

Synthèse et propriétés de *O*-fluoro alkyl *N,N'*-dialkylisourées

L. Badache^a, G. Bauduin^{b,*}, B. Boutevin^b, S. Rahal^a

^aLaboratoire de Synthèse Organique, Université des Sciences et de la Technologie, Houari BOUMEDIENE, B.P. 32, I.C., El Alia, 16111 Bab Ezzouar, Algiers, Algeria

^bLaboratoire de Chimie Appliquée, ESA 5076, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 8 Rue de l'Ecole Normale, 34296, Montpellier Cedex 5, France

Received 8 April 1998; accepted 8 July 1998

Abstract

Some *O*-fluoro alkyl *N,N'*-dialkyl isoureas are prepared by reacting fluorinated alcohols $R_FCH_2CH_2OH$ with dicyclohexyl- and diisopropyl-carbodiimides. *N,N'*-diisopropyl isoureas are checked as alkylation agents for amino acids and amines. They do not work at temperatures lower than 50°C and decompose into urea and fluorinated olefin at higher temperatures. *N,N'*-diisopropylisoureas hydrochlorides act as efficient surfactants in aqueous solutions.

Résumé

Une série de *O*-fluoro alkyl *N,N'*-dialkyl isourées est préparée par réaction d'alcools fluorés $R_FCH_2CH_2OH$ avec les dicyclohexyl- et diisopropyl-carbodiimides. Les *N,N'*-diisopropylisourées sont testées comme agents d'alkylation d'acides aminés et d'amines. Elles ne sont pas réactives à des températures inférieures à 50°C, et sont décomposées en urée et oléfine fluorée à des températures supérieures. Les chlorhydrates des *N,N'*-diisopropylisourées ont des propriétés tensioactives. © 1998 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Keywords: Fluorinated alcohols; Fluorinated isoureas; Synthesis; Reactivity; Surface activity

1. Introduction

Par réaction d'un alcool sur un carbodiimide, on peut obtenir une *O*-alkyl isourée, qui peut être utilisée comme agent d'alkylation ou d'estérification susceptible de conduire à des esters, des éthers, des thioéthers, des alkylamines et même des bétaïnes [1].

Les composés comportant une chaîne perfluorée sont bien connus pour leurs remarquables propriétés tensioactives [2–9].

Par rapport à leurs homologues hydrogénés, ils présentent en outre des stabilités thermiques et chimiques, ainsi que des propriétés spécifiques améliorées [6]. Pour ces raisons, des tensioactifs fluorés sont utilisés dans de nombreux domaines [10]. La réaction d'un alcool comportant une chaîne perfluorée avec un carbodiimide est donc susceptible d'ouvrir la voie à la préparation de nouveaux tensioactifs fluorés.

Le présent article décrit la synthèse de *O*-fluoroalkyl *N,N'*-dialkyl isourées, leurs réactivités, en particulier comme agents alkylants et les propriétés tensioactives de certains des composés hydrosolubles obtenus.

2. Préparation des *O*-fluoroalkyl *N,N'*-dialkyl isourées

Dans cette étude, trois alcools de type $R_FCH_2CH_2OH$ (avec $R_F = -C_6F_{13}$, $-C_8F_{17}$ et $-C_{10}F_{21}$) ont été retenus. Les *N,N'*-dialkyl carbodiimides à longue chaîne ne sont pas stables [11] et les carbodiimides aromatiques sont très difficiles à purifier [12]. Les carbodiimides stables et les plus courants (diisopropyl et dicyclohexyl) ont donc été choisis.

La réaction entre les alcools et les carbodiimides conduit à des isourées (réaction a), mais elle peut-être suivie d'une décomposition de l'isourée formée, comme l'indique la Fig. 1 (réaction b).

