

Synthèse et structure des sulfites cycliques d'éthylène *F*-alkylés; précurseurs de nouveaux tensioactifs amphotères fluorés

Fatiha Benomar, Emile Rouvier, Joël Fayn, Aimé Cambon *

Laboratoire de Chimie Organique du Fluor, Université de Nice Sophia-Antipolis, Faculté des Sciences, BP 71, 06108 Nice Cedex, France

Reçu le 11 avril 1995; accepté le 2 août 1995

Abstract

New *F*-alkylated cyclic sulfites (4*F*-alkyl-1,2,3-dioxathiolane-2-oxides) were prepared from 1*F*-alkyl-ethane-1,2-diols and their structures determined. These intermediates can serve as precursors for a new route to new fluorinated amphoteric surfactants.

Résumé

De nouveaux sulfites cycliques d'éthylène *F*-alkylés (4*F*-alkyl-1,2,3-dioxathiolane-2-oxydes) ont été synthétisés à partir de 1*F*-alkyl-éthane-1,2-diols et leur structure déterminée. Ces intermédiaires réactionnels pourraient permettre d'obtenir par une voie nouvelle de nouveaux tensioactifs amphotères fluorés.

Keywords: *F*-Alkylated cyclic sulfides; NMR spectroscopy; Fluorinated amphoteric surfacts; IR spectroscopy; Mass spectrometry; Preparation

1. Introduction

Des brevets récents et les études déjà réalisées, soulignent les applications potentielles très prometteuses des tensioactifs amphotères fluorés, du fait de leurs propriétés remarquables [1–5].

Les tensioactifs amphotères possèdent en effet la propriété d'abaisser fortement les tensions interfaciales γ_i et, lorsqu'il s'agit de tensioactifs mixtes, c'est-à-dire possédant à la fois une chaîne hydrocarbonée R_H et une chaîne perfluorée R_F , d'abaisser également les tensions superficielles γ_s . Les tensioactifs amphotères permettent d'obtenir des agrégats particuliers tels que les vésicules et les micelles. Ils sont utilisés comme agents dispersants, détergents, mouillants ou moussants. Enfin, ils possèdent aussi une propriété particulière qui est la compatibilité avec les autres tensioactifs, du fait qu'ils sont constitués à la fois de groupements cationiques et anioniques. Mais, leur faible diversité dans le domaine des produits hautement fluorés, tient à différentes raisons, telle que la toxicité des réactifs mis en jeu, les temps de réaction trop longs, les intermédiaires coûteux ou non disponibles en série fluorée.

Nous avons donc tenté une voie nouvelle et originale en vue d'obtention de tensioactifs fluorés amphotères, à partir

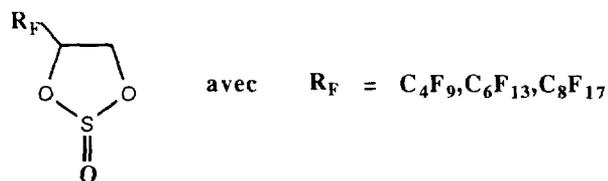


Schéma 1.

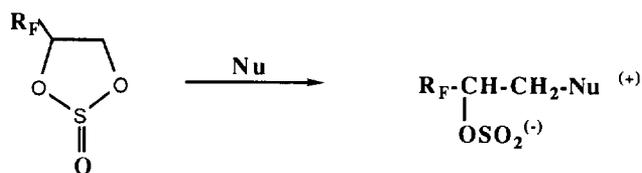
d'une nouvelle catégorie d'intermédiaires, les sulfites cycliques d'éthylène *F*-alkylés, s'affranchissant de ces inconvénients.

Ces derniers n'avaient jamais été exploités car il manquait les matières premières correspondantes, les glycols *F*-alkylés. Or, au cours d'une précédente étude au laboratoire, nous avons mis au point une synthèse simple des *F*-alkyl éthane 1,2-diol $R_F\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$.

En série hydrocarbonée, les sulfites cycliques d'éthylène [6] sont préparés par action du dioxyde de soufre sur un époxyde [7] (synthèse commerciale), par transestérification du diméthylsulfite avec un diol [8], ou encore par action du chlorure de thionyle sur les 1,2-diols [9].

Compte tenu des produits de départ disponibles en série *F*-alkylée, la méthode de synthèse la plus simple nous paraissait être celle faisant intervenir les *F*-alkyl éthane 1,2-diols [10] $R_F\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ en tant que produits de départ.

