

Synthèse de nouveaux intermédiaires *F*-alkyles précurseurs de tensioactifs cationiques hautement fluorés*

A. Sismondi, P. Abenin, L. Joncheray et A. Cambon

Laboratoire de Chimie Organique du Fluor, Université de Nice-Sophia Antipolis, U.F.R. Sciences, Parc Valrose, 06034 Nice Cédex (France)

(Reçu le 28 octobre 1991; accepté le 30 novembre 1991)

Abstract

The syntheses of *F*-alkyl compounds such as $R_F C_2 H_4 Q C(=O) C H_2 Br$ (where $R_F = C_4 F_9, C_6 F_{13}, C_8 F_{17}$ and $Q = S, O, NH$) by the reaction of bromoacetyl bromide with an *F*-alkyl compound such as $R_F C_2 H_4 QH$ are reported. These compounds show high reactivity with nucleophilic substrates. They are intended for use as precursors of surfactants or as precursors of monomers for the elaboration of artificial vesicles.

Résumé

Dans ce travail nous rapportons la synthèse de molécules *F*-alkylées du type:

$R_F C_2 H_4 Q C(=O) C H_2 Br$ (avec $R_F = C_4 F_9, C_6 F_{13}, C_8 F_{17}$; $Q = S, O, NH$) par réaction du bromure de bromoacétyle sur une molécule perfluorée du type $R_F C_2 H_4 QH$. Ces composés sont extrêmement réactifs vis-à-vis des nucléophiles. Ils sont susceptibles d'être utilisés comme précurseurs d'agents tensio-actifs ou comme précurseurs de monomères pour l'élaboration de vésicules artificielles.

Introduction

L'objectif de notre travail est l'obtention d'halogénures fluorés susceptibles de donner lieu à des réactions de substitution nucléophile, afin d'aboutir à des molécules tensioactives cationiques.

Les bromures de perfluoroalkylthiométhyles du type $R_F C_2 H_4 S C H_2 Br$ (avec $R_F = C_4 F_9, C_6 F_{13}, C_8 F_{17}$) sont des composés largement utilisés dans notre laboratoire comme précurseurs de tensioactifs perfluorés [1].

Les composés du type acétate, thioacétate ou acétamide de perfluoroalkyle de formule générale $R_F C_2 H_4 Q C O C H_2 Z$ [2] (avec $R_F = C_4 F_9, C_6 F_{13}, C_8 F_{17}$; $Q = O, S, NH$ et $Z = Br$) sont des homologues structuraux de $R_F C_2 H_4 S C H_2 Br$.

L'avantage de ces intermédiaires du type $R_F C_2 H_4 Q C O C H_2 Z$ par rapport aux composés connus $R_F C_2 H_4 (C H_2)_n Z$ est que si l'on tente une réaction de

*En hommage au Pr. Hass pour son 60ème anniversaire.

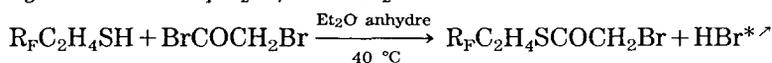
substitution nucléophile du groupement Z, toute réaction d'élimination peut être évitée. De plus, la position de l'atome d'halogène en β d'un groupe attracteur d'électrons conduit à une forte polarisation de la liaison C-halogène [3, 4]. Dans ce cas, les halogénures d'alkyle peuvent réagir dans des conditions douces avec des agents nucléophiles très variés [5].

Si de nombreux exemples de synthèses des composés de ce type en série hydrocarbonée sont rapportés, (les thiols, les alcools, et les amines hydrocarbonés réagissent sur les halogénures d'acide pour conduire aux thioesters, esters et amides correspondants [6-14]), aucun ne présente de longue chaîne susceptible de conduire à des tensioactifs.

Nous rapportons dans ce travail les réactions de substitution des *F*-alkyl-2 éthanethiols, des *F*-alkyl-2 éthanols et des *F*-alkyl-2 éthylamines sur le bromure de bromoacétyle, susceptibles de conduire à de nouveaux tensioactifs hautement fluorés.

