisis parmi les groupements $-Cl$, $-OCH_3$ et $-CH_3$ mais dont l'un au moins est un groupement $-CH_3$. En effet les deux premiers sont hydrolisables et permettent la polymérisation ultérieure. Il est donc intéressant de préparer des silanes comportant deux groupements réactifs qui sont des monomères classiques de la polycondensation et des silanes comportant un seul groupement réactif utilisables comme limitateurs de chaînes. Enfin nous avons utilisé un silane insaturé cyclique, le tétravinyltétraméthylcyclosiloxane ou D_4V comme monomère afin de préparer également des intermédiaires pour la polycondensation.

Compte tenu de l'existence de liaisons hydrolysables Si-Cl ou Si-OCH₃ dans le monomère silicié et des liaisons SH dans le télogène fluoré nous avons réalisé, tout d'abord, une étude modèle pour déterminer si la réaction du thiol a lieu sur la double liaison, comme nous l'espérons, ou sur la liaison Si-Cl. Pour cela nous avons étudié, d'une part, la réaction de C₆F₁₃CH₂CH₂SH 1 sur le chlorotriméthylsilane 2 en présence ou non d'azobis isobutyronitrile (A.I.B.N.) et d'autre part, la réaction du même thiol avec le vinyltriméthylsilane 3 en présence d'A.I.B.N. également. Les réactions sont suivies en C.P.V. Pour la première réaction on n'observe la formation d'aucun produit après 4 heures à 50° C. Pour la seconde réaction on observe, dans les mêmes conditions, la disparition totale des réactifs et la formation du produit 4 C₆F₁₃CH₂CH₂SCH₂CH₂ Si (CH₃)₃ que l'on isole par distillation avec un rendement de 90 %. Dans le brut de la réaction, on n'observe, pas plus en GPC qu'en C.P.V., la formation d'adduits d'ordre supérieurs contrairement aux résultats obtenus avec R_F-SO₂Cl sur ce même type de vinylsilane [8], les auteurs avaient en effet obtenu les télomères de formule R_F-(CH₂-CH-)_nCl avec n = 1, 2, 3..., on peut expliquer ce résultat par l'importance de

$$\begin{array}{c} \text{SiX}_3 \\ | \\ \text{CH} \end{array}$$

la constante de transfert des thiols fluorés par rapport à celle des chlorures de sulfuryle.

Nous avons déterminé la structure du composé 4 par RMN du ¹H du ¹³C.

En RMN du proton on observe la disparition du pic correspondant à SH (triplet caractéristique à 1,51 ppm) et celui correspondant au groupement vinyle (multiplet entre 6 et 6,2 ppm). Cela démontre l'absence des deux produits de départ. Les caractéristiques du composé 4 sont réunies dans les tableaux 1 et 2, on note que la structure du produit 4 est bien déterminée par la RMN du ¹H et du ¹³C. Cependant il faut remarquer l'allure complexe des signaux des atomes d'hydrogène des méthylènes situés en α et en β de l'atome de silicium (Figure n° 1) et celle du CH₂ situé en α de l'atome de soufre. Cette constatation est systématique pour tous les groupements méthylènes situés dans la même position par rapport au silicium dans tous les silanes préparés. En RMN du ¹³C la difficulté consiste à attribuer leurs signaux aux carbones de chaque groupement CH₂. Nous avons réalisé cette attribution en affectant au carbone situé en α du groupement perfluoré le signal le plus déblindé avec la constante de couplage la plus forte (J = 22,5 Hz), le carbone voisin ayant une constante de couplage due au fluor plus faible (J = 4 Hz). Les carbones compris entre les atomes de soufre et de silicium ne présentent pas de constante de couplage mais le signal du carbone adjacent au soufre est le plus déblindé. Cette étude modèle montre clairement qu'en présence de radicaux libres les thiols s'ajoutent sélectivement sur les doubles liaisons et non sur la liaison Si-Cl comme cela se produirait avec un alcool.

