

Nouveaux amphiphiles cationiques perfluoroalkylés dérivés des 1-monotosylate et 1-monobromoacetate de 2-*F*-alkyl 2-bromo éthanols. II

M. Nasreddine, S. Szönyi* et A. Cambon

Laboratoire de Chimie Organique du Fluor, Université de Nice-Sophia Antipolis, B.P. 71, 06108 Nice-Cedex 2 (France)

(Reçu le 24 décembre 1992; accepté le 8 avril 1993)

Abstract

Tosylation, esterification and etherification reactions have been investigated for 2-*F*-alkyl-2-bromo-ethanols. Intermediates containing a tosyl group or a bromine atom could be converted into the corresponding *F*-alkylated cationic amphiphiles by means of secondary and tertiary amines.

Résumé

La réactivité des 2-*F*-alkyl 2-bromo éthanols a été étudiée vis à vis des réactions de tosylation, d'estérification et d'éthérification. Les intermédiaires possédant un groupement tosylé ou un atome de brome ont pu être transformés en amphiphiles cationiques *F*-alkylés par action d'amines secondaires et tertiaires.

Introduction

Nous avons rapporté récemment la préparation d'amphiphiles cationiques perfluoroalkylés à partir des 2-*F*-alkyl éthane-1,2 diols [1] ayant la particularité de posséder une fonction hydroxyle sur l'atome de carbone portant la chaîne perfluorée. Dans le présent travail nous avons entrepris l'étude de la réactivité de la fonction hydroxyle des 2-*F*-alkyl 2-bromo éthanols **1a-c** (Schéma 1) dans le but d'accéder à de nouveaux intermédiaires bromo-*F*-alkylés et plus particulièrement à des composés précurseurs de tensioactifs. Nous avons déjà eu l'occasion de montrer que les bromohydrines **1a-c** donnent dans des conditions particulières les époxydes fluorés correspondants [2].

L'atome de brome situé sur l'atome de carbone portant la chaîne perfluorée des composés **1a-c** est en général peu réactif; il est très difficile à substituer ou à éliminer en raison de la très grande stabilité de la liaison C–Br. Nous nous sommes donc employés ici à réaliser sur la fonction alcool primaire des réactions de tosylation, méthylation, estérification et éthérification.

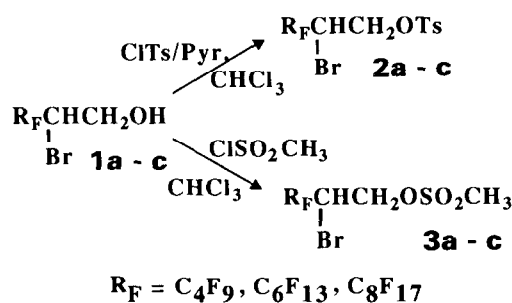


Schéma 1.

Résultats et discussion

Tosylation et méthylation des 2-*F*-alkyl 2-bromo éthanols (**1a-c**)

Les tosylates de 2-*F*-alkyl 2-bromo éthyl (**2a-c**) sont obtenus avec de bons rendements (Tableau 1) en faisant réagir dans le chloroforme les 2-*F*-alkyl 2-bromo éthanols (**1a-c**) avec le chlorure de paratoluène sulfonyle en présence de pyridine (Schéma 1). A partir des composés **1a-c** nous avons également préparé les méthylation correspondants **3a-c** avec d'excellents rendements (Tableau 1) selon la même méthode décrite précédemment mais à l'aide du chlorure de méthane sulfonyle (Schéma 1).

*Auteur auquel la correspondance doit être adressée.

TABLEAU 1. Rendements et caractéristiques physiques des composés **2a-c**, **3a-c**, **4a-c**, **5a-c** et **6a-c**

No	$R_F - CH(Br)CH_2OR$		Rdt. (%)	Eb. (°C/mmHg)	F. (°C)
	R_F	R			
2a	C ₄ F ₉	Tosyl	75	—	37
2b	C ₆ F ₁₃	Tosyl	70	—	40
2c	C ₈ F ₁₇	Tosyl	95	—	80
3a	C ₄ F ₉	Mesyl	85	—	40
3b	C ₆ F ₁₃	Mesyl	91	—	75
3c	C ₈ F ₁₇	Mesyl	93	—	92
4a	C ₄ F ₉	Bromoacétyl	88	55/30	—
4b	C ₆ F ₁₃	Bromoacétyl	91	60/30	—
4c	C ₈ F ₁₇	Bromoacétyl	81	—	48
5a	C ₄ F ₉	Méthacryloyl	73	53/40	—
5b	C ₆ F ₁₃	Méthacryloyl	71	55/40	—
5c	C ₈ F ₁₇	Méthacryloyl	70	61/40	—
6a	C ₄ F ₉	Glycidyl	70	110/50	—
6b	C ₆ F ₁₃	Glycidyl	68	120/2	—
6c	C ₈ F ₁₇	Glycidyl	60	—	80