* Auteur auquel la correspondance doit être adressée.



avec Nu = R₁R₂N, R₁R₂S... R₁, R₂=H ou ≠H

Schéma 2.

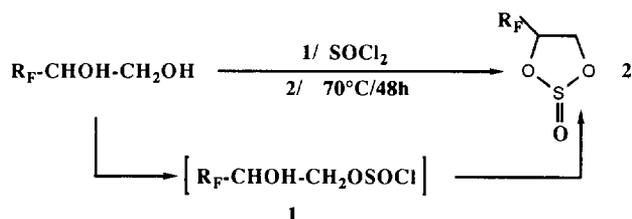


Schéma 3.

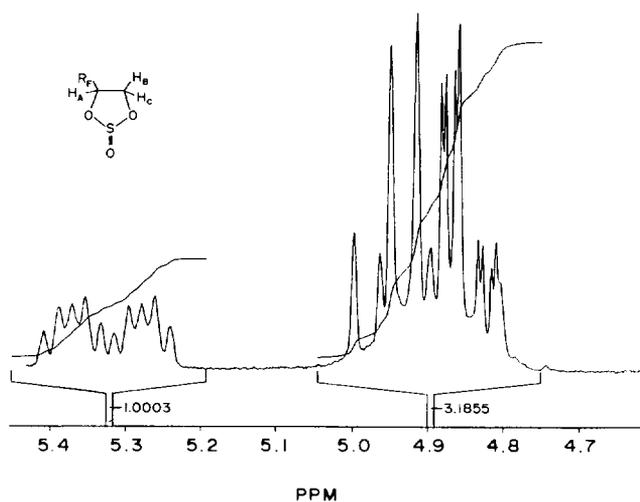


Schéma 4.

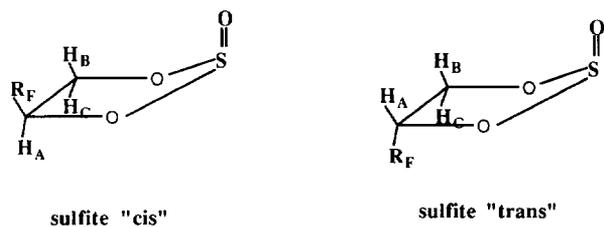


Schéma 5.

Nous avons souhaité préparer ces intermédiaires, en vue de l'obtention de tensioactifs fluorés mono- ou éventuellement bi-caténares.

L'avantage de cette stratégie est multiple: elle permet d'accéder en une seule étape aux tensioactifs amphotères fluorés; les temps de réaction sont courts; les rendements sont quasi-quantitatifs; les traitements sont simples; elle évite de passer par la synthèse des amines fluorées primaires, secon-

naires puis tertiaires afin de les quaterniser par la suite (méthode classique en série fluorée; cas où Nu = R₁R₂R₃N).

Ces nouvelles familles d'agents tensioactifs hautement fluorés de type bétainique, seront susceptibles de présenter à la fois des γ_s faibles (grâce à R_F) et des γ_i faibles (grâce à l'introduction de longues chaînes R_H provenant des nucléophiles). Ce type de tensioactifs, communément appelés 'sulfo-bétaines' ou 'sulfitebétaines', est généralement préparé en série hydrocarbonée par quaternisation d'amines tertiaires avec un agent électrophile cyclique la 1,3-propane sultone [11] ou encore par l'utilisation d'acides sulfoniques α,β -insaturés [12].

L'utilisation de la propane sultone conduit à une grande variété de tensioactifs amphotères avec de bons rendements; cependant, du fait de sa toxicité et de son prix élevé, elle ne peut être utilisée à l'échelle industrielle.

De même, l'utilisation d'acides sulfoniques, α,β -insaturés semble peu efficace compte tenu du temps de réaction (plusieurs semaines) qu'ils nécessitent.

Dans le travail que nous présentons, nous proposons la synthèse et les caractéristiques physiques de ces intermédiaires, les sulfites cycliques d'éthylène *F*-alkylés.

2. Résultats et discussions

La synthèse des sulfites cycliques *F*-alkylés se réalise en une seule étape, par action du chlorure de thionyle [9,11–13] sur les *F*-alkyl éthane 1,2-diols.

Les meilleurs résultats ont été obtenus en l'absence de tout solvant. Nous pensons que le mécanisme de la réaction, fait intervenir un intermédiaire, le chlorosulfite fluoré R_FCHOHCH₂OSOCI (1) qu'il n'a pas été possible d'isoler. Il s'agit d'un composé fort instable et qui se transforme très rapidement, en sulfite correspondant. Cette hypothèse est basée sur le fait bien connu, que la fonction alcool primaire est bien plus réactive que la fonction secondaire en alpha de la chaîne *F*-alkylée.

