

Synthèse de 3-[2*F*-alkyléthylamino]-1,2-époxypropanes et obtention de nouveaux tensioactifs mono ou bicaténaires à tête β -hydroxylée

P. S. Abenin, F. Szönyi et A. Cambon

Laboratoire de Chimie Organique du Fluor, Université de Nice-Sophia Antipolis, Parc Valrose, 06034 Nice Cédex (France)

(Reçu le 7 mars 1991; accepté le 20 juin 1991)

Dedicated to Prof. A. Hass for his 60th birthday

Abstract

In this paper we report the synthesis of new intermediates of the type 3-[2-*F*-alkyl-ethylamino]-1,2-epoxypropanes which lead simply and with good yields to a large range of fluorinated monotailed, bitailed and hydrogenated/fluorinated bitailed surfactants having a secondary amino group and at least one hydroxy group. Evaluation of their surface properties has allowed the contribution of each hydrophobic tail contained in the hydrogenated and fluorinated bitailed molecules to be demonstrated.

Résumé

Dans ce travail, nous avons synthétisé de nouveaux intermédiaires réactionnels de type 3-[2-*F*-alkyléthylamino]-1,2-époxypropanes qui nous ont permis d'obtenir simplement et avec des rendements satisfaisants une large gamme de tensioactifs fluorés bicaténaires à deux chaînes *F*-alkylées et bicaténaires mixtes à une chaîne fluorée et une chaîne hydrocarbonée, possédant une fonction amine secondaire et au moins une fonction hydroxyle. L'évaluation de leurs propriétés de surface permet de vérifier la contribution apportée par chacune des chaînes hydrophobes présentes dans les molécules bicaténaires mixtes.

Introduction

Les tensioactifs fluorés sont aujourd'hui considérés comme les agents de surface les plus performants et certains domaines d'application comme celui de la lutte contre l'incendie n'ont encore trouvé aucune alternative équivalente aux tensioactifs fluorés, notamment dans la fabrication d'émulseurs AFFF (agent formant un film flottant).

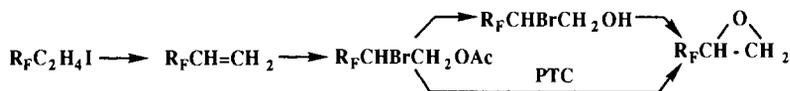
L'utilisation ne se limite cependant plus depuis longtemps au domaine anti-incendie et on les utilise dans les domaines aussi variés que ceux des matières plastiques ou des revêtements, ceux des industries pharmaceutiques, des cuirs et textiles, des arts graphiques, etc.

Les intermédiaires utilisés dans la synthèse d'amphiphiles *F*-alkylés sont très divers et parmi ceux-ci on peut remarquer les composés glycidiques

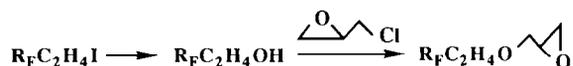
qui, outre leur très grande potentialité synthétique, présentent la particularité de permettre d'introduire une fonction hydroxyle latérale dans la molécule, par ouverture du cycle oxirane au moyen d'un composé possédant un hydrogène mobile. Ce dernier point est d'une importance considérable puisqu'il semble qu'il ait pour conséquence un accroissement des interactions moléculaires avec le milieu d'application, notamment par liaison hydrogène. Par exemple, on peut citer l'augmentation très sensible du temps de décantation d'une mousse aqueuse lorsqu'on utilise un tensioactif ionique possédant une fonction hydroxyle secondaire [1], ou encore la plus grande adhérence à un substrat des molécules possédant une ou plusieurs fonctions hydroxyle [2].

Parmi les intermédiaires réactionnels issus des iodures de 2-*F*-alkyléthane, on peut remarquer différents époxydes *F*-alkylés:

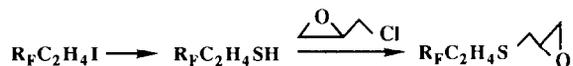
(i) les *F*-alkyloxiranes obtenus par cyclisation d'un intermédiaire bromhydrine ou α -bromoacétyle issu des 2-*F*-alkyléthènes [3-5] qui eux mêmes proviennent de la déhydrohalogénéation caractéristique des iodures de 2-*F*-alkyléthane en milieu basique [6, 7].