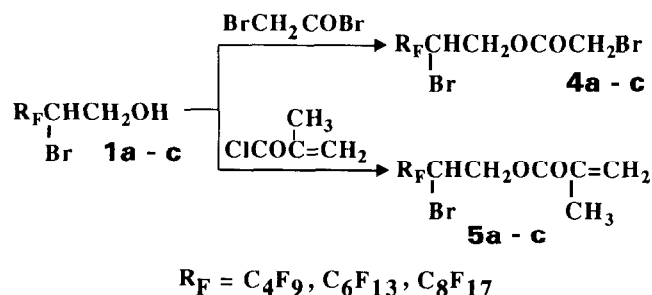


Schéma 2.

Estérification des 2-F-alkyl 2-bromo éthanols (1a-c)

En soumettant les bromohydrines **1a-c** en solution dans de l'éther diéthylique anhydre à l'action du bromure de bromoacétyle ou du chlorure de méthacryloyle (Schéma 2), nous avons obtenu respectivement les bromoacétates et méthacrylates de 2-F-alkyl 2-bromo éthyle (**4a-c** et **5a-c**) avec des rendements très satisfaisants (Tableau 1).

Ethérification des 2-F-alkyl 2-bromo éthanols (1a-c)

La littérature rapporte des méthodes d'éthérification d'alcools fluorés à l'aide de l'épichlorhydrine [3, 4]. Ici la transformation des bromohydrines **1a-c** en éthers glycidiques a été réalisée à l'aide de l'épichlorhydrine en présence de la soude [5, 6]. Nous avons constaté que selon la concentration de soude utilisée, il y avait formation des deux époxydes **6a-c** et **6'a-c** en proportions variables (Schéma 3). Ainsi avec une solution de soude à 50% le produit **6'a-c** se forme presque exclusivement alors qu'avec une solution de soude à 20%, le produit **6a-c** est récupéré avec un rendement de 40%. Afin d'orienter la réaction vers la formation d'éther glycidique, nous avons appliqué une méthode

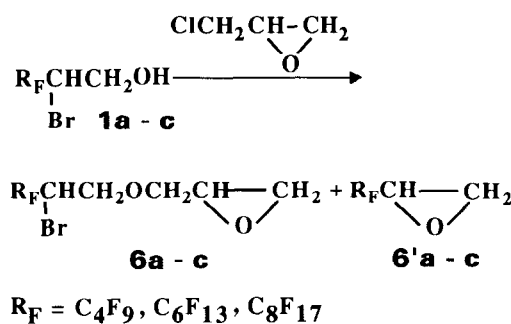


Schéma 3.

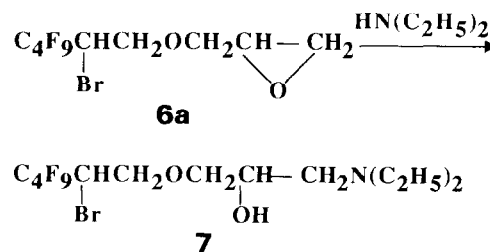
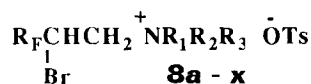
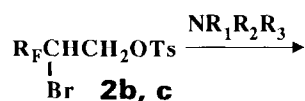


Schéma 4.

de catalyse par transfert de phase utilisant de la soude à 20% et l'hydroxyde de tétraméthylammonium $(CH_3)_4N^+ OH^-$ comme catalyseur. Grâce à ces nouvelles conditions opératoires, nous n'avons obtenu que les éthers glycidiques **6a-c** avec des rendements convenables (Tableau 1). Nous avons ensuite voulu nous rendre compte de la capacité du cycle époxydique de ces éthers glycidiques à s'ouvrir en présence d'une amine. Nous avons déjà obtenu au laboratoire des aminoalcools dérivés d'époxydes fluorés [7-10]. Ici la seule réaction que nous avons réalisée est celle conduisant presque quantitativement (95%) à l'aminoalcool F-alkylé **7** [Eb. (°C/mmHg) = 90/0,5] par addition de la diéthylamine sur l'éther glycidique **6a** (Schéma 4).