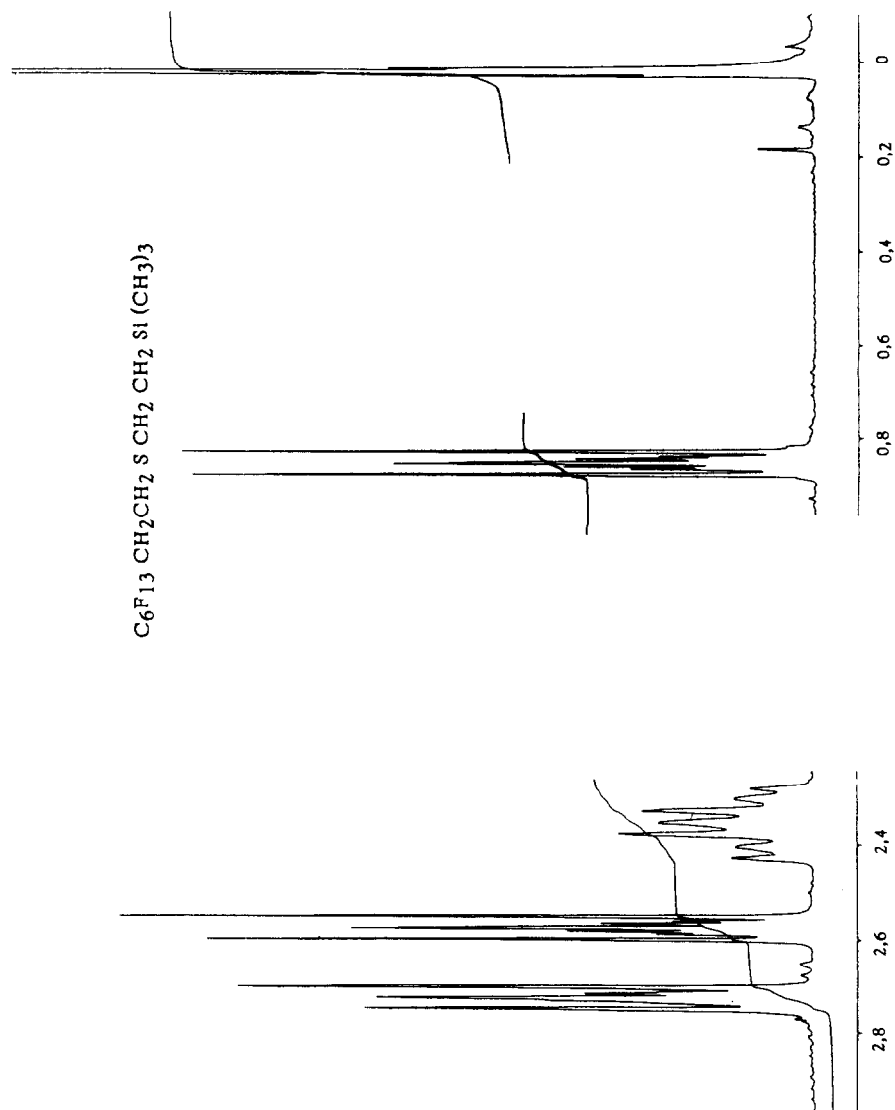
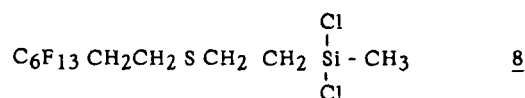
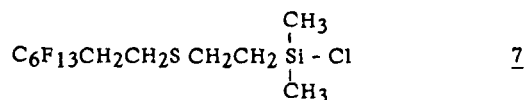


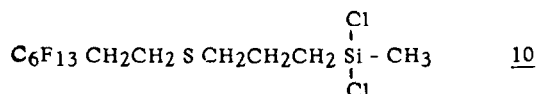
Fig. 1. Spectre RMN du proton du produit 3.