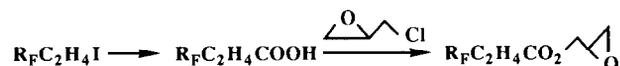
(ii) Les 3-[2-*F*-alkyléthoxy]-1,2-époxypropanes obtenus par réaction en milieu acide de Lewis de l'épichlorhydrine avec les 2-*F*-alkyléthanol qui sont issus des iodures de 2-*F*-alkyléthane [8].



(iii) Les 3-[2-*F*-alkyléthylthio]-1,2-époxypropanes obtenus par réaction en milieu acide ou basique de l'épichlorhydrine avec les 2-*F*-alkyléthanthiols qui sont eux-mêmes issus des iodures de 2-*F*-alkyléthane [9].

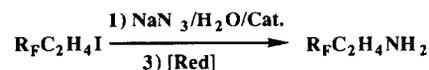


(iv) Les esters glycidiques des acides 3-*F*-alkylpropanoïques obtenus par réaction en milieu basique de l'épichlorhydrine avec les acides 3-*F*-alkylpropanoïques eux-mêmes issus des iodures de 2-*F*-alkyléthane [8, 10].



A notre connaissance, il n'existe pas malgré leur potentialité importante comme intermédiaire réactionnel de 3-[2-*F*-alkyléthylamino]-1,2-époxypropane. Ceci nous paraît essentiellement dû à la difficulté d'accès aux 2-*F*-alkyléthylamines.

Nous avons cependant mis au point dans un travail précédent une méthode permettant d'obtenir ces amines beaucoup plus facilement, en utilisant notamment la catalyse par transfert de phase [11, 12].

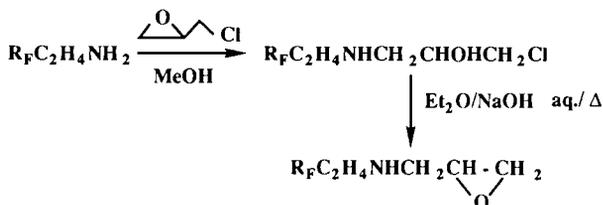


Aussi avons-nous tenté ici de synthétiser dans ce travail les 3-[2-*F*-alkyléthylamino]-1,2-époxypropanes à partir des 2-*F*-alkyléthylamines dans un premier temps, ce qui dans un second temps nous a conduit à toute une gamme de tensioactifs ioniques différents: (a) des tensioactifs monocaténares *F*-alkylés; (b) des tensioactifs bicaténares *F*-alkylés; et (c) des tensioactifs bicaténares mixtes.

Résultats et discussion

Synthèse des 3-[2-*F*-alkyléthylamino]-1,2 époxypropanes

Le schéma réactionnel utilisé correspond à celui généralement évoqué pour les réactions des 2-*F*-alkyléthanol ou des 2-*F*-alkyléthane thiols avec l'épichlorhydrine; il y a d'abord ouverture du cycle oxirane, puis cyclisation en milieu basique de la chlorhydrine obtenue:



On peut remarquer que la première étape s'effectue très bien dans le méthanol à température ambiante en 24 h alors que lorsqu'on opère sans solvant ou encore dans l'éther éthylique, le milieu réactionnel devient très complexe et il devient ainsi très difficile d'isoler la chlorhydrine formée.

Cette dernière conduit, à 40 °C et en 4 h environ, en présence de soude aqueuse, aux 3-[2-*F*-alkyléthylamino]-2-époxypropanes. Les composés sont récupérés par simple décantation de la phase organique et évaporation du solvant, la distillation conduisant à un pourcentage important de polymérisation, et donc un abaissement considérable des rendements en monomère. Les 3-[2-*F*-alkyléthylamino]-1,2-époxypropanes ne sont pas des composés très stables; ceci peut se vérifier visuellement: à température ambiante et en moins de 120 h, ces liquides huileux très clairs conduisent à des solides gommeux très transparents.

Ceci semble dû à la présence à l'intérieur d'une même molécule de deux fonctions pouvant réagir l'une sur l'autre, en l'occurrence la fonction amine secondaire et la fonction oxirane, ce qui habituellement est utilisé pour induire les phénomènes de polycondensation.

Les amines glycidiques *F*-alkylées sont cependant obtenues avec un bon degré de pureté (97–98%), surtout lorsqu'on effectue une recristallisation préalable de la chlorhydrine correspondante.

