

# Synthèse de nouveaux tensioactifs cationiques à partir des isothiocyanates de [2-(F-alkyl)éthyl] méthyléther et évaluation de leur pouvoir d'agrégation en vésicules

V. Krier, M.A. Jouani\*, A. Cambon

Laboratoire de Chimie Organique du Fluor, Université de Nice-Sophia Antipolis, Parc Valrose, B.P. 71, 06108 Nice, France

Received 9 April 1998; accepted 10 June 1998

## Abstract

In this work we report the synthesis of [2-(F-alkyl)ethyl] methylether isothiocyanates by isomerisation of the corresponding thiocyanates. The isothiocyanates are very versatile potential synthetic intermediates. Their reactivity with diamines was investigated and the thioureas obtained, are excellent precursors in the synthesis of new perfluoroalkylated surfactants. The aggregation behaviour of some of these amphiphiles in water were studied. After sonication, the compounds tested form vesicular systems which are identified by freeze fracture electron microscopy.

## Résumé

Dans ce travail, nous rapportons la synthèse des isothiocyanates de [2-(F-alkyl)éthyl] méthyléther par réaction d'isomérisation des thiocyanates correspondants. Les isothiocyanates sont des intermédiaires de synthèse à forte potentialité. Leurs réactions avec les diamines nous ont permis d'obtenir des thiourées qui constituent d'excellents précurseurs de nouvelles molécules tensio-actives perfluoroalkylées. Nous avons étudié l'aptitude de certains de ces amphiphiles à la vésiculation en solution aqueuse. Après sonication, les composés testés forment des systèmes vésiculaires comme le montrent les photographies prises au microscope électronique après cryofracture. © 1998 Published by Elsevier Science S.A.

*Keywords:* F-alkylated cyanates and isothiocyanates; F-alkylated thioureas; F-alkylated amphiphiles; Quaternary ammonium salt; Surface tension; Vesicles; Freeze fracture electron microscopy

## 1. Introduction

Dans le cadre des recherches menés par notre laboratoire sur les composés tensioactifs susceptibles de former des agrégats vésiculaires stables [1–6], nous avons rapporté, précédemment, la synthèse des isothiocyanates de 2-F-alkyléthyle [7,8] et des isothiocyanates de [2-(F-alkyl)éthylthio] méthyle [9]. Les premiers sont obtenus indirectement selon une réaction de Staudinger par action du disulfure de carbone sur un iminophosphorane de 2-F-alkyléthyle (Schéma 1):

Dans le cas des isothiocyanates de [2-(F-alkyl)éthylthio] méthyle nous avons utilisé une réaction d'isomérisation des thiocyanates de [2-(F-alkyl)éthylthio] méthyle correspondants obtenus par action des thiocyanates métalliques sur les bromures de [2-(F-alkyl)éthylthio] méthyle en présence de  $ZnCl_2$  (Schéma 2):

Très récemment, nous avons mis au point la synthèse des éthers  $\alpha$ -halogénés perfluoroalkylés par réaction des 2-F-alkyléthanolés avec le polyoxyméthylène en présence de l'acide chlorhydrique gazeux [10]. Ces composés  $\alpha$ -halogénés de formule générale  $R-Z-CH_2-X$  (avec  $Z=O, S, NH$  et  $X=Cl, Br$ ) sont des produits extrêmement réactifs. L'ensemble de leurs propriétés chimiques nous ont amené à les considérer comme des halogénures d'alkyle activés [11]. L'une des caractéristiques des  $\alpha$ -halogénoéthers réside dans leur réactivité vis-à-vis des nucléophiles. Ils permettent en effet, de réaliser des substitutions nucléophiles, sans subir des réactions secondaires d'élimination indésirables. Dans une première partie de ce travail, nous avons effectué l'isomérisation des thiocyanates de [2-(F-alkyl)éthyl] méthyléther obtenus par action des thiocyanates métalliques sur les chlorures de [2-(F-alkyl)éthyl] méthyléther. Puis nous les avons utilisés comme précurseurs de nouveaux tensioactifs. Enfin certains d'entre eux soumis à la sonication ont montré une forte aptitude à l'agrégation vésiculaire.