Les deux réactifs (réaction a) sont mis en réaction mole à mole en présence de chlorure cuivreux comme catalyseur (0.2 mg). Le mélange réactionnel est agité à l'abri de l'humidité. La réaction est suivie par spectrométrie infrarouge. On suit l'apparition d'une bande à 1660 cm^{-1} ($N=C=N$) et la disparition de la bande à 2100 cm^{-1} ($N=C=N$). A la température ambiante, le temps de réaction est de quelques jours. A 60°C, il se limite à quelques heures et, au delà de 80°C, la réaction de décomposition de l'isourée commence à se produire de manière significative. L'addition d'un solvant entraîne une augmentation de durée de la réaction.

*Corresponding author. Fax: +33-6714-353.

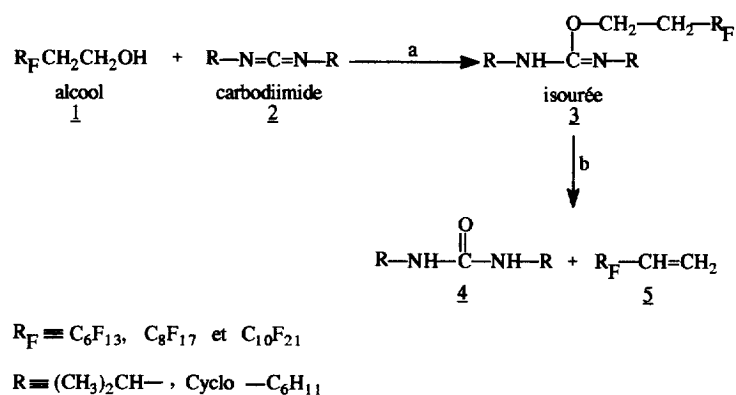


Fig. 1. Réaction d'alcools fluorés avec les carbodiimides.

A la fin de la réaction, le catalyseur est filtré et le filtrat est traité avec une solution d'ammoniaque. La phase organique est lavée avec l'eau jusqu'à ce que la phase aqueuse devienne incolore et le pH neutre. La phase organique est séchée.

Les produits bruts obtenus sont relativement purs (plus de 95% d'après la chromatographie liquide). Ils peuvent être encore purifiés par distillation sous pression réduite (10^{-3} torr). Les résultats des réactions réalisées sont présentés dans le Tableau 1. Les caractéristiques spectrogra-

phiques (déterminées sur un spectromètre à transformée de Fourier NICOLET 510P, pour l'infra-rouge et sur un appareil BRUKER AC-200 pour les RMN du proton et du carbone) des isourées purifiées sont indiquées dans les Tableau 2 (IR), Tableau 3 (RMN ^1H), et Tableau 4 (RMN ^{13}C). Les analyses élémentaires sont présentées dans le Tableau 5.

Ces caractéristiques, ainsi que les spectromètres de masse sont en accord avec les structures proposées.

En nous basant sur les travaux de Rihan et coll. [13] nous pouvons proposer un mécanisme qui rend compte du rôle

Tableau 1
Réaction des alcools avec les dialkyl carbodiimides

Composé 3	Eb (10^{-3} Torr)	F ($^{\circ}\text{C}$)	Rdt%	Temps (h)
R _F	R			
R ₆ F ₁₃	(CH ₃) ₂ CH-	72	90	5
C ₈ F ₁₇	(CH ₃) ₂ CH-	87	95	6
C ₁₀ F ₂₁	(CH ₃) ₂ CH-	30	98	6
C ₆ F ₁₃	-C ₆ H ₁₁	(1)	90(2)	10

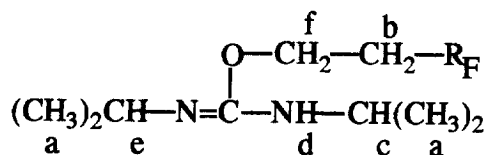
(1) L'isourée 3 se décompose au cours de la distillation.

(2) Rendement brut.