Nous avons alors réalisé l'addition du thiol fluoré 1 sur le vinylchlorodiméthylsilane 5 et sur le vinyldichlorométhylsilane 6. Les réactions sont effectuées à 80° C dans l'acétonitrile, en deux heures trente la réaction est totale et on obtient quantitativement les composés de monoaddition correspondants :



En RMN du proton l'allure des signaux est identique à celle du composé 4, on observe simplement un déblindage des groupements -CH₃ et -CH₂- portés par le silicium d'environ 0,1 ppm et 0,15 ppm lorsqu'on passe de 4 à 7 et à 8 respectivement. Les autres signaux ne sont pas déplacés.

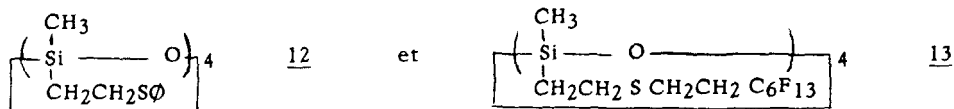
Nous avons réalisé ensuite l'addition du thiol fluoré 1 sur le dichlorométhylallylsilane 9. La réaction est réalisée à 80° C également mais demande environ 6 heures pour être totale. On obtient le composé suivant :



En RMN du proton, le CH₃ résonne à 0,45 ppm . Le signal du -CH₂ en α du silicium est centré à 0,85 ppm , celui en β du silicium à 1,65 ppm , les deux CH₂ en α du soufre résonnent à 2,6 ppm et 2,75 ppm et celui en α du CF₂ à 2,38 ppm sous forme d'un triplet détriplé. Ces signaux sont comparables à ceux des composés vinyliques correspondants.

Nous avons ensuite étudié l'addition des thiols sur le D₄V 11, tout d'abord avec le thiol hydrocarboné ØSH, comme modèle, pour faciliter l'analyse RMN, puis avec le thiol fluoré 1. Avec ces deux thiols en 4 heures dans le benzène à 80° C et avec un rendement de 90 % on obtient des composés qui présentent un seul pic en GPC à 24 ml pour ØSH et à 21 ml pour C₆F₁₃ CH₂ CH₂ SH 1.

En RMN du proton et du ^{13}C les deux produits



sont bien caractérisés et les résultats sont regroupés dans les tableaux 1 et 2.

Ces études RMN confirment bien que nous avons obtenu facilement les intermédiaires silicones fluorés.

PARTIE EXPERIMENTALE

Appareils d'analyse

GPC : Waters modèle 590 à quatre colonnes microstyrigel :

(2 x 100 Å, 1 x 500 Å, 1 x 1000 Å)

IR : Perkin Elmer 398

CPV : Girdel Série 30

RMN ^1H : Bruker WM 360

RMN ^{13}C : Bruker WP 80

Matériel

Ballon à deux tubulures muni d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique.

Conditions opératoires

Les réactions sont faites sous balayage d'azote en utilisant l'AIBN comme amorceur radicalaire. Pour toutes les réactions le rapport molaire [monomère] / [télogène] est de 1 et le rapport molaire [amorceur] / [monomère] est de $2 \cdot 10^{-2}$. Le solvant utilisé est l'acétonitrile pour la télomérisation de 5, 6 et 9 et le benzène pour la télomérisation de 3 et 11 suivant la solubilité des réactifs.

Toutes les réactions ont été suivies par CPV sauf la télomérisation du D₄V 11 qui a été suivie par GPC compte tenu de la masse des produits.

Les réactions durent 2 h 30 pour le chlorodiméthylvinylsilane 5 et le dichlorométhylvinylsilane 6 et 6 heures pour le dichlorométhylallylsilane 9, les autres durent 4 heures environ.