Les rendements et les caractéristiques physiques des composés obtenus sont consignés dans le Tableau 1.

Tableau 1

Rendements, points d'ébullition et de fusion des 3-[2-*F*-alkyléthylamino]-1,2-époxypropanes et des chlorures de 3-[2-*F*-alkyléthylamino]-2-ol-propyle

N°		R _F	Rdt. %	Eb°C/mmHg	F°C
1	R _F C ₂ H ₄ NHCH ₂ CHOHCH ₂ Cl	C ₄ F ₉	72	-	57-58
2	-	C ₆ F ₁₃	70	-	84-85
3	R _F C ₂ H ₄ NHCH ₂ CH-CH ₂	C ₄ F ₉	94	50	-
4	-	C ₆ F ₁₃	90	55	-

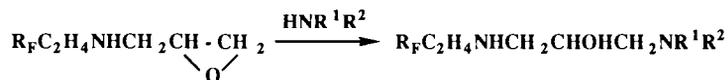
Tableau 2

Rendements et points d'ébullition des précurseurs de tensioactifs obtenus par la voie 1

N°	R _F C ₂ H ₄ NHCH ₂ CHOHCH ₂ NR ¹ R ²	R _F	Rdt. %	Eb°C/mmHg
5	R ¹ =R ² =Me	C ₄ F ₉	92	95/0,6
6	"	C ₆ F ₁₃	95	107/0,6
7	R ¹ =R ² =Et	C ₄ F ₉	96	97/0,5
8	"	C ₆ F ₁₃	93	85/8.10 ⁻²
9	R ¹ =R ² =nPr	C ₄ F ₉	87	112/0,4
10	"	C ₆ F ₁₃	86	128/0,5
11	R ¹ =R ² =nBu	C ₄ F ₉	81	120/0,5
12	"	C ₆ F ₁₃	88	145/0,4
13	R ¹ =CH ₃ , R ² =CH ₂ Ø	C ₄ F ₉	86	127/0,4
14	"	C ₆ F ₁₃	82	146/0,4
15	R ¹ =R ² = 	C ₄ F ₉	95	96/0,4
16	"	C ₆ F ₁₃	93	130/0,5
17	R ¹ =R ² =CH ₂ CH=CH ₂	C ₆ F ₁₃	96	132/0,4
18	R ¹ =CH ₃ , R ² =C ₂ H ₄ OH	C ₆ F ₁₃	78	141/0,4

Synthèse de précurseurs de tensioactifs

Ils sont obtenus par ouverture du cycle oxirane par les amines secondaires:

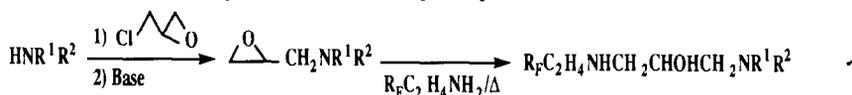


R¹ = alkyle et R² = alkyle, alkylaryle.

Les meilleurs résultats sont obtenus en l'absence de solvant, sauf lorsqu'on fait réagir une amine très volatile; on en utilise alors un excès qui joue le rôle de solvant. La transformation de l'amine glycidique en β-aminoalcool est totale et les produits obtenus sont purs sans qu'une distillation ou une recristallisation soit nécessaire.

Les rendements ainsi que les caractéristiques physiques des composés obtenus sont reportés dans le Tableau 2.

Afin d'éviter les problèmes inhérents au comportement particulier des 3-[2-*F*-alkyléthylamino]-1,2-époxypropanes, nous avons tenté d'obtenir les précurseurs que nous venons de décrire par une voie différente. Celle-ci consiste à préparer des amines tertiaires glycidiques hydrocarbonées plus stables en l'absence de fonction amine hydrogénée, que l'on ouvre ultérieurement au moyen des 2-*F*-alkyléthylamines:



La première étape est très facile à mettre en oeuvre et conduit à des taux de transformation quantitatifs. Les rendements en produits récupérés sont en général supérieurs à 80% et les caractéristiques physiques sont conformes à celles données dans la littérature.