Nous avons obtenu deux produits en fin de réaction, que nous n'avons pas pu séparer par les techniques habituellement utilisées, telle que la distillation ou encore la chromatographie sur couche mince.

Nous avons tenté de déterminer leur structure, par étude du spectre RMN du proton du mélange.

2.1. Etude du spectre RMN ¹H

Les spectres RMN du proton du mélange obtenu, sont identiques quel que soit le groupement R_F (cf. Schéma 4).

La complexité du spectre, démontre immédiatement que les protons H_A, H_B et H_C ne sont pas équivalents; il rappelle ce qui est observé en série hydrocarbonée [14]. Il est bien connu que la configuration de l'atome de soufre dans les molécules de type X₂S=O est pyramidal; le groupement sulfite est de même pyramidal et donnerait ainsi naissance à une isomérisation de type *cis/trans*.

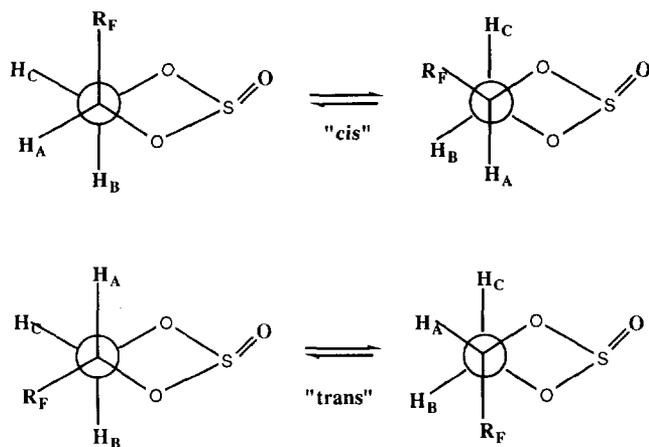


Schéma 6.

Tableau 1
Rendement et caractéristiques physiques des sulfites *F*-alkylés

R _F	Rdt. (%)	F (°C)	Eb. (°C/30 mmHg)
C ₄ F ₉	60		38–40
C ₆ F ₁₃	85		62–65
C ₈ F ₁₇	88	79–81	

Tableau 2
RMN ¹⁹F (δ, ppm) des sulfites cycliques d'éthylène *F*-alkylés

R _F	CF ₃	CF _{2ω}	(CF ₂) _β	CF _{2α}
C ₄ F ₉	-81,4	-126,6	-123,5 (2F)	-122,1 -127,7
C ₆ F ₁₃	-81,3	-126,6	-122,5 (2F) -123,3 (4F)	-121,1 -128,2
C ₈ F ₁₇	-81,2	-126,6	-122,6 (8F) -123,3 (2F)	-122,0 -128,1

Ainsi, les sulfites cycliques dérivés des *F*-alkyl éthane 1,2-diols, existeraient sous forme de deux isomères, schématisés ci-dessus (Schémas 5 et 6).

Le spectre RMN du proton, du mélange des deux isomères est complexe, du fait de l'existence en solution d'un équilibre conformationnel pour chaque isomère.

Les spectres RMN ¹H présentent un quintuplet dédoublé centré sur 5,35 ppm et un massif complexe entre 4,75 et 5,1 ppm. Comme en série hydrocarbonée, nous avons émis l'hypothèse que le premier signal, qui est un système ABCX, correspondrait au proton H_A de l'isomère 'trans' [³J(H_A-F) = 18 Hz; ³J(H_A-H_C) = 6,40 Hz; ³J(H_A-H_B) = 7,30 Hz]. Les deux autres protons H_B et H_C résonnent sous forme d'un signal complexe entre 4,75 et 5,1 ppm, en partie masqué par le signal des protons de l'isomère 'cis'.

L'irradiation du signal correspondant à H_A *trans* confirme le pourcentage des deux isomères déterminés par CPG, à savoir 65% d'isomère *trans* et 35% d'isomère *cis*; la longueur de la chaîne R_F n'ayant aucune influence sur les rapports *cis*/

trans. Comme en série hydrocarbonée [14,15], les sulfites cycliques *F*-alkylés sont un mélange de deux produits isomères.

Les rendements et les caractéristiques physiques des sulfites *F*-alkylés obtenus, sont rassemblés dans le Tableau 1.