TABLEAU 1

Les déplacements chimiques du ^1H sont exprimés en ppm

<u>1</u>	C_6F_{13}	CH_2	CH_2	S	H			
		2,40	2,75		1,51			
		(t) détripilé	(quad.)		(t)			
<u>2</u>	$\text{Cl} - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$							
		0,2						
		(s)						
<u>3</u>	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$							
	6,15	5,8	0,01					
			(s)					
<u>4</u>	C_6F_{13}	CH_2	CH_2	S	CH_2	CH_2	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	
		2,32	2,72	2,58	0,87	0,01		
		(t) détripilé	(t)	(t)	(t)	(s)		
<u>5</u>	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Si}(\text{CH}_3)_2 \text{Cl}$							
	6,15	6,00	0,2					
			(s)					
<u>6</u>	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Si}(\text{CH}_3) \text{Cl}_2$							
	6,15	6,05	0,84					
<u>7</u>	C_6F_{13}	CH_2	CH_2	S	CH_2	CH_2	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2 \text{Cl}$	
		2,35	2,73	2,58	0,90	0,1		
		(t) détripilé	(t)	(t)	(t)	(s)		
<u>8</u>	C_6F_{13}	CH_2	CH_2	S	CH_2	CH_2	$\text{Si}(\text{CH}_3) \text{Cl}_2$	
		2,4	2,75	2,6	0,90	0,15		
		(t) détripilé	(t)	(t)	(t)	(s)		
<u>9</u>	$\text{CH}_2 = \text{CH}$	CH_2	$\text{Si}(\text{CH}_3)$	Cl_2				
	5,7	5,0	1,51	0,75				
		(d)	(s)					

(Continue à la page suivante)

TABLEAU 1 (suite)

<u>10</u>	C_6F_{13}	CH_2	CH_2	S	CH_2	CH_2	CH_2	$Si(CH_3)$	Cl_2
		2,38	2,75		2,60	1,65	0,85	0,45	
		(t) détriplé	(t)		(t)	(quint.)	(t)	(s)	
<u>11</u>	$(CH_2 = CH)$				$Si(CH_3) - O_4$				
	5,9 à 6,1 5,6 à 5,7				0,08				
					(s)				
<u>12</u>	$(\emptyset S CH_2 CH_2)$				$Si(CH_3) - O_4$				
	7 à 7,4 3,05 1,02				0,02				
	(m) (t) (t)				(s)				
<u>13</u>	$(C_6F_{13} CH_2 CH_2 S CH_2 CH_2)$				$Si(CH_3) - O_4$				
	2,25 2,70 2,55 0,82				0,03				
	(t) détriplé (t) (t) (t)				(s)				

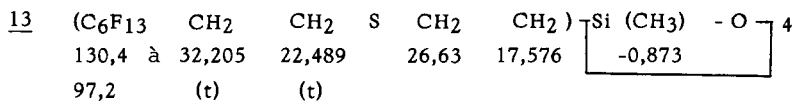
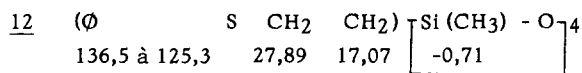
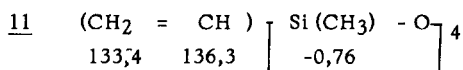
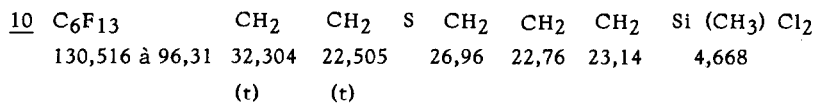
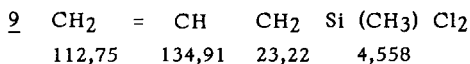
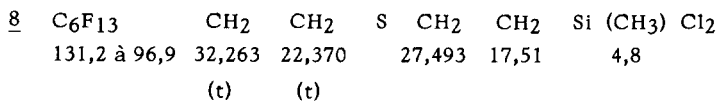
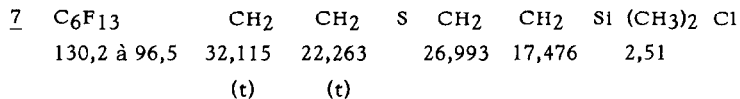
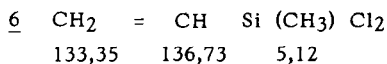
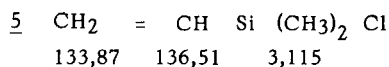
TABLEAU 2