Tableau 2
Bandes caractéristiques d'absorption infra-rouge (cm^{-1}) des isourées purifiées

Composé 3		N=C=N	C-N	C-F
R _F	R			
-C ₆ F ₁₃	(CH ₃) ₂ CH-	1674	1325	1240
-C ₈ F ₁₇	(CH ₃) ₂ CH-	1674	1327	1240
-C ₁₀ F ₂₁	(CH ₃) ₂ CH-	1674	1325	1240

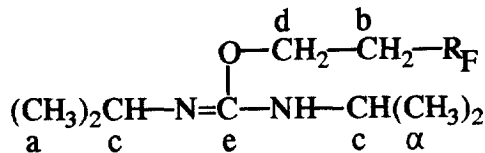
Tableau 3
Déplacements chimiques (en 10^{-6}) des protons des isourées purifiées (référence interne TMS)



R _F	Solvant	a	b	c	d	e	f
C ₆ F ₁₃	CDCl ₃	1.0 (12H) d ($J=6.4$)	2.4 (2H) t détriplé ($J_1=18.95$; $J_2=6.5$)	3.1 (1H) m	3.3 (1H) m	3.7 (1H) m	4.3 (2H) t ($J=6.5$)
C ₈ F ₁₃	CD ₃ OD	1.1 (12H) d ($J=6.3$)	2.5 (2H) t détriplé ($J_1=18.9$; $J_2=6.5$)	3.5 (1H) m	3.5 (1H) m	3.5 (1H) m	4.3 (2H) t ($J=6.5$)
C ₁₀ F ₂₁	CDCl ₈	1.1 (12H) d ($J=6.35$)	2.5 (2H) t détriplé ($J_1=18.9$; $J_2=6.4$)	3.85 (1H) m	4.2 (1H) s	4.2 (1H) m	4.8 (2H) t ($J=6.4$)

Tableau 4

Déplacements chimiques (en 10^{-6}) des carbones des isourées purifiées (référence interne TMS solvant CD_3OD)



R_F	a	b	c	d	e
C_8F_{13}	22.5	31.5	46.5	65	159.0
C_8F_{17}	22.0	30.5	45.0	65.5	159.5
$C_{10}F_{21}$	21.5	31.0	44	64.5	159.5

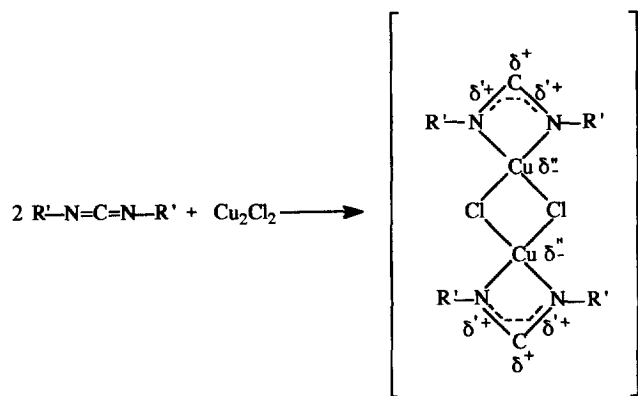
Les carbones de la chaîne fluorée apparaissent entre 107 et 130 ppm.

Tableau 5

Analyse élémentaire des diisopropyl isourées purifiées

R_F	%C calc./trouvé	%H calc./trouvé	%N calc./trouvé
C_6F_{13}	36.73/36.83	3.87/3.93	5.71/5.63
C_8F_{17}	34.57/34.45	3.20/3.25	4.62/4.74
$C_{10}F_{21}$	33.04/32.9	2.75/2.81	4.05/4.00