\*Corresponding author. Fax: +33-4-93529919.

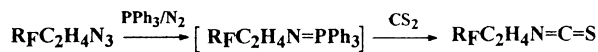


Schéma 1.

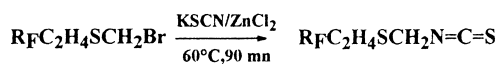


Schéma 2.

## 2. Résultats et discussion

### 2.1. Réaction des chlorures de [2-(F-alkyl)éthyl] méthyléther avec le thiocyanate de potassium

Au niveau de l'isomérisation des thiocyanates en isothiocyanates, la littérature rapporte des résultats contrastés par exemple le thiocyanate de méthyle s'isomériser rapidement et quantitativement lorsqu'il est chauffé à 180°C dans un tube scellé [12]. En revanche, l'isomérisation du thiocyanate de butyle s'effectue avec un rendement très faible (5% environ) [13]. L'utilisation des sels métalliques tels que (ZnCl<sub>2</sub>, CdI<sub>2</sub>, NaI...) comme catalyseurs et l'emploi de solvants aprotiques influent de façon importante sur le déroulement de la réaction et sur le rendement.

Par ailleurs, les thiocyanates répondant à la structure R–Z–CH<sub>2</sub>–SCN (avec Z=O, S) conduisent facilement à l'isomérisation en série hydrocarbonée [14–18]. Lors de précédents travaux, nous avons réalisé avec succès l'isomérisation des thiocyanates R<sub>f</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SCH<sub>2</sub>SCN (Z=S). Le carbocation intermédiaire serait stabilisé grâce aux interactions de la charge positive avec l'orbitale d du soufre. Encouragés par ce résultat, nous avons tenté la réaction d'isomérisation avec les thiocyanates de [2-(F-alkyl)éthyl] méthyléther (Z=O) de façon à obtenir les isothiocyanates correspondants. Dans ce cas la stabilisation du carbocation est due à une conjugaison d-p comme dans le cas précédent.

En opérant à température ambiante dans l'acétonitrile, l'action du thiocyanate de potassium (KSCN) sur les chlorures [2-(F-alkyl)éthyl] méthyléther, nous a conduit à un mélange d'isomères (thiocyanate et isothiocyanate). L'isomérisation du thiocyanate est totale, lorsque le mélange réactionnel est chauffé à 60°C pendant une heure et demi (Schéma 3).

Les produits synthétisés, les points d'ébullition et les rendements en isothiocyanates purs récupérés sont regroupés dans le Tableau 1.

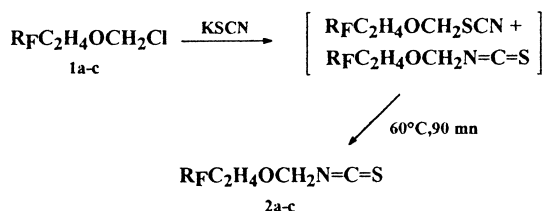


Schéma 3.

Tableau 1

Points d'ébullition et rendements des isothiocyanates 2a–c préparées

No.	Isothiocyanates	Eb°C/(mm Hg)	Rdt (%)
2a	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub> NCS	90/(20)	74
2b	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub> NCS	105/(10)	88
2c	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub> NCS	110/(3.10 <sup>-1</sup> )	85

**Remarque:** Nous avons constaté que contrairement à la réaction d'isomérisation des thiocyanates de [2-(F-alkyl)éthylthio] méthyle, l'isomérisation des thiocyanates de [2-(F-alkyl)éthyl] méthyléther ne nécessite pas l'utilisation de catalyseur (ZnCl<sub>2</sub>).