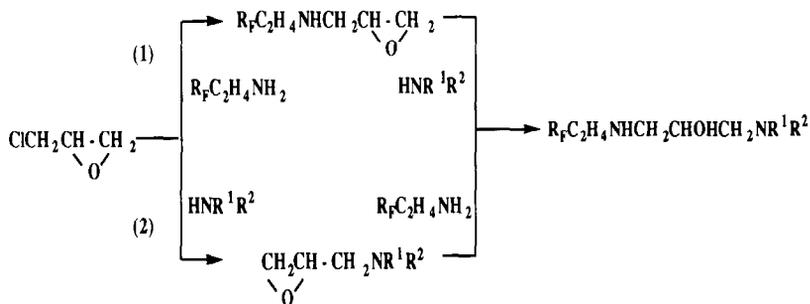
Si l'obtention des amines glycidiques hydrocarbonées est aisée, l'ouverture du cycle oxirane correspondant par les 2-*F*-alkyléthylamines l'est nettement moins. Les rendements sont acceptables (65–78%), mais les temps de réaction sont considérablement accrus (trois à cinq jours) avec ou sans solvant.

Dans certains cas, une température élevée est nécessaire (80–100 °C), notamment pour le composé 3-[*N*-(2-hydroxyéthyl)-*N*-méthylamino]-1,2-époxypropane, ce qui provoque la formation de polymères.

Dans d'autres cas, par exemple pour le composé diallylique, la réaction ne se fait pas et on récupère les produits de départ, même après cinq jours de réaction à plus de 70 °C.

Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 3.

Si l'on compare les voies de synthèse (1) et (2):



on remarque que:

Tableau 3

Rendements et points d'ébullition des précurseurs de tensioactifs obtenus par la voie 2

N°	$\text{R}_F\text{C}_2\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{NR}^1\text{R}^2$	R_F	Rdt. %	Eb°C/mmHg
9	$\text{R}^1=\text{R}^2=\text{nPr}$	C_4F_9	65	112/0,4
12	$\text{R}^1=\text{R}^2=\text{nBu}$	C_6F_{13}	75	145/0,4
16	$\text{R}^1=\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_5$	C_6F_{13}	78	130/0,5
14	$\text{R}^1=\text{CH}_3, \text{R}^2=\text{CH}_2\text{O}$	C_4F_9	72	127/0,4

(i) la voie (1) permet d'accéder à tous les β -aminoalcools dont nous avons tenté la synthèse. Elle permet de plus d'accéder à de nouveaux intermédiaires synthétiques que sont les chlorhydrines et les époxydes amino *F*-alkylés.

(ii) la voies (2) présente des étapes de cinétiques plus lentes. Le manque de réactivité observé nécessite souvent d'opérer à température plus élevée ce qui provoque dans certains cas la polymérisation des glycidylamines utilisées; dans d'autres cas, cette élévation de température n'est pas suffisante et la réaction n'a plus lieu.

Ceci limite considérablement le champ d'application de la voie (2) par rapport à la voie (1), cependant elle ne fait appel aux 2-*F*-alkyléthylamines que dans la seconde étape, d'où un gain sur les rendements en produits fluorés.

Synthèse de tensioactifs monocaténares *F*-alkylés

Nous avons quaternisé les β -aminoalcools-*F*-alkylés avec différents halogénures organiques tels que l'iodure de méthyle, le bromure de benzyle, le bromoéthanol, le bromure d'allyle ou le monochloroacétate de sodium.

La réaction s'effectue très bien au reflux de l'éther, du chloroforme ou de l'isopropanol et conduit à de bons rendements:



$R^1 = R^2$ ou $R^1 \neq R^2$; $R^3 = CH_3$, C_2H_4OH , $CH_2CH=CH_2$, $CH_2\phi$ ou CH_2COO^- ; et $X = Br$ ou I . Les composés obtenus sont des solides blanchâtres, des pâtes ou des huiles.

Les rendements obtenus, ainsi que les mesures de tension superficielle pour des solutions aqueuses à 0,1% de matière active, sont reportés dans le Tableau 4.