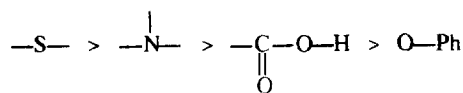
catalyseur du chlorure cuivreux dimère



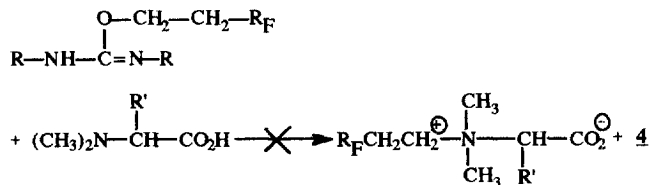
Comme le montre le schéma, la complexation des deux atomes d'azote du diimide par l'ion Cu^+ (qui joue le rôle d'acide de Lewis) augmente le caractère électrophile du carbone du diimide et favorise son attaque par l'oxygène de l'alcool. Scheme 1

3. Réactivité des *O*-fluoro alkyl *N,N'*-dialkyl isourées préparées

Dans un premier temps, l'utilisation des isourées purifiées comme agents d'alkylation est envisagée. Selon Mathias [1], l'ordre de réactivité des *O*-alkyl isourées vis-à-vis des composés polyfonctionnels en fonction des centres nucléophiles est le suivant:

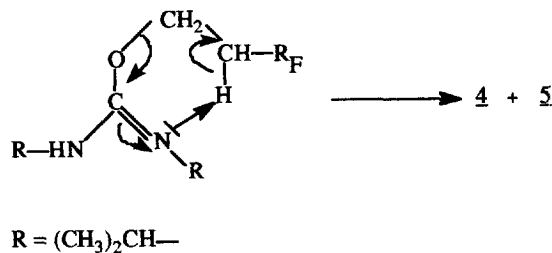


L'azote étant plus réactif que l'acide carboxylique, il devrait être possible d'alkyler sélectivement la fonction amine des acides aminés pour obtenir des bêtaïnes selon le schéma suivant:



Toutes les tentatives pour effectuer cette réaction ont échoué, même après estérification de l'acide et/ou protonation de l'amine, aussi bien pour la *N,N'*-diméthyl glycine que pour la proline. On observe systématiquement une protonation de l'isourée lorsque l'amine est protonée. Une élévation de la température entraîne une dégradation partielle de l'isourée.

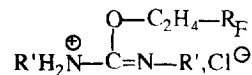
Ces résultats sont confirmés par l'étude de la réaction des isopropylisourées avec les amines protonées (la présence de protons est nécessaire [1]). Avec les amines moins basiques que les isourées, comme la diéthylamine, la pyridine ou la benzylamine, on observe seulement un transfert de proton sur l'isourée. Avec les amines plus basiques, comme la triéthylamine ou la pyrrolidine, aucune réaction d'alkylation ou de protonation ne se produit. Si on élève la température au dessus de 50°C , l'isourée est dégradée en oléfine fluorée et en urée, vraisemblablement au cours d'une réaction intramoléculaire.



Dans un deuxième temps, des possibilités d'obtention de tensio-actifs par transformation des isourées elles-mêmes sont explorées.

Les réactions de *N*-alkylation des isourées à des températures inférieures à 50°C se sont toutes soldées par des échecs, que ce soit avec l'iodure de méthyle (en présence de carbonate de sodium ou d'hydrure de sodium), avec le sulfate de diméthyle ou avec la 1,3-propane sultone.

Par contre, les chlorhydrates des isourées:



sont obtenus facilement par barbotage d'acide chlorhydrique gazeux dans les isourées sans solvant. Ce sont des produits solides dont les points de fusion sont indiqués dans le Tableau 6 et les caractéristiques infra-rouge, de RMN du