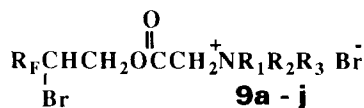
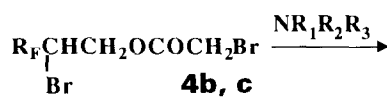
Nouveaux amphiphiles cationiques perfluoroalkylés dérivés des intermédiaires 2a-c et 4a-c

Les ammoniums quaternaires **8a-x** et **9a-j** ont été respectivement préparés par substitution nucléophile du groupement tosylo des intermédiaires **2a-c** par des amines secondaires ou tertiaires (Schéma 5) et par substitution nucléophile de l'atome de brome en α du groupement carbonyle des intermédiaires **4a-c** par des amines tertiaires (Schéma 6). La synthèse des ammoniums **8a-x** est réalisée dans l'éthanol absolu. Les différents composés sont obtenus sous forme de pâte ou de gel très hygroscopique avec d'assez bons rendements (Tableau 2). La synthèse des ammoniums **9a-j** est réalisée dans l'éther diéthylique anhydre; les sels d'ammonium se forment en précipitant presque instantanément dans le milieu réactionnel; ils sont récupérés avec d'excellents rendements (Tableau 3). Les valeurs de tension superficielle de ces deux séries de



$\text{R}_F = \text{C}_6\text{F}_{13}, \text{C}_8\text{F}_{17}; \text{R}_1 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{Ph}; \text{R}_2 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{C}_9\text{H}_{19}, \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}; \text{R}_3 = \text{CH}_2\text{Ph}, \text{C}_8\text{H}_{17}, \text{C}_{12}\text{H}_{25}, \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}, \text{C}_2\text{H}_4\text{COOEt}, \text{C}_2\text{H}_4\text{CN}.$

Schéma 5.



$\text{R}_F = \text{C}_6\text{F}_{13}, \text{C}_8\text{F}_{17}; \text{R}_1 = \text{CH}_3; \text{R}_2 = \text{CH}_3, \text{C}_9\text{H}_{19}; \text{R}_3 = \text{CH}_2\text{Ph}, \text{C}_8\text{H}_{17}, \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}, \text{C}_2\text{H}_4\text{COOEt}, \text{C}_2\text{H}_4\text{CN}.$

Schéma 6.