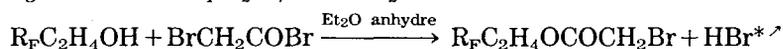
Résultats et discussion

Synthèse des $R_F C_2 H_4 S C O C H_2 B r$



La réaction est effectuée sous atmosphère d'azote. Les différents produits obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1.

Synthèse des $R_F C_2 H_4 O C O C H_2 B r$



La réaction est similaire à celle des thiols. Le composé attendu est bien obtenu, mais la réaction est incomplète. Pour consommer totalement le réactif fluoré, il est nécessaire d'utiliser un excès de bromure d'acide (environ 15%), de prolonger le temps de réaction et d'augmenter la température du mélange réactionnel à 60 °C.

Cette différence de réactivité est certainement due à la plus faible nucléophilie de l'alcool par rapport au thiol.

Les produits obtenus sont rassemblés dans le Tableau 2.

TABLEAU 1

R_F	Rdt. (%)	Eb. (°C/mmHg)
$C_4 F_9$	70	60-61/1
$C_6 F_{13}$	78	89-90/1
$C_8 F_{17}$	72	117-118/1

*Le HBr dégagé est piégé par une solution de soude.

TABLEAU 2

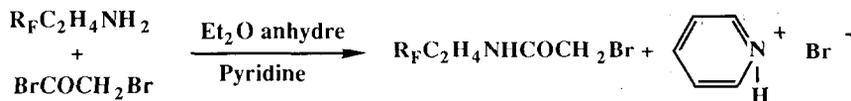
R _F	Rdt. (%)	Eb. (°C/mmHg)
C ₄ F ₉	69	60/1
C ₆ F ₁₃	68	74/1
C ₈ F ₁₇	65	110–111/1

TABLEAU 3

R _F	Rdt. (%)	Eb. (°C/mmHg)	F (°C)
C ₄ F ₉	75	80/1	—
C ₆ F ₁₃	70	85/1	—
C ₈ F ₁₇	70		70

Synthèse des R_FC₂H₄NHCOCH₂Br

Dans le cas des perfluoroalkylamines, la réaction est effectuée en présence d'une amine tertiaire (pyridine), permettant de fixer l'acide bromhydrique dégagé.



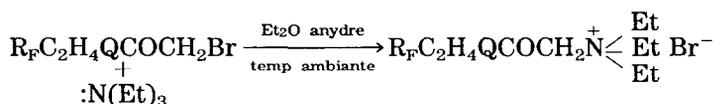
Pour éviter que la pyridine ne réagisse avec le bromoacétamide de perfluoroalkyl-2 formé, l'addition se fait lentement et la proportion stoechiométrique d'une mole de pyridine pour une mole de bromure de bromoacétyle est rigoureusement respectée.

Les produits obtenus sont rassemblés dans le Tableau 3.

Afin de commencer l'étude de la réactivité des composés synthétisés ci-dessus, nous avons tenté une réaction de substitution nucléophile par une amine tertiaire.

Les amines tertiaires substituent l'atome d'halogène d'autant mieux que le doublet de l'atome d'azote est effectivement libre, c'est-à-dire lorsqu'il n'est pas conjugué, ni encombré par des substituants trop volumineux [15].

Ainsi notre choix s'est porté sur la triéthylamine:



Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 4.

Ces résultats ont été très encourageants. L'étude de la réactivité de ces composés se poursuit, afin d'obtenir des agents tensioactifs ou des monomères utilisables à l'élaboration de vésicules artificielles.

TABLEAU 4

R _F	Q	Rdt. (%)	F (°C)
C ₆ F ₁₃	NH	91	145
C ₆ F ₁₃	O	98,5	150
C ₆ F ₁₃	S	90	130

Partie expérimentale

Les spectres IR ont été effectués sur un spectromètre Leitz-Wetzlar TTTG. Les spectres RMN ont été enregistrés par la RMN ¹H sur un Brucker W-80, et pour la ¹⁹F RMN sur un Brucker WS-90DS (84,67 MHz). Les spectres de masse ont été effectués sur un Nermag R-10-10B (70 eV).

Préparation des thioacétate et acétate de perfluoroalkyle

R_FC₂H₄SCOCH₂Br et R_FC₂H₄OCOCH₂Br

Mode opératoire général

Dans un ballon rodé surmonté d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'un dispositif permettant de piéger HBr, on place 0,01 mol de R_FC₂H₄QH (Q=S; O).