3. Partie expérimentale

Les spectres RMN ¹H et ¹⁹F ont été enregistrés sur un Bruker AC 200 (200 MHz), les spectres de masse sur un Nermag 10-10C (70 eV) et les spectres IR ont été effectués sur un Bruker IFS L5 FT.

Dans un ballon rodé, équipé d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'une agitation magnétique, on place sous atmosphère d'azote 0,01 mol de diol *F*-alkylé. On introduit très lentement par l'ampoule à brome, 0,1 mol de chlorure de thionyle. L'addition terminée, le mélange réactionnel est chauffé à 70 °C pendant 48 h. Après retour à la température ambiante, le réfrigérant est remplacé par une colonne à distiller et le chlorure de thionyle en excès est distillé sous pression réduite. Le résidu est dissous dans l'oxyde de diéthyle (60 ml).

La phase étherée est lavée avec une solution diluée d'acide chlorhydrique (0,5 M), puis avec une solution saturée de bicarbonate de sodium NaHCO₃. La phase étherée, séchée sur Na₂SO₄, est ensuite évaporée et le sulfite purifié soit par recristallisation dans l'hexane (R_F = C₈F₁₇), soit par distillation sous pression réduite (R_F = C₄F₉ et R_F = C₆F₁₃).

IR (cm⁻¹): (les spectres sont identiques quelle que soit la chaîne R_F), 1100–1300 ν(C-F); 1150 ν(S-O). RMN ¹H (CDCl₃/TMS): les spectres sont identiques quelle que soit la chaîne R_F (cf. texte). RMN ¹⁹F (CDCl₃/CFCl₃): CF₃-CF_{2ω}-(CF₂)_β-CF_{2α}- (Tableau 2). SM: (pour R_F = C₈F₁₇): 526 (M⁺); 506 (M-HF); 107 (M-R_F); 48 (SO⁺); 43 (C₂H₃O⁺).

4. Conclusion

Les sulfites cycliques d'éthylène sont des composés extrêmement importants en synthèse organique, mais la mise au point n'est pas aisée; l'une des méthodes les plus courantes, utilise comme intermédiaires les 1,2-diols. En série *F*-alkylée, nous avons pu optimiser leur synthèse et de ce fait, accéder aisément pour la première fois aux sulfites cycliques d'éthylène *F*-alkylés.

Il s'agit là de nouveaux intermédiaires réactionnels fluorés. Nous envisagerons d'exploiter la réactivité de cette classe de composés car il s'agit de composés fort réactifs: de par leur caractère électrophile marqué, ils devraient réagir aisément avec un grand nombre de substrats présentant des centres riches en électrons, et permettraient d'obtenir de nouvelles catégories de molécules tensioactives amphotères *F*-alkylées.

Remerciements

Nous remercions la Société Atochem pour son aide matérielle.

Bibliographie

- [1] J.P. Siskey, *Encyclopedia of Surface Active Agents*, Chemical Publishing Co., New York, 1952.
- [2] M. Dekker, *Surface Active Chemicals*, Pergamon Press, Inc., New York, 1972, Vols. 1–8.
- [3] H. Wiley, *Systematic Analysis of Surface Active Agents*, Interscience, London, 1957.
- [4] L. Raphael, *Manuf. Chem.*, 40 (1969).
- [5] S.M. Gawish, A.A.B. Hazzaa et El-Din Gebril, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 55 (1978) 745.
- [6] H. Distler et R. Widder, *Tenside*, 6 (1969) 241.
- [7] G.A. Razuvaev, U.S. Etlis et L.N. Grobov, *J. Gen. Chem. USSR*, 31 (1961) 1230.
- [8] P.A. Bristow, M. Khowaga et I.G. Tillet, *J. Chem. Soc.*, (1965) 5779.
- [9] (a) N. Carlson et E. Cretcher, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 1952; (b) Y. Gao et K.B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 7538.
- [10] A. Ayari, S. Szonyi, E. Rouvier et A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, 50 (1990) 67.
- [11] R. Ernst et E.J. Miller, *Amphoteric Surfactants, Surfactant Science Series*, Marcel Dekker, New York/Baste, 1982, Vol. 12, p. 75.
- [12] A. Le Berre et A. Delacroix, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1973) 2301.
- [13] L. Cazaux et P. Maroni, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 773.
- [14] U. Usieli, A. Pilersdorf, S. Shor, J. Katzhendler et S. Sarel, *J. Org. Chem.*, 39 (1974) 2073.
- [15] G. Pritchard et P.C. Lauterbur, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 2105.