TABLEAU 2. Rendements et tensions superficielles des composés 8a-x

No	$\text{R}_F\text{---CH(Br)---CH}_2\text{N}^+\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3 \text{ } ^-\text{OTs}$	Rdt. (%)	γ_s (mN m ⁻¹)
8a	$\text{R}_F = \text{C}_6\text{F}_{13}, \text{R}_1 = \text{CH}_3, \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	90	19,3
8b	$\text{R}_F = \text{C}_8\text{F}_{17}, \text{R}_1 = \text{CH}_3, \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	72	22,9
8c	$\text{R}_F = \text{C}_6\text{F}_{13}, \text{R}_1 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{CH}_3, \text{R}_3 = \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	76	22,3
8d	$\text{R}_F = \text{C}_8\text{F}_{17}, \text{R}_1 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{CH}_3, \text{R}_3 = \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	77	26,4
8e	$\text{R}_F = \text{C}_6\text{F}_{13}, \text{R}_1 = \text{CH}_3, \text{R}_2 = \text{C}_9\text{H}_{19}, \text{R}_3 = \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	69	27,4
8f	$\text{R}_F = \text{C}_8\text{F}_{17}, \text{R}_1 = \text{CH}_3, \text{R}_2 = \text{C}_9\text{H}_{19}, \text{R}_3 = \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	70	29,2
8g	$\text{R}_F = \text{C}_6\text{F}_{13}, \text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3, \text{R}_3 = \text{C}_2\text{H}_4\text{C}\equiv\text{N}$	80	45,1
8h	$\text{R}_F = \text{C}_8\text{F}_{17}, \text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3, \text{R}_3 = \text{C}_2\text{H}_4\text{C}\equiv\text{N}$	79	39,1
8i	$\text{R}_F = \text{C}_6\text{F}_{13}, \text{R}_1 = \text{CH}_3, \text{R}_2 = \text{C}_9\text{H}_{19}, \text{R}_3 = \text{C}_2\text{H}_4\text{C}\equiv\text{N}$	70	27,7
8j	$\text{R}_F = \text{C}_8\text{F}_{17}, \text{R}_1 = \text{CH}_3, \text{R}_2 = \text{C}_9\text{H}_{19}, \text{R}_3 = \text{C}_2\text{H}_4\text{C}\equiv\text{N}$	73	27,9
8k	$\text{R}_F = \text{C}_6\text{F}_{13}, \text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3, \text{R}_3 = \text{CH}_2\text{Ph}$	82	27,2
8l	$\text{R}_F = \text{C}_8\text{F}_{17}, \text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3, \text{R}_3 = \text{CH}_2\text{Ph}$	70	20,8
8m	$\text{R}_F = \text{C}_6\text{F}_{13}, \text{R}_1 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{CH}_3, \text{R}_3 = \text{CH}_2\text{Ph}$	73	35,5
8n	$\text{R}_F = \text{C}_8\text{F}_{17}, \text{R}_1 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{CH}_3, \text{R}_3 = \text{CH}_2\text{Ph}$	77	30,5
8o	$\text{R}_F = \text{C}_6\text{F}_{13}, \text{R}_1 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{CH}_2\text{Ph}, \text{R}_3 = \text{C}_2\text{H}_4\text{C}\equiv\text{N}$	84	42,0
8p	$\text{R}_F = \text{C}_8\text{F}_{17}, \text{R}_1 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{CH}_2\text{Ph}, \text{R}_3 = \text{C}_2\text{H}_4\text{C}\equiv\text{N}$	73	46,3
8q	$\text{R}_F = \text{C}_6\text{F}_{13}, \text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3, \text{R}_3 = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$	78	25,2
8r	$\text{R}_F = \text{C}_8\text{F}_{17}, \text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3, \text{R}_3 = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$	70	26,0
8s	$\text{R}_F = \text{C}_6\text{F}_{13}, \text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3, \text{R}_3 = \text{C}_8\text{H}_{17}$	71	29,5
8t	$\text{R}_F = \text{C}_8\text{F}_{17}, \text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3, \text{R}_3 = \text{C}_8\text{H}_{17}$	79	30,6
8u	$\text{R}_F = \text{C}_6\text{F}_{13}, \text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3, \text{R}_3 = \text{C}_2\text{H}_4\text{CO}_2\text{Et}$	55	48,4
8v	$\text{R}_F = \text{C}_8\text{F}_{17}, \text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3, \text{R}_3 = \text{C}_2\text{H}_4\text{CO}_2\text{Et}$	66	44,3
8w	$\text{R}_F = \text{C}_6\text{F}_{13}, \text{R}_1 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{Et}$	70	34,4
8x	$\text{R}_F = \text{C}_8\text{F}_{17}, \text{R}_1 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{Et}$	72	32,7

TABLEAU 3. Rendements et tensions superficielles des composés 9a-j

No	$\text{R}_F\text{---CH(Br)---CH}_2\text{OCOCH}_2\text{N}^+\text{R}_2\text{R}_3 \text{ } ^-\text{Br}$	Rdt. (%)	γ_s (mN m ⁻¹)
9a	$\text{R}_F = \text{C}_6\text{F}_{13}, \text{R}_1 = \text{CH}_3, \text{R}_2 = \text{C}_9\text{H}_{19}, \text{R}_3 = \text{C}_2\text{H}_4\text{CN}$	66	18,2
9b	$\text{R}_F = \text{C}_8\text{F}_{17}, \text{R}_1 = \text{CH}_3, \text{R}_2 = \text{C}_9\text{H}_{19}, \text{R}_3 = \text{C}_2\text{H}_4\text{CN}$	76	13,7
9c	$\text{R}_F = \text{C}_6\text{F}_{13}, \text{R}_1 = \text{CH}_3, \text{R}_2 = \text{C}_9\text{H}_{19}, \text{R}_3 = \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	90	19,0
9d	$\text{R}_F = \text{C}_8\text{F}_{17}, \text{R}_1 = \text{CH}_3, \text{R}_2 = \text{C}_9\text{H}_{19}, \text{R}_3 = \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	97	15,0
9e	$\text{R}_F = \text{C}_6\text{F}_{13}, \text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3, \text{R}_3 = \text{CH}_2\text{Ph}$	98	16,3
9f	$\text{R}_F = \text{C}_8\text{F}_{17}, \text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3, \text{R}_3 = \text{CH}_2\text{Ph}$	96	20,3
9g	$\text{R}_F = \text{C}_6\text{F}_{13}, \text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3, \text{R}_3 = \text{C}_8\text{H}_{17}$	83	19,2
9h	$\text{R}_F = \text{C}_8\text{F}_{17}, \text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3, \text{R}_3 = \text{C}_8\text{H}_{17}$	89	17,4
9i	$\text{R}_F = \text{C}_6\text{F}_{13}, \text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3, \text{R}_3 = \text{C}_2\text{H}_4\text{CO}_2\text{Et}$	90	18,6
9j	$\text{R}_F = \text{C}_8\text{F}_{17}, \text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3, \text{R}_3 = \text{C}_2\text{H}_4\text{CO}_2\text{Et}$	95	16,0