Le montage est purgé à l'azote et refroidi à 0 °C. On ajoute alors goutte à goutte par l'ampoule à brome 0,011 mol de bromure de bromoacétyle dissous dans environ 15 ml d'oxyde de diéthyle anhydre. La réaction débute à froid puis est chauffée pendant 12 h (40 °C pour Q=S et 60 °C pour Q=O). Le mélange est ensuite hydrolysé (10 ml d'eau) puis extrait à l'oxyde de diéthyle. La phase organique est abondamment rincée à l'eau légèrement basique jusqu'à pH voisin de la neutralité puis séchée sur Na₂SO₄, filtrée et le solvant est évaporé. Le résidu est distillé sous pression réduite. Les rendements varient entre 68 et 78% (cf. Tableaux 1 et 2).

Caractéristiques spectrales: C₆F₁₃C₂H₄SCOCH₂Br: M=501. IR (cm⁻¹): 1697 (C=O); 1316–1112 (C–F). RMN ¹H CDCl₃/TMS δ: 2, 3–2 et 3, 3–3

O
||

(4H, 2m, C₆F₁₃CH₂CH₂); 4(2H, s, SCCH₂Br) ppm. RMN ¹⁹F* CDCl₃/CFCl₃ δ: -81,4 (3F, CF₃); -115,1 (2F, CF_{2α}); -122,4 (2F, CF_{2β}); -126,7 (2F, CF_{2ω}); -123,5 (4F, (CF₂)_{nγ}) ppm. Spectrométrie de Masse (m/z, formule, pourcentage): 121–123 (O⁺≡CCH₂Br, 100–94); 458–460 (C₆F₁₃C₂H₄SBr, 15–16); 407 (C₆F₁₃C₂H₄SC≡O⁺, 2); 393 (C₆F₁₃C₂H₄S⁺=CH₂, 8).

C₆F₁₃C₂H₄OCOCH₂Br: M=485. IR (cm⁻¹): 1751 (C=O); 1100–1300 (C–F). RMN ¹H CDCl₃/TMS δ: 2,1–2,9 (2H, m, C₆F₁₃CH₂); 4,48 (2H, CH₂O–CO); 3,84 (2H, s, OCOCH₂Br) ppm. RMN ¹⁹F* CDCl₃/CFCl₃ δ: -81,5 (3F, CF₃); -114,3 (2F, CF_{2α}); -122,5 (2F, CF_{2β}); -126,8 (2F, CF_{2ω});

*La désignation des atomes de fluor est la suivante: CF₃–CF_{2ω}–(CF₂)_{nγ}–CF_{2β}–CF_{2α}–C₂H₄S.

-124-123,6 (4F, (CF₂)_{nγ}) ppm. Spectrométrie de Masse (*m/z*), formule, pourcentage): 121-123 (O≡CCH₂Br, 86-79); 151-153 (CH₂= $\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}$ CH₂Br,

4,4); 69 (CF₃, 100); 77 (CF₂-CH=CH₂⁺ 78).

Préparation des acétamides de perfluoroalkyle R_FC₂H₄NHCOCH₂Br

Mode opératoire

Dans un ballon rodé surmonté d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome on place 12 mmol de bromure de bromoacétyle en solution dans 10 ml d'oxyde de diéthyle anhydre.

Le montage est purgé à l'azote et refroidi à 0 °C. On ajoute alors goutte à goutte un mélange de 10 mmol d'amine primaire fluorée, 10 mmol de pyridine dans 20 ml d'oxyde de diéthyle anhydre. L'addition terminée, on laisse le mélange revenir à température ambiante et on le maintient sous agitation pendant 12 h. Le mélange est ensuite acidifié (avec une solution de HCl 35%). Après filtration, le filtrat est extrait à l'oxyde de diéthyle. La phase organique est séchée sur Na₂SO₄, filtrée et le solvant évaporé.

On obtient un solide blanc que l'on recristallise dans de l'éther de pétrole. Les acétamides halogénés peuvent également être récupérés par distillation, car leurs points de fusion sont peu élevés. Les rendements varient entre 70 et 75% (cf. Tableau 3).