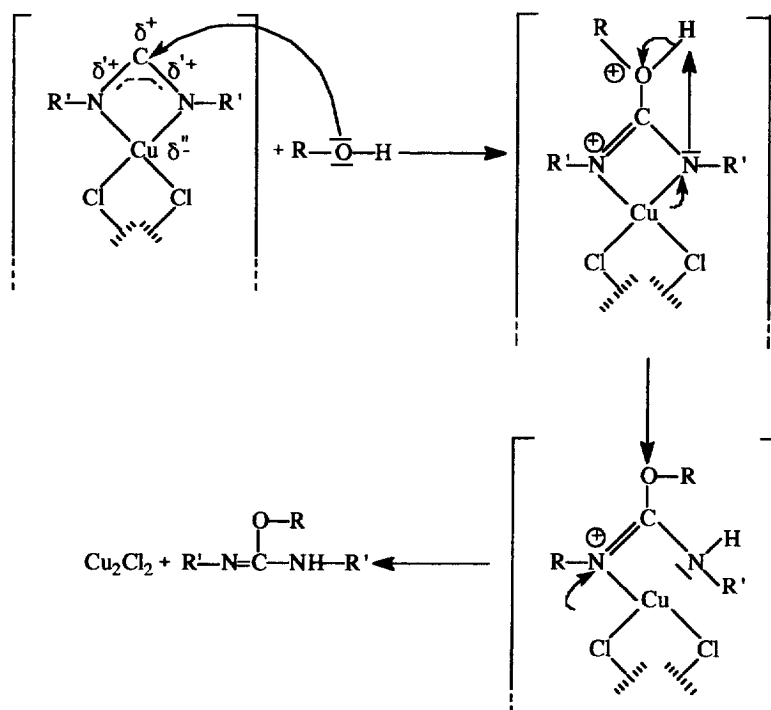
Schéma 1. Mécanisme proposé pour la réaction de formation des isourées catalysées par Cu_2Cl_2 .

Tableau 6

Points de fusion des chlorhydrates d'isourées purifiées

$$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_2-\overset{\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}_\text{F}}{\text{C}=\text{N}}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{Cl}^-$$

R_F	$-\text{C}_6\text{F}_{13}$	$-\text{C}_8\text{F}_{17}$	$-\text{C}_{10}\text{F}_{21}$
F ($^\circ\text{C}$)	105	55	85

proton et du carbone 13 et l'analyse élémentaire, dans les Tableaux 7–10, respectivement. La spectrométrie de masse confirme également les structures proposées.

Tableau 8

Déplacements chimiques (en 10^{-6}) des protons des chlorhydrates des diisopropylisourées (solvant CD_3OD , référence interne TMS)
$$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_2-\overset{\text{O}-\overset{\text{f}}{\text{CH}_2}-\overset{\text{b}}{\text{CH}_2}-\text{R}_\text{F}}{\text{C}=\text{N}}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2, \text{Cl}^-$$

a c e d a

R_F	a	b	c	d	e	f
C_6F_{12}	1.3 (12H) d ($J=6.4$)	3.0 (2H) t détripilé ($J_1=18.0$; $J_2=6.3$)	3.5 (1H) m	4.1 (1H) m	4.1 (1H) m	4.85 (2H) t ($J=6.3$)
C_8F_{17}	1.5 (12H) d ($J=6.45$)	3.05 (2H) t détripilé ($J_1=18.8$; $J_2=6.4$)	3.5 (1H) m	4.1 (1H) m	4.1 (1H) m	4.85 (2H) t ($J=6.4$)
$\text{C}_{10}\text{F}_{21}$	1.5 (12H) d ($J=6.4$)	3.05 t détripilé ($J_1=18.9$; $J_2=6.3$)	3.5 (1H) m	4.15 (1H) m	4.15 (1H) m	4.8 (2H) t ($J=6.3$)

Tableau 7

Bandes caractéristiques d'absorption infra-rouge (cm^{-1}) des chlorhydrates des diisopropyl isourées (KBr)

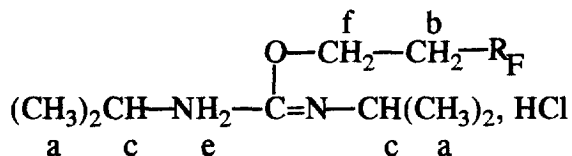
R_F	N–C=N	C–N	C–F
C_6F_{18}	1738	1327	1240
C_8F_{17}	1738	1365	1228
$\text{C}_{10}\text{F}_{21}$	1738	1365	1228