tensioactifs sont rassemblées également dans les Tableaux 3 and 4. Afin d'évaluer l'hydrophilie des agents tensioactifs obtenus (8a-x et 9a-j), nous avons tracé les courbes de tension superficielle en fonction de la concentration pour quatre d'entre eux. Le Tableau 4 rassemble les valeurs de concentration micellaire critique (CMC) déterminées à partir de ces courbes représentées dans les Figs. 1-4.

TABLEAU 4. Concentrations micellaires critiques (CMC) et tension superficielle à la CMC des composés 8b, 8r, 9f et 9j

Agent tensioactif	CMC (mM)	γ_s (mN.m ⁻¹) à la CMC
8b	1,41	17,5
8r	0,14	21,0
9f	1,26	20,2
9j	0,54	16,0

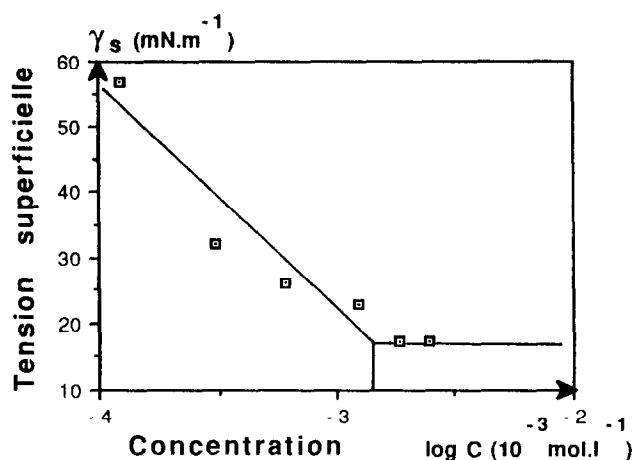


Fig. 1. Courbe de tension superficielle du composé 8b.

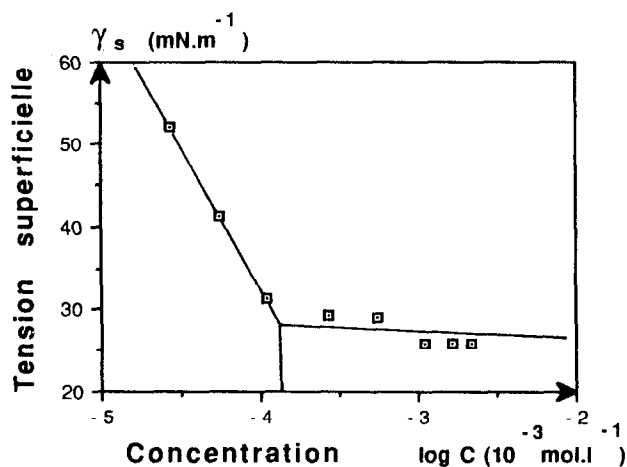


Fig. 2. Courbe de tension superficielle du composé 8r.