Les déplacements chimiques du ^{13}C sont exprimés en ppm

<u>1</u>	C ₆ F ₁₃	CH ₂	CH ₂	S	H		
	138,9 à 96,2	36,35	15,33				
		(t)	(t)				
<u>2</u>	Cl Si (CH ₃) ₃						
	2,51						
<u>3</u>	CH ₂ = CH - Si (CH ₃) ₃						
	130,9	140,17	-1,474				
<u>4</u>	C ₆ F ₁₃	CH ₂	CH ₂	S	CH ₂	CH ₂	Si (CH ₃) ₃
	130,4 à 96,5	32,198	22,325	27,838	17,194	-2,184	
		(t)	(t)				

(Continue à la page de droite)

TABLEAU 2 (suite)



A la fin de la réaction on évapore le solvant et on récupère ainsi le produit et par pesée on détermine le rendement qui varie entre 87 % et 90 % suivant les réactions.

RMN du ^1H et du ^{13}C

Tous les résultats sont regroupés dans le tableau 1 pour la RMN du ^1H et dans le tableau 2 pour la RMN du ^{13}C .

Infrarouge

Tous les monomères utilisés présentent une bande à 1600 cm^{-1} caractéristique de la double liaison.

Le thiol fluoré 1 présente une bande caractéristique de la liaison S-H à 2550 cm^{-1} .

On note dans les spectres infrarouges de tous les produits obtenus la disparition de ces deux bandes.

CONCLUSION

Les thiols sont de remarquables agents de transfert sur les oléfines. L'étude précédente a confirmé cette propriété, lorsqu'on met en présence des thiols fluorés avec des silanes comportant une double liaison vinylique ou allylique. Le fait que l'on obtienne facilement ces composés de monoaddition présente un double intérêt. Tout d'abord la réaction étudiée ici, pour préparer des silanes fluorés, est plus commode à mettre en œuvre que l'hydrosilylation et elle ne fait pas appel notamment à un catalyseur sophistiqué. Par ailleurs le fait que l'on n'obtienne pas de composés de polyaddition ce qui était prévisible à partir des oléfines allyliques mais moins avec les vinyliques, permet d'accéder à des silanes de fonctionnalité parfaitement définie ce qui est une condition impérative pour le contrôle des réactions de polycondensation qui doivent conduire aux polysiloxanes fluorés.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 B. BOUTEVIN et Y. PIETRASANTA, Prog. Org. Coat., **13** (1985) 297.
- 2 Y. K. KIM, Rubber Chemistry and technology (1971) 1350.
- 3 B. BOUTEVIN, Y. PIETRASANTA et B. YOUSSEF, J. Fluorine Chem., **31** (1986) 57.

- 4 J.P. CRITCHLEY, V.C.R. Mc LOUGHLIN, J. THROWER et I.M. WHITE, Brit. polym. J. 2, (1970), 288.
- 5 R.J. KOSHAR, Brevet français 7 4 11 422 du 29.03.1974 (Minnesota Mining and Manufacturing).
- 6 F. MEILLER, Brevet français 7 2 15 851 du 4.04.1972 (Rhône Progil).
- 7 F. F. MULLER, Ger Offen n° 2 802 3 92 du 20.01.78 (CIBA GEIGY).
- 8 R. F. HEINE et W. B. LAKE, U.S. Pat. n° 3 442 664 du 6.05.69 (Minnesota Mining and Manufacturing).
- 9 B. BOUTEVIN et Y. PIETRASANTA, Brevet français 8 4 17 279 du 13.11.84 (ATOCHEM).