### 2.2. Réactivité des isothiocyanates de (2-F-alkyléthyl) méthyléther avec les amines:

L'une des motivations qui nous a amenés à envisager la synthèse des isothiocyanates de [2-(F-alkyl)éthyl] méthyléther est la préparation de tensioactifs bifides fluorés ou mixtes (une queue hydrophobe F-alkylée et une queue hydrophobe hydrocarbonée). L'étude de la réactivité des isothiocyanates de [2-(F-alkyl)éthyl] méthyléther avec les amines et particulièrement les diamines N,N diméthylées, nous a permis d'accéder d'une part à des précurseurs de tensioactifs hautement fluorés et d'autre part à des précurseurs de tensioactifs bifides mixtes. La réaction a lieu selon le Schéma 4.

La réaction des isothiocyanates de [2-(F-alkyl)éthyl] méthyléther 2a–c avec la N,N diméthyléthylènediamine dans l'ether anhydre est effective et conduit avec de bons rendements aux thiourées attendues 3a–c. Les points de fusion, d'ébullition et les rendements en thiourées pures récupérées sont regroupés dans le Tableau 2.

### 2.3. Obtention de nouveaux amphiphiles cationiques perfluoroalkylés 4a–j dérivés des intermédiaires 3a–c

La nouvelle série d'amphiphiles F-alkylés mono et bica-ténaires obtenue ici à partir des intermédiaires 3a–c vient

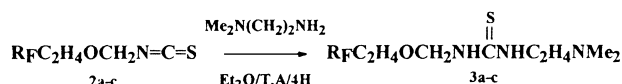


Schéma 4.

Tableau 2

Points de fusion, d'ébullition et rendements des thiourées 3a–c préparées

No.	Thiourées	F°C	Rdt (%)
3a	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub> NHCNHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NMe <sub>2</sub>	130/(7.10 <sup>-3</sup> ) <sup>a</sup>	73
3b	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub> NHCNHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NMe <sub>2</sub>	52	85
3c	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>2</sub> NHCNHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NMe <sub>2</sub>	68	92

<sup>a</sup>Eb°C/(mm Hg)

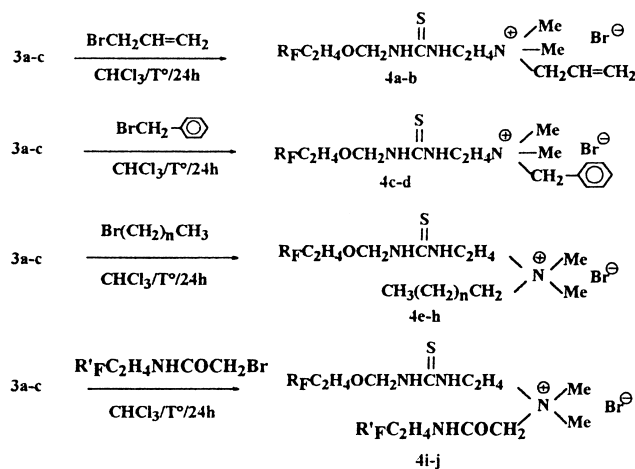


Schéma 5.



Fig. 1. Photographie représentant les vésicules observées au microscope électronique après cryofracture du composé 4g.

#### 2.4. Formation des systèmes vésiculaires et caractérisation par microscopie électronique après cryofracture

compléter un précédent travail [2] au cours duquel nous avons synthétisé des tensioactifs cationiques dont la structure moléculaire comportait une jonction de type urée entre la chaîne F-alkylée et la tête ionique.

Les ammoniums quaternaires 4a–j ont été préparés (Schéma 5) par réaction des thiourées 3a–c avec différents halogénures organiques tels que le bromure de benzyle, le bromure d'allyle, et les bromures possédant une chaîne grasse hydrocarbonée ou perfluoroalkylée.