4. Propriétés des chlorhydrates des *O*-fluoroalkyl *N,N'*-diisopropyl isourées

Les chlorhydrates préparés ont été testés comme inhibiteurs de corrosion [14]. Leur efficacité dans cette applica-

Tableau 9

Déplacements chimiques (en 10^{-6}) des carbones des chlorhydrates des diisopropylisourées (solvant CD_3OD , référence TMS)



R_F	a	b	c	d	e
C_6F_{13}	22.5	31.5	46.0	65.0	157.5
C_8F_{17}	22.0	32.0	46.5	64.0	158.0
$\text{C}_{10}\text{F}_{21}$	21.5	32.0	46.0	64.5	159.0

tion diminue lorsque la chaîne fluorée s'allonge ($\text{C}_6\text{F}_{13} > \text{C}_8\text{F}_{17} > \text{C}_{10}\text{F}_{21}$).

Les propriétés tensioactives de ces chlorhydrates sont étudiées dans l'eau. Toutefois, pour des raisons de solubilité, les résultats pour le chlorhydrate $\text{R}_F = \text{C}_{10}\text{F}_{21}$ ne sont pas complets. La tension superficielle γ est mesurée à 28°C à

Tableau 10

Analyse élémentaire des chlorhydrates des diisopropylisourées

R_F	%C calc./trouvé	%H calc./trouvé	%N calc./trouvé
C_6F_{13}	34.18/34.04	3.79/4.04	5.31/5.31
C_8F_{17}	34.18/34.45	3.20/3.25	4.62/4.74
$\text{C}_{10}\text{F}_{21}$	31.38/30.09	2.61/2.81	3.85/3.87

l'aide d'un tensiomètre à équilibrage automatique PRO-LABO T.D. 2000.

Les variations de la tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration sont représentés sur la Fig. 2. Les concentrations micellaires critiques (c.m.c.) sont respectivement de 4.57 et $2.45 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ pour $\text{R}_F = \text{C}_6\text{F}_{13}$ et $\text{R}_F = \text{C}_8\text{F}_{17}$; et les tensions superficielles correspondantes de 20.55 et 20.85 mN m^{-1} . Les chlorhydrates préparés présentent donc de réelles propriétés tensioactives. En outre, la c.m.c. varie par contre du simple au double entre les deux tensioactifs étudiés.

Enfin, les études préliminaires indiquent que les chlorhydrates des *O*-fluoro alkyls *N,N'*-diisopropyl isourées ne sont pas aisément biodégradables.