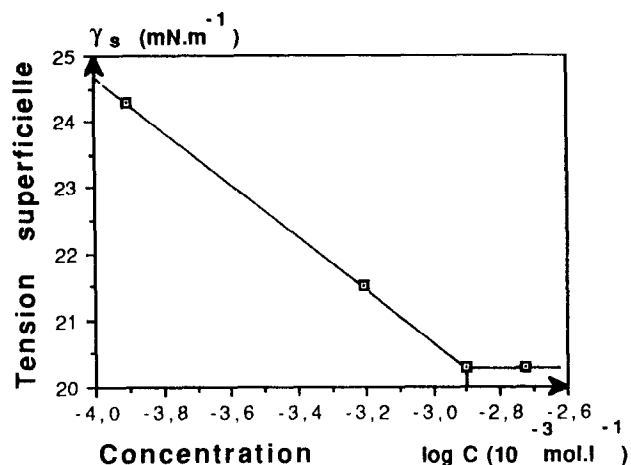


Fig. 3. Courbe de tension superficielle du composé 9f.

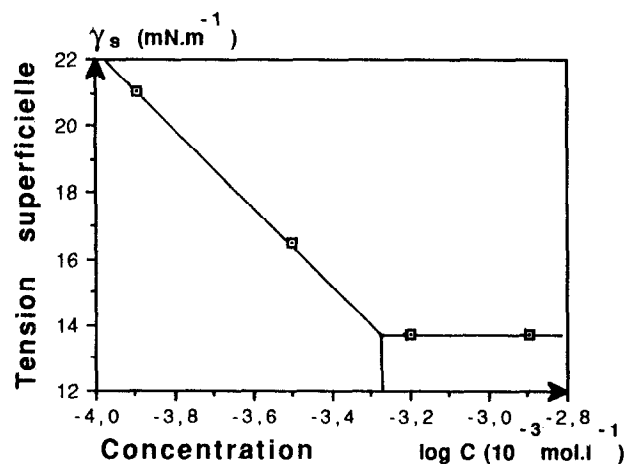


Fig. 4. Courbe de tension superficielle du composé 9j.

Partie expérimentale

Les spectres RMN ¹H ont été réalisés sur un appareil Bruker W-80 (80 MHz) avec le TMS comme référence interne et CDCl₃ ou CD₃OD comme solvant et les spectres RMN ¹⁹F sur un appareil Bruker W-90 (84,67 MHz) avec CFCl₃ comme référence interne et CDCl₃ ou CD₃OD comme solvant.

Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Bruker IFS 45. Les spectres de masse ont été obtenus au moyen d'un appareil Delsi-Nermag R-10-10 C (énergie d'ionisation, 70 eV).

La tension superficielle (γ_s) des agents tensioactifs a été mesurée dans l'eau à la concentration de 0,1% en poids à 20 °C à l'aide d'un tensiomètre Prolabo Tensimat N3.

Dans chaque série les spectres de RMN et de masse sont similaires et sont en accord avec les structures proposées. Nous nous limiterons donc à un seul exemple par catégorie de produit: 2b pour les tosylates 2a-c; 3c pour les mésylates 3a-c; 4c pour les bromoacétates

4a-c; **5b** pour les méthacrylates **5a-c**; **6a** pour les glycidates **6a-c**; **8q** pour les sels d'ammonium quaternaires **8a-x** dérivant des tosylates **2b,c**; **9h** pour les sels d'ammonium quaternaires **9a-j** dérivant des bromoacétates **4b,c**.

Préparation des tosylates de 2-F-alkyl-2-bromoéthyle (**2a-c**)

Dans un ballon muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'un système d'agitation mécanique sont placées les bromohydrines **1a-c** [11] (10 mmol, 1 equiv.) dissoutes dans le chloroforme (15 ml). Le mélange est refroidi au moyen d'un bain de glace. La pyridine (20 mmol, 2 equiv.) puis le chlorure de paratoluène sulfonyl (15 mmol, 1,5 equiv.) sont additionnés en 15–20 min. Le mélange est ramené à température ambiante puis l'agitation est maintenue pendant 24 h à 40 °C. Lorsque l'on observe en chromatographie en phase vapeur la consommation totale de la bromohydrine de départ, le mélange est extrait à l'éther diéthylique. La phase organique est décantée, lavée avec une solution d'acide chlorhydrique (2 N) puis avec une solution de bicarbonate de sodium (5%) et enfin avec de l'eau. La phase étherée est séchée sur sulfate de sodium, filtrée et évaporée sous vide. Les composés **2a-c** sont obtenus sous forme de solides blancs que l'on purifie par recristallisation dans l'éther de pétrole.