On peut remarquer que les amphiphiles bicaténaires mixtes 4e–f présentent à la fois une chaîne hydrocarbonée longue et une chaîne hautement fluorée. Cette structure leur confère simultanément un caractère fluorophile, lipophile, et hydrophile (groupement ammonium quaternaire). Le caractère hydrophile est accentué par la suite des jonctions éther et thiourée. On peut remarquer aussi que les valeurs de la tension superficielle des solutions aqueuses des agents amphiphiles rassemblés dans le Tableau 3 sont considérablement plus faibles (15,3–18,7 mN/m) que celles que l'on trouve généralement avec des solutions aqueuses d'agents amphiphiles hydrocarbonés (25–40 mN/m).

Nous avons étudié l'aptitude à la vésiculation en solution aqueuse des amphiphiles bicaténaires 4g, 4h et 4j. Ces composés ont été mis en solution à une concentration aqueuse pondérale de 30 g/l. Les échantillons obtenus après hydratation à 70°C ont un aspect bleuté légèrement trouble. Après sonication et retour à température ambiante, les solutions sont limpides et plus ou moins visqueuses. L'analyse des photographies, prises au microscope électronique après cryofracture indique la présence de vésicules dans les échantillons testés. De manière générale, les systèmes vésiculaires formés à partir des tensioactifs mixtes sont unilamellaires de forme sphériques et hétérogènes en taille (Fig. 14g); multilamellaires de forme sphériques et ovoïdes hétérogènes en taille (Fig. 24h). Dans le cas des tensioactifs bicaténaires di-F-alkylés on observe la formation de vésicules polygonales (Fig. 34j).

### 3. Conclusion

La réaction des chlorures de [2-(F-alkyl)éthyl] méthyl-éther avec le thiocyanate de potassium nous a permis

Tableau 3  
Rendements et tensions superficielles des amphiphiles 4a–f préparés

No.	R <sub>F</sub>	R	Rdt (%)	gs (mN/m) 0,1% à 20°C
4a	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	85	16,9
4b	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub>	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	78	15,8
4c	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	87	16,8
4d	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	80	15,5
4e	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> <sup>-</sup>	73	18,7
4f	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> <sup>-</sup>	67	16,2
4g	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> <sup>-</sup>	71	18,5
4h	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> <sup>-</sup>	65	15,3
4i	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NHCOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	75	16,2
4j	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub>	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NHCOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	78	18,2



Fig. 2. Photographie représentant les vésicules observées au microscope électronique après cryofracture du composé 4h.



Fig. 3. Photographie représentant les vésicules observées au microscope électronique après cryofracture du composé 4j.

d'accéder directement et avec de bons rendements aux isothiocyanates de [2-(F-alkyl)éthyl] méthyléther correspondants. La méthode est intéressante car elle conduit à des produits difficilement accessibles par d'autres voies. Les isothiocyanates perfluoroalkylés synthétisés sont très réactifs vis-à-vis des diamines. Les thiourées formées sont d'excellents précurseurs d'amphiphiles mono et bicaténaires F-alkylés. L'étude que nous avons réalisée montre que les tensioactifs bicaténaires mixtes de type cationiques sont aptes à former des systèmes vésiculaires stables en solution aqueuse.

#### 4. Partie expérimentale

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$  ont été enregistrés sur une appareil Bruker WH200 à 200MHz. Les spectres IR sur un spectromètre Perkin Elmer FT-IR Paragon 1000. Les spectres de masse ont été enregistrés sur un appareil Finigan Mat INCOS 500 E couplé à la chromatographie en phase gazeuse. Les points de fusion ont été déterminé sur un appareil de type Büchi, et sont non corrigés. La pureté des produits a été contrôlée sur C.P.V. Girdel (série 3000), colonne remplie OV1 (XE60, 60/80, 3m, température injecteur=température détecteur=250°C).