Caractéristiques spectrales: C₆F₁₃C₂H₄NHCOCH₂Br: M = 484. IR (cm⁻¹): 1650 (C=O); 1100-1350 (C-F); 3350 (N-H). RMN ¹H CDCl₃/TMS δ: 1,98-2,77; 3,84-3,48 (4H, 2m, C₆F₁₃CH₂CH₂); 3,96 (2H, s, NHCOCH₂Br); 6,93 (1H, massif, NH) ppm. RMN ¹⁹F* CDCl₃/CFCl₃ δ: -81,5 (3F, CF₃); -114,6 (2F, CF_{2α}); -122,6 (2F, CF_{2β}); -126,9 (2F, CF_{2ω}); -124 (4F, (CF₂)_{nγ}) ppm. Spectrométrie de Masse (*m/z*, formule, pourcentage):

44(H₂N $\overset{\overset{\text{CH}_2}{\diagup}}{\text{---}}$ CH₂, 71); 390 (C₆F₁₃C₂H₄NH=C=O⁺, 100); 362 (C₆F₁₃-C₂H₄NH⁺, 23); 121-123 (BrCH₂-CO⁺, 20-17); 56 (CH₂= $\overset{\overset{\text{N}}{\parallel}}{\text{C}}$ =O, 22).

Préparation d'un ammonium quaternaire R_FC₂H₄QCCH₂ $\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{N}}^+(Et)_3$ Br⁻

Mode opératoire

Dans un ballon rodé surmonté d'un réfrigérant, on introduit des quantités équimoléculaires du bromure R_FC₂H₄QCOCH₂Br (avec Q = S; O; NH) et d'une amine tertiaire (ici triéthylamine) en solution dans 2 ou 3 fois son volume d'oxyde de diéthyle anhydre.

Le mélange est agité au reflux. L'ammonium quaternaire précipite sous forme d'un solide blanc. L'agitation est maintenue jusqu'à ce que la réaction n'évolue plus (contrôle C.P.V.). Le solvant est alors chassé sous vide et l'on obtient un solide blanc. Les rendements varient entre 91 et 98,5% (cf. Tableau 4).

*La désignation des atomes de fluor est la suivante: CF₃-CF_{2ω}-(CF₂)_{nγ}-CF_{2β}-CF_{2α}-C₂H₄S.

Remerciements

Nous remercions la Société ATOCHEM pour son aide matérielle.

Bibliographie

- 1 (a) F. Marty, E. Bollens, E. Rouvier et A. Cambon, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1989) 484;
(b) F. Marty, E. Bollens, E. Rouvier et A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, 48 (1990) 239.
- 2 A. Sismondi, P. Abenin et A. Cambon (Atochem), *FR88/17240* (1988).
- 3 H. J. Barber, H. J. Cottrell et M. B. Green, *J. Appl. Chem.*, 4 (1954) 110.
- 4 H. Dolman, A. Tempel, H. Koopman, K. Wellinga et D. Hamminga, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 88 (1969) 417.
- 5 F. D. Bordwell, G. D. Cooper et H. Morita, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 376.
- 6 W. F. Bruce et J. Seitfer, *US Pat. 2 548 863* (1951).
- 7 D. C. Chan (Chevron Research Co.), *Ger. Pat. 2 545 964* (1976).
- 8 J. F. Dellaria Jr., C. Nordeen et L. Swett, *Synth. Commun.*, 16 (1986) 1043.
- 9 J. Dineshkumar et J. Wemple, *J. Org. Chem.*, 39 (1974) 8938.
- 10 T. Wakni, H. Yamaguchi et S. Motoki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 50 (1977) 1645.
- 11 Y. G. Gololobov, L. I. Kruglik et V. P. Luk'yanchuk, *Zh. Org. Khim.*, 13 (1977) 515.
- 12 M. Kuchini (Ciba-Geigy A.G.), *Ger. Pat. 5 507 929* (1975).
- 13 W. G. Phillips (Monsanto Co.), *US Pat. 3 878 248* (1975).
- 14 Sumimoto Chemical Co. Ltd., *Fr. Pat. 2 244 482* (1975).
- 15 F. Szönyi, *Thèse de 3ème cycle*, Université de Nice, 1984.