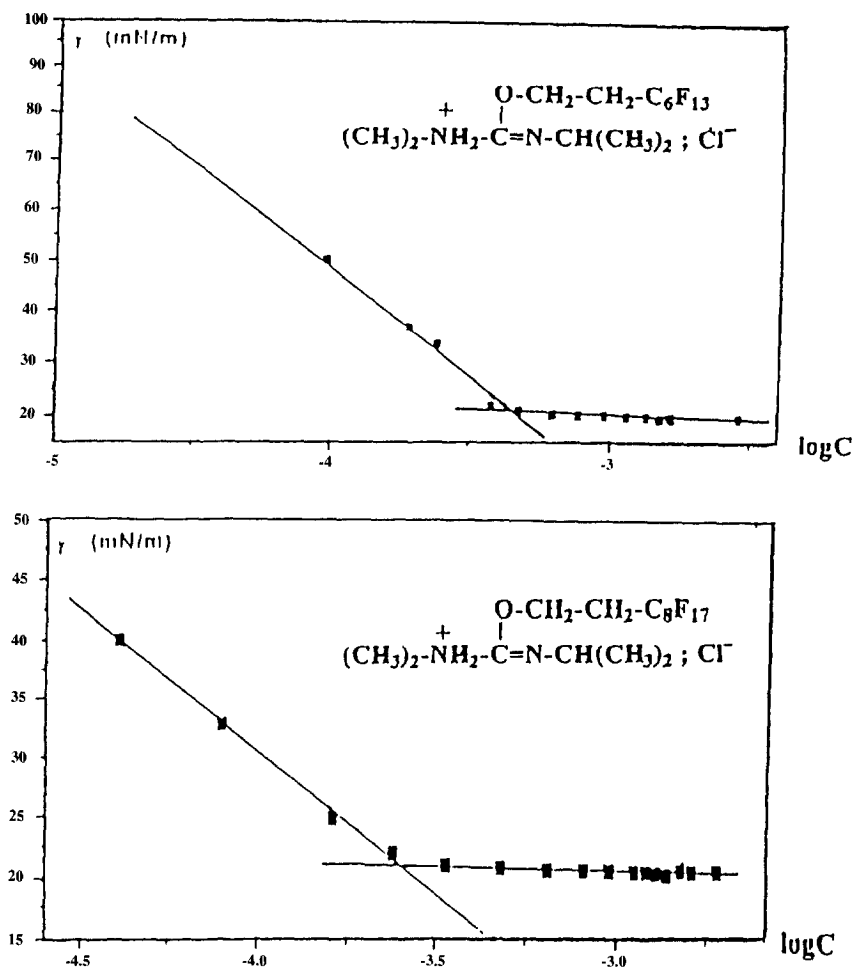


Fig. 2. Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration.

5. Conclusion

Des isourées à groupement perfluoré peuvent être obtenus facilement et avec de très bons rendements par réaction d'un alcool fluoré avec un carbodiimide.

Toutefois, leur stabilité thermique insuffisante ne permet pas de les utiliser comme agents d'alkylation pour obtenir des bétaines ou des ammoniums quaternaires, qui pourraient être à la fois hydrosolubles et tensioactifs.

Pour la même raison, l'alkylation des isourées en ammoniums quaternaires n'a pas pu être réalisée. Par contre, les chlorhydrates de ces isourées se sont révélés de bons agents anti-corrosion et de bons tensioactifs cationiques.

Des travaux sur des homologues hydrogénés feront l'objet d'une prochaine publication. Ils mettent en évidence certaines différences intéressantes de comportement chimique.

References

- [1] L.J. Mathias, *Synthesis* 561 (1979).
- [2] E.K. Fisher, D.M. Gan, *Ann NY Acad. Sci.* 49 (1949) 371.
- [3] J.M. Hildebrand, R.C. Scott, *The Solubility of Non Electrolytes*, Reinhold, New York, 1950.
- [4] K. Hironubu, K. Shinoda, *J. Phys. Chem.* 80 (1976) 2468.
- [5] E.G. Schwartz, W.G. Reied, *Ind. Eng. Chem.* 56 (1964) 26.
- [6] E.G. Shafrin, W.A. Zizman, *J. Phys. Chem.* 64 (1960) 519.
- [7] G. Vanlerberghe, H. Sebag, *Brevet Français*, No. 8202700.
- [8] S. Szonyi, F. Szonyi, I. Szonyi, *Revue Générale de Sécurité* 88 (1989) 48.
- [9] S. Szonyi, R. Vandamme, A. Cambon, *J. Fluor. Chem.* 30 (1985) 37.
- [10] Résumé de l'intervention de Monsieur Devaux, Réunion Fluor ATOCHEM, 17 Septembre 1985.
- [11] H.G. Khorana, *Can. J. Chem.* 32 (1954) 227.
- [12] K. Hartke, F. Rossbach, *Angew. Chem. Int. Ed.* 7 (1968) 672.
- [13] T.L. Rihan, H.T. Mustapha, B. Hurray, *Egypt. J. Chem.* 20(4) (1979) 417.
- [14] D. Djadi, F. Kermiche, *Eurocorr*, 2ème Annonce et Programme Scientifique, Septembre 1996.