Tableau 4

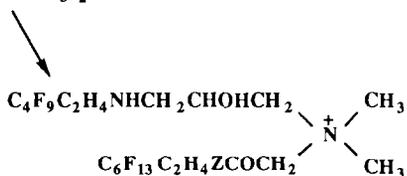
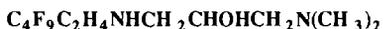
Rendements, points de fusion et tensions superficielles obtenus avec des tensioactifs monocaténares

N°	$[R_F C_2 H_4 N H C H_2 C H O H C H_2 N^+ R^1 R^2 R^3] X^-$	R_F	Rdt. %	F°C	$\gamma_5 mN/m$
19	$R^1 = R^2 = R^3 = Me; X^- = I^-$	$C_6 F_{13}$	96	105-107	16,9
20	$R^1 = R^2 = \text{cyclohexane}, R^3 = CH_3; X^- = I^-$	$C_6 F_{13}$	90	114	16,2
21	$R^1 = R^2 = CH_2 CH = CH_2, R^3 = CH_3; X^- = I^-$	$C_6 F_{13}$	92	-	16,8
22	$R^1 = R^2 = CH_3, R^3 = CH_2 OH; X^- = Br^-$	$C_6 F_{13}$	68	122	18,5
23	$R^1 = R^2 = CH_3, R^3 = C_2 H_4 OH; X^- = Br^-$	$C_6 F_{13}$	74	-	16
24	$R^1 = CH_3, R^2 = CH_2 CH = CH_2, R^3 = CH_3; X^- = Br^-$	$C_6 F_{13}$	70	-	17,3
25	$R^1 = R^2 = CH_3, R^3 = CH_2 CO_2^-$	$C_4 F_9$	68	144	18,7
26	$R^1 = R^2 = CH_2 CH = CH_2, R^3 = CH_2 CO_2^-$	$C_6 F_{13}$	65	-	15,9
27	$R^1 = CH_3, R^2 = C_2 H_4 OH, R^3 = CH_2 CO_2^-$	$C_6 F_{13}$	75	-	15,5
28	$R^1 = CH_3, R^2 = CH_2 OH, R^3 = CH_2 CO_2^-$	$C_6 F_{13}$	71	152	16,8

Synthèse de tensioactifs bicaténaires *F*-alkylés

La quaternisation des intermédiaires β -aminoalcools *F*-alkylés par un halogénure *F*-alkylé est une voie d'accès aux tensioactifs bicaténaires *F*-alkylés particulièrement simple à mettre en oeuvre.

Nous avons utilisé ici des composés bromoacétylés répondant à la formule suivante: $R_F C_2 H_4 ZCOCH_2 Br$; $Z = NH, O$ ou S . En effet, ces composés, obtenus très simplement, sont extrêmement réactifs [13], et de par leur structure ils ne risquent pas de subir une élimination d'halogénure d'hydrogène. On peut schématiser la réaction comme suit:



$Z = NH, O$ ou S .

Celle-ci est immédiate, et dès que les réactifs sont mis en contact il apparaît un précipité blanchâtre. Les composés obtenus sont des solides pâteux extrêmement hygroscopiques.

Les rendements enregistrés ainsi que les mesures de tension superficielle et interfaciale eau-cyclohexane pour des solutions aqueuses à 0,1% de matière active figurent dans le Tableau 5.

Synthèse de tensioactifs bicaténaires mixtes

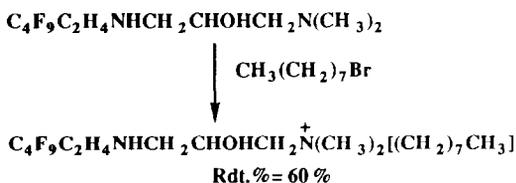
Les intermédiaires réactionnels que nous avons synthétisés permettent aussi d'obtenir très simplement des tensioactifs bicaténaires mixtes; il suffit de remplacer dans la réaction précédente l'halogénure *F*-alkylé par un halogénure possédant une chaîne grasse hydrocarbonée.

Nous donnerons ici à titre d'exemple, les résultats obtenus pour la réaction suivante (produit 32):

Tableau 5

Rendements, tensions superficielles et interfaciales obtenus avec les tensioactifs bicaténaires *F*-alkylés

N°	$C_4 F_9 C_2 H_4 NHCH_2 CHOCH_2 N^+ (CH_3)_2 C_6 F_{13} C_2 H_4 ZCOCH_2^-$	Rdt. %	γ_S mN/m	γ_I H ₂ O/C ₆ H ₁₂ mN/m
29	Z = NH	88	15,3	4,5
30	Z = O	86	15,8	5,6
31	Z = S	79	18,8	5,9



On remarquera que pour une solution aqueuse à 0,1% de matière active, on obtient une tension superficielle de $15,5 \text{ mN m}^{-1}$ et une tension interfaciale eau-cyclohexane de $1,1 \text{ mN m}^{-1}$.