##### 4.1. Chlorures de [2-(F-alkyl)éthyl] méthyléther 1a-c [10]

Dans un réacteur muni d'une agitation magnétique, d'un bain de glace et d'un système de barbotage de gaz, on place 0.05 mole de 2-F-alkyléthanol, 0.05+10% en mole de polyoxyméthylène et 50 ml de chloroforme fraîchement distillé. On fait barboter lentement HCl gazeux jusqu'à disparition du polyoxyméthylène. Puis on fait traverser la solution par un flux modéré d'azote toujours à basse température pendant deux heures. On additionne ensuite en plusieurs fois 7 à 10 g de carbonate de calcium puis on maintient le barbotage d'azote pendant deux heures supplémentaires. On filtre alors successivement la solution deux fois sur papier filtre. On évapore le solvant lentement. Le

produit est distillé sous pression réduite (20 mm Hg), puis, stocké à basse température sous atmosphère inerte.

##### 4.2. Isothiocyanates de [2-(F-alkyl)éthyl] méthyléther 2a-c

Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'une agitation magnétique et opérant sous atmosphère inerte, on place 0,01 mole de chlorure de 2-F-alkyléthylméthyl éther  $\text{R}_\text{F}\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{Cl}$ , 0,0125 mole de KSCN et 20 ml d'acétonitrile anhydre. Le mélange agité est maintenu à température ambiante pendant une heure. Puis on chauffe à 60°C pendant une heure. On suit l'évolution de la réaction par chromatographie en phase vapeur. Après disparition complète de  $\text{R}_\text{F}\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{Cl}$  et isomérisation totale du thiocyanate  $\text{R}_\text{F}\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{SCN}$  en isothiocyanate  $\text{R}_\text{F}\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{NCS}$ , on laisse revenir le mélange à température ambiante. Le précipité de KCl est filtré et rincé avec quelques millilitres d'acétonitrile anhydre. Le mélange est concentré puis à nouveau solubilisé dans 20 ml d'acétonitrile anhydre. On laisse reposer la solution qui est filtrée à nouveau, reconcentrée puis distillée lentement à l'aide d'une trompe à vide ( $T=60^\circ\text{C}$  et  $P=40$  mm Hg). Nous donnons à titre d'exemple les résultats analytiques du composé 2b:

R.M.N. $^1\text{H}$  (200MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ): 4,95 (2H, s,  $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{NCS}$ ); 3,90 (2H, t,  $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{NCS}$ ); 2,50 (2H, td,  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2$ ). R.M.N. $^{19}\text{F}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ): -81,5 (3F, m,  $\text{CF}_3$ ); -114,0 (2F, m,  $\text{CF}_2$ ), -122,3 (2F, m,  $\text{CF}_2$ ), -123,3 (2F, m,  $\text{CF}_2$ ), -124,2 (2F, m,  $\text{CF}_2$ ), -126,8 (2F, m,  $\text{CF}_2$ ). I.R.  $\nu(\text{max})$  (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu(\text{C-H})$ : 2961 et 2898;  $\nu(\text{N=C=S})$ : 2033;  $\nu(\text{C-F})$ : 1100–1300. S.M [m/z (fragment, %)]: 377 ( $\text{M}^+$ , -NCS, 80); (102, 18); (72, 100); (59, 30); (69, 77); (119, 24); (169, 8). Analyse élémentaire:  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{F}_{13}\text{N}_3\text{OS}$ , ( $\text{M}=523,36$ ), % élément (Cal/Mes): C (27,60/27,73); H (1,39/1,43); F (56,75/56,89); N (3,22/3,25).

##### 4.3. N-[2-(F-alkyl)éthyl] méthyléther N'-(2-diméthyléthylène) thiourées 3a-c

Dans un réacteur, muni d'un réfrigérant, d'une agitation magnétique et d'une ampoule à brome, on place 0,01 mole d'amine en solution dans l'oxyde de diéthyle. On additionne goutte à goutte, à température ambiante, 0,01 mole d'isothiocyanate. La disparition de l'isothiocyanate est suivie en chromatographie en phase vapeur. Une fois la réaction terminée, le solvant est éliminé et le résidu obtenu est abondamment lavé à l'éther de pétrole. Nous donnons à titre d'exemple les résultats analytiques du composé 3b:

R.M.N. $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}/\text{TMS}$ ): 4,40 (2H, sl,  $-\text{NHCSNH-}$ ); 3,50 (2H, t,  $-\text{OCH}_2\text{NH-}$ ); 3,30 (4H, m,  $-\text{CH}_2\text{O-}$  et  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ); 2,90 (8H, s,  $-\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ); 2,60 (2H, td,  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2$ ). R.M.N. $^{19}\text{F}$  (200 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}/\text{TMS}$ ): -81,3 (3F, m,  $\text{CF}_3$ ); -113,9 (2F, m,  $\text{CF}_2$ ), -122,4 (2F, m,  $\text{CF}_2$ ), -123,4 (2F, m,  $\text{CF}_2$ ), -124,2 (2F, m,  $\text{CF}_2$ ), -126,6 (2F, m,  $\text{CF}_2$ ). I.R.  $\nu(\text{max})$  (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu(\text{N-H})$ :

3284;  $\nu(\text{C-H})$ : 2950;  $\nu(\text{C=S})$ : 1548;  $\nu(\text{C-F})$ : 1100–1300. Analyse élémentaire:  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{F}_{13}\text{N}_3\text{OS}$ , ( $M=523,36$ ), % élément (Cal/Mes): C (32,13/32,34); H (3,47/3,52); F (47,19/47,31); N (8,03/8,12).

#### 4.4. Synthèse des ammoniums quaternaires bicaténaires mixtes 4a–h

Dans un réacteur muni d'une agitation magnétique et d'un réfrigérant, on place des quantités équimolaires de bromure hydrocarboné et de thiourée de formule  $\text{R}_f\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_2\text{NHCSNHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$  solubilisées dans un minimum de chloroforme. Le mélange est alors porté à reflux du solvant pendant 48 à 72 heures. Après retour à température ambiante, un excès d'éther de pétrole est ajouté afin de faire précipiter l'ammonium quaternaire. Après une heure d'agitation à température ambiante, le solvant est éliminé et le résidu obtenu est rincé à l'éther de pétrole puis séché. Les amphiphiles bicaténaires F-alkylés mixtes sont obtenus sous forme de solide, ou de gel. Nous donnons à titre d'exemple les résultats analytiques du composé 4c:

R.M.N. $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ): 8,50 (1H, s,  $-\text{NHCSNH}-$ ); 8,20 (1H, s,  $-\text{NHCSNH}-$ ); 7,45 (5H, m,  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ); 5,00 (2H, d,  $-\text{OCH}_2\text{NH}-$ ); 4,75 (2H, s,  $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ); 4,25 (2H, m,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ); 3,85 (2H, t,  $-\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ); 3,80 (2H, t,  $\text{CH}_2\text{O}-$ ); 3,15 (6H, s,  $-\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ); 2,30 (2H, td,  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2$ ). R.M.N. $^{19}\text{F}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $-81,8$  (3F, m,  $\text{CF}_3$ );  $-113,9$  (2F, m,  $\text{CF}_2$ ),  $-122,1$  (2F, m,  $\text{CF}_2$ ),  $-123,2$  (2F, m,  $\text{CF}_2$ ),  $-124,0$  (2F, m,  $\text{CF}_2$ ),  $-126,4$  (2F, m,  $\text{CF}_2$ ). I.R.  $\nu(\text{max})$  (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu(\text{N-H})$ : 3415–3266;  $\nu(\text{C-H})$ : 3061–2959;  $\nu(\text{C=S})$ : 1545;  $\nu(\text{C-F})$ : 1100–1300. S.M [ $m/z$  (fragment, %)]: 614 ( $\text{M}^+ - \text{Br}$ , 100%).