Les résultats obtenus confirment le comportement que nous avons mis en évidence récemment pour d'autres structures mixtes [14], à savoir que les propriétés d'abaissement des tensions superficielles et interfaciales dues à la présence simultanée d'une chaîne *F*-alkylée et d'une chaîne grasse hydrocarbonée étaient additives.

On observe en effet un abaissement considérable de la tension superficielle de l'eau, ce qui est caractéristique des tensioactifs *F*-alkylés, mais on observe aussi un abaissement remarquable de la tension interfaciale eau-cyclohexane, ce qui est inhabituel pour un tensioactif fluoré (voir Tableau 5). Cette dernière propriété est par contre caractéristique des tensioactifs à chaîne grasse hydrocarbonée.

Nous envisageons d'utiliser de tels composés pour la préparation de mousses anti-incendies. Celles utilisées exigent deux tensioactifs: un fluoré pour abaisser la tension superficielle, un hydrocarboné pour abaisser la tension interfaciale; un seul tensioactif serait alors nécessaire puisqu'il présenterait à la fois un faible γ_s et un faible γ_i .

Partie expérimentale

Préparation des composés 1 et 2

Dans un ballon rodé équipé d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'une agitation magnétique, on place une solution de 0,01 mol de 2-*F*-alkyléthylamine dans 10 ml de méthanol. On ajoute goutte à goutte et lentement par l'ampoule à brome une solution de 0,012 mol d'épichlorhydrine dans 10 ml de méthanol sous agitation. L'addition terminée, on laisse le mélange réactionnel sous agitation et à température ambiante jusqu'à disparition totale de l'amine *F*-alkylée (24 h).

On observe alors un solide blanc. Le méthanol est évaporé et le produit séché. Une recristallisation dans l'éther éthylique permet de récupérer la chlorhydrine sous forme de cristaux blancs.

Nous donnons à titre d'exemple, les résultats analytiques obtenus pour le composé 2: RMN¹H(CDCl₃/TMS): δ 1,62–3,31 ppm, 8H, R_FCH₂CH₂-NHCH₂CHOH; δ 3,58 ppm, 2H, CH₂Cl; δ 3,72 ppm, 1H, CH. RMN¹⁹F(CDCl₃/CFCl₃): δ -81,5 ppm, 3F, CF₃; δ -126,7 ppm, 2F, CF_{2 ω} ; δ -124,2 ppm, 4F, (CF₂)_{2 γ} ; δ -122,8 ppm, 2F, CF_{2 β} ; δ -114,4 ppm, 2F, CF_{2 α} . S.M. (nombre de masse, formule):

456, $M - 1(^{37}\text{Cl})$; 454, $M - 1(^{35}\text{Cl})$; 420, $\text{R}_f\text{C}_2\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{CHOHCH}_2^+$;

406, $\text{R}_f\text{C}_2\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{CHOH}^+$; 376, $\text{R}_f\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}=\text{CH}_2^+$;

169, C_3F_7^+ ; 124, $\text{CH}_2=^+\text{NHCH}_2\text{CHOHCH}_2 - ^{37}\text{Cl}$;

122, $\text{CH}_2=^+\text{NHCH}_2\text{CHOHCH}_2 - ^{35}\text{Cl}$; 119, C_2F_5^+ ; 69, CF_3^+ .

Microanalyse: Calc.: C, 28,98; F, 54,23; H, 2,41%. Tr.: C, 29,35; F, 54,57; H, 2,37%.

Préparation des composés 3 et 4

Dans un ballon rodé équipé d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'une agitation magnétique, on place une suspension de 0,01 mol de 3-[2-*F*-alkyléthylamino]-1-chloro-2-hydroxypropane dans l'éther éthylique et 10 ml d'une solution aqueuse à 50% de soude caustique.

Le mélange est chauffé à 40 °C et laissé sous agitation pendant 12 h. On dilue alors avec de l'eau, on laisse décanter le mélange, puis on extrait la phase aqueuse trois fois à l'éther éthylique. Les phases éthérées sont rassemblées, rincées abondamment à l'eau et séchées sur sulfate de sodium. L'éther éthylique est ensuite évaporé pour donner un liquide visqueux correspondant à une 2-*F*-alkyléthylglycidylamine.