#### 4.5. Synthèse des ammoniums quaternaires bicaténaires di-F-alkylés 4i–j

Le mode opératoire est identique que celui de la préparation des ammoniums quaternaires 4a–h décrit dans le paragraphe 4.4. Nous donnons à titre d'exemple les résultats analytiques du composé 4i:

R.M.N. $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ): 8,20 (1H, s,  $-\text{NHCOCH}_2-$ ); 6,95 (1H, s,  $-\text{NHCSNH}-$ ); 6,75 (1H, s,  $-\text{NHCSNH}-$ ); 4,40 (2H, s,  $-\text{NHCOCH}_2$ ); 3,65 (4H, m,  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$  et  $\text{NHCSNHCH}_2-$ ); 3,60 (2H, t,  $\text{CH}_2\text{O}-$ ); 3,55 (2H, m,  $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}+$ ); 3,30 (6H, s,  $-\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ); 2,30 (4H, td,  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2$ ). R.M.N. $^{19}\text{F}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $-81,5$  (6F, m,  $2\text{CF}_3$ );  $-114,9$  (4F, m,  $2\text{CF}_2$ ),  $-122,5$  (4F, m,  $2\text{CF}_2$ ),  $-123,8$  (4F, m,  $2\text{CF}_2$ ),  $-124,9$  (4F, m,  $2\text{CF}_2$ ),  $-126,7$  (4F, m,  $2\text{CF}_2$ ). I.R.  $\nu(\text{max})$  (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu(\text{N-H})$ : 3364–3266;  $\nu(\text{C-H})$ : 3057–2959;  $\nu(\text{C=O})$ : 1679;  $\nu(\text{C=S})$ : 1545;  $\nu(\text{C-F})$ : 1100–1300. S.M [ $m/z$  (fragment, %)]: 927 ( $\text{M}^+ - \text{Br}$ , 100%)

## References

- [1] S.Y. Dieng, S. Szönyi, M.A. Jouani, H.J. Watzke, A. Cambon, *Colloid Surf. A: Physicochemical Engineering Aspects* 98 (1995) 43.
- [2] M.A. Jouani, S. Szönyi, H. Trabelsi, S.Y. Dieng, H.J. Watzke, A. Cambon, *Supramol. Sci.* 2 (1995) 117.
- [3] H. Meinert, P. Reuter, W. Rohlke, A. Cambon, S. Szönyi, M. Gaysinski, *J. Fluorine Chem.* 66 (1994) 203.
- [4] H. Trabelsi, S. Szönyi, M. Gaysinski, H.J. Watzke, A. Cambon, *Langmuir* 9 (1993) 1201.
- [5] S. Szönyi, H.J. Watzke, A. Cambon, *New J. Chem.* 17 (1993) 425.
- [6] S. Szönyi, H.J. Watzke, A. Cambon, *Progr. Coll. Polym. Sci.* 89 (1992) 149.
- [7] H. Trabelsi, E. Bollens, M.A. Jouani, M. Gaysinski, F. Szönyi, A. Cambon, *J. Phosphorus Sulphur Silicon* 90 (1994) 185.
- [8] E. Bollens, F. Szönyi, A. Cambon, *J. Fluorine Chem.* 53 (1991) 1.
- [9] H. Trabelsi, M.A. Jouani, A. Cambon, *J. Fluorine Chem.* 79 (1996) 27.
- [10] V. Krier, M.A. Jouani, A. Cambon (Travaux non publiés).
- [11] H. Gross, E. Hofst, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 335.
- [12] S. Patai, in: *The Chemistry of Cyanates and Thio Derivatives*, Part 2, Chaps. 17, 18, 22, Wiley Interscience, Chichester, 1977.
- [13] A. Illicetto, A. Fava, U. Mazzucato, O. Rossetto, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 2729.
- [14] E. Schmidt, W. Striewsky, *Chem. Ber.* 73 (1940) 286.
- [15] T.B. Johnson, H.H. Guest, *J. Am. Chem. Soc.* 41 (1909) 340.
- [16] T. Hasselstrom, R.C. Cllap, L.T. Mann, L. Long, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 3026.
- [17] H. Böhme, H. Fischer, R. Frank, *Ann. Chem.* 563 (1949) 54.
- [18] N. Cusack, D.H. Robinson, P.W. Rugg, G. Shaw, R. Lofthouse, *J. Chem. Soc. Perkin 1* (1974) 73.