Nous donnons à titre d'exemple les résultats analytiques obtenus pour le composé 4: RMN¹H(CDCl₃/TMS): δ 1,32 ppm, 1H, NH; δ 1,72–3,33 ppm, 8H, 4XCH₂; δ 3,63 ppm, 1H, CH. RMN¹⁹F(CDCl₃/CFCl₃): δ -81,3 ppm, 3F, CF₃; δ -126,4 ppm, 2F, CF_{2 ω} ; δ -124,1 ppm, 4F, (CF₂)_{2 γ} ; δ -122,7 ppm, 2F, CF_{2 β} ; δ -114,3 ppm, 2F, CF_{2 α} . S.M. (nombre de masse, formule):

419, M^+ ; 376, $\text{R}_f\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}=\text{CH}_2^+$; 119, C_2F_5^+ ;

100, $\text{CH}_2 - \overset{+}{\text{N}}\text{HCH}_2\text{CH} - \text{CH}_2$; 86, $\text{CH}_2 = \overset{+}{\text{N}}\text{HCH}_2\text{CH} - \text{CH}_2$; 69, CF_3^+ .

CH₂

O

O

Microanalyse: Calc.: C, 31,52; F, 58,93; H, 2,39%. Tr.: C, 31,67; F, 58,63; H, 2,4%.

Préparation des composés 5 à 18

Voie 1

Dans un ballon rodé, équipé d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, on place dans un rapport stoechiométrique 1/2 la 2-*F*-alkyléthylglycidylamine et une amine secondaire hydrocarbonée respectivement (si l'on utilise des amines volatiles comme la diméthylamine on peut utiliser cette dernière en quantités plus importantes). Le mélange est chauffé à 40 °C jusqu'à consommation totale de l'époxyde (~24 h). L'excès d'amine hydrocarbonée est alors éliminé lors de la distillation.

Nous donnons à titre d'exemple les résultats analytiques obtenus pour le composé 18: RMN¹H(CDCl₃/TMS): δ 2,50 ppm, 12H, CH₂CH₂NH-CH₂CHOHCH₂N(CH₃)C₂H₄OH; δ 3,00 ppm, 4H, CH₂CH₂NHCH₂CH-OHCH₂N(CH₃)CH₂CH₂OH; δ 3,68 ppm, 2H, CH₂CH₂OH; δ 3,84 ppm, 1H,

$\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2$. $\text{RMN}^{19}\text{F}(\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3)$: $\delta - 81,5$ ppm, 3F, CF_3 ; $\delta - 126,9$ ppm, 2F, $\text{CF}_{2\omega}$; $\delta - 124,1$ ppm, 4F, $(\text{CF}_2)_{2\gamma}$; $\delta - 122,7$ ppm, 2F, $\text{CF}_{2\beta}$; $\delta - 114,4$ ppm, 2F, $\text{CF}_{2\alpha}$. S.M. (nombre de masse, formule):

494, M^+ ; 406, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\overset{+}{\text{N}}\text{HCH}_2$;

CHOH

376, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\overset{+}{\text{N}}\text{H}=\text{CH}_2$; 88, $\text{CH}_2=\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$.

Microanalyse: Calc., C, 34,03; F, 49,99; H, 3,85%. Tr.: C, 33,97; F, 50,03; H, 3,89%.

Voie 2

Dans un ballon rodé muni d'un agitateur magnétique et d'un réfrigérant, on introduit des quantités équimolaires de 2-*F*-alkyléthylamine et d'une *N,N*-dialkylglycidylamine. Le mélange est chauffé à 30–40 °C pendant 16 h. On obtient un produit huileux que l'on distille sous pression réduite.

Nous donnons à titre d'exemple les résultats analytiques obtenus pour le composé 12: $\text{RMN}^1\text{H}(\text{CDCl}_3/\text{TMS})$: $\delta 0,78$ ppm, 6H, 2XCH_3 ; $\delta 1,36$ ppm, 8H, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$; $\delta 2,45$ ppm, 12H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{-N}(\text{CH}_2\text{Pr})_2$; $\delta 2,95$ ppm, 2H, $\text{R}_F\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$; $\delta 3,73$ ppm, 1H, $\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2$. $\text{RMN}^{19}\text{F}(\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3)$ $\delta - 81,8$ ppm, 3F, CF_3 ; $\delta - 126,9$ ppm, 2F, $\text{CF}_{2\omega}$; $\delta - 124,3$ ppm, 4F, $(\text{CF}_2)_{2\gamma}$; $\delta - 122,8$ ppm, 2F, $\text{CF}_{2\beta}$; $\delta - 114,5$ ppm, 2F, $\text{CF}_{2\alpha}$. S.M. (nombre de masse, formule):

548, M^+ ; 376, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\overset{+}{\text{N}}\text{H}=\text{CH}_2$;

172, $\text{CH}_2-\overset{+}{\text{N}}(\text{Bu})_2$; 142, $\text{CH}_2=\overset{+}{\text{N}}(\text{Bu})_2$

CHOH

Microanalyse: Calc.: C, 41,63; F, 45,06; H, 5,29%. Tr.: C, 41,98; F, 44,79; H, 5,24%.

Préparation des composés 19 à 32

Dans un ballon rodé équipé d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, on introduit des quantités équimolaires de 3-(2-*F*-alkyléthylamino)-2-hydroxy-3-dialkylaminopropane et d'un halogénure organique fonctionnalisé ou non en solution dans 2 à 3 fois son volume d'éther éthylique. Le mélange obtenu est chauffé à reflux et laissé sous agitation jusqu'à consommation totale de l'amine tertiaire. Le sel d'ammonium précipite sous forme d'huile, de pâte blanchâtre ou de cristaux blancs. Le solvant est distillé sous pression réduite pour récupérer les sels d'ammonium quaternaires obtenus.

Remarque: L'utilisation du bromoéthanol ou du bromure de benzyle nécessite une température de réaction plus élevée, aussi utilise-t-on le chloroforme anhydre au reflux. Pour la même raison, c'est l'isopropanol qui est utilisé avec le monochloroacétate de sodium que l'on fait réagir en excès (6%) et à 90 °C. L'isopropanol est ensuite distillé; le résidu obtenu est alors

lavé abondamment à l'éther éthylique anhydre, puis filtré sur verre fritté et repris au méthanol puis à nouveau filtré sur verre fritté.

Les spectres RMN ont été enregistrés pour la RMN ^1H sur un Bruker W-80 (80 MHz) et pour la RMN ^{19}F sur un Bruker WS-90DS (84, 67 MHz). Les spectres de masse ont été effectués sur un Nermag R-10-10B (70eV). Les analyses élémentaires ont été réalisées par les laboratoires d'analyse du CNRS.

Remerciements

Nous remercions la Société ATOCHEM pour son aide matérielle.

Bibliographie

- 1 S. Szönyi, R. Vandamme et A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, **30** (1985) 37.
- 2 G. Chretien, dans 'Matériaux composites à matrice organique', *Technique et Documentation Lavoisier*, (1986) 125.
- 3 C. Coudures, R. Pastor et A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, **24** (1984) 93.
- 4 C. Coudures, S. Szönyi et A. Cambon (Biro), *Fr. Pat.* 2 529 890 (1984).
- 5 M. M. Chaabouni, A. Baklouti, S. Szönyi et A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, **46** (1990) 307.
- 6 W. Hickinbottom, *J. Chem. Soc.*, (1948) 1331.
- 7 R. N. Haszeldine et K. Deedham, *J. Chem. Soc.*, (1952) 3483.
- 8 W. Blöchl, *Ger. Pat.* 2 018 461 (1971).
- 9 R. B. Hager et S. S. Toukan (Pennwalt Corp.), *Ger. Pat.* 2 342 888 (1972).
- 10 H. Jaeger (Ciba Ltd.), *Ger. pat.* 2 104 731 (1971).
- 11 F. Szönyi et A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, **42** (1989) 59.
- 12 F. Szönyi, F. Guennouni et A. Cambon (Atochem), *Fr. Pat.* 8 614 718 (1986).
- 13 A. Sismondì, P. S. Abenin et A. Cambon (Atochem), *Fr. Pat.* 8 817 240 (1988).
- 14 E. Bollens, F. Szönyi et A. Cambon (Atochem), *Fr. Pat.* 8 906 639 (1989).