Composé **2b**: IR ν (cm⁻¹): 1525 (C=C); 1385 (SO₂); 1350–1100 (C–F); 760 (C–Br). RMN ¹H (CDCl₃/TMS) δ : 2,6 (s, 3H, CH₃); 7,5 (m, 2H, 2Ha); 8,1 (m, 2H, 2Hb); 4,1 (m, 1H, CH); 4,7 (m, 2H, CH₂) ppm. RMN ¹⁹F (CDCl₃/CFCl₃) δ : -81,1 (CF₃); -126,4 (CF_{2w}); -123,1, -122,8 (4F); -119,0 (CF_{2b}); -112,0, -111,0 (CF_{2a}) ppm. SM (70 eV) m/z : 597, 599 (1%, 1%, M+1); 425, 427 (29%, 30%, C₆F₁₃-CH(Br)CH₂⁺); 427 (C₃F₆CH(Br)CH₂OTs); 172 (3%, HO₃S--CH₃)⁺; 155 (95%, O₂S--CH₃)⁺; 91 (100%, ion tropylium); 64 (36%, SO₂)⁺; 131 (9%, C₃F₅⁺); 119 (9%, C₂F₅⁺); 69 (10%, CF₃⁺).

Préparation des mésylates de 2-F-alkyl-2-bromo éthyle (**3a-c**)

Dans un ballon muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, sont introduites les bromohydrines **1a-c** [11] (4,5 mmol, 1 equiv.) dissoutes dans le chloroforme (8 ml). Le mélange est refroidi au moyen d'un bain de glace. La pyridine (12,6 mmol, 2,80 equiv.) puis le chlorure de méthane sulfonyl (10 mmol, 2,22 equiv.) sont additionnés. Le mélange est successivement ramené à température ambiante, chauffé à 60 °C pendant 24 h et extrait à l'éther diéthylique. La phase organique est décantée, lavée avec une solution d'acide chlorhydrique (2 N) puis avec une solution de bicarbonate de sodium (5%) et enfin avec de l'eau. La phase étherée est séchée sur sulfate de sodium, filtrée et évaporée

sous vide. Les composés **3a-c** obtenus sont purifiés par recristallisation dans l'éther de pétrole.

Composé **3c**: IR ν (cm⁻¹): 1384–1352 (SO₂); 1350–1100 (C–F); 700 (C–Br). RMN ¹H (CDCl₃/TMS) δ : 3,1 (s, 3H, CH₃); 4,7 (m, 3H, -CH(Br)CH₂) ppm. RMN ¹⁹F (CDCl₃/CFCl₃) δ : -80,5 (CF₃); -125,6 (CF_{2w}); -122,1, -120,6 (8F); -118,3 (CF_{2b}); -112,4, -107,8 (CF_{2a}) ppm. SM (70 eV) m/z : 525, 527 (27%, 30% C₈F₁₇-CH(Br)CH₂)⁺; 109 (100%, CH=O⁺SO₂CH₃); 79 (79%, CH₃SO₂)⁺; 131 (13%, C₃F₅⁺); 119 (12%, C₂F₅⁺); 69 (19%, CF₃⁺).

Préparation des bromoacétates de 2-F-alkyl-2-bromo éthyle (**4a-c**)

Dans un ballon muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome sont placées les bromohydrines **1a-c** [11] (9 mmol, 1 equiv.) dissoutes dans l'éther diéthylique anhydre (10 ml). Le mélange est refroidi au moyen d'un bain de glace. Le bromure de bromoacétyle (27 mmol, 3 equiv.) est alors ajouté goutte à goutte. Le mélange qui est agité à 0 °C pendant 2 h, puis à 80 °C pendant 96 h, est versé dans de l'eau glacée (20 ml). Après décantation, la phase aqueuse est extraite trois fois à l'éther diéthylique. Les phases étherées sont réunies, neutralisées avec une solution de bicarbonate de sodium (5%) et séchées sur sulfate de sodium. Après évaporation sous vide de l'éther diéthylique, les produits obtenus sont soit rectifiés sous vide (**4a, b**) soit recristallisés dans l'éther de pétrole (**4c**).

Composé **4c**: IR ν (cm⁻¹): 1750 (C=O); 1377–1013 (C–F); 723–700 (C–Br). RMN ¹H (CDCl₃/TMS) δ : 3,95 (s, 2H, CH₂Br); 4,8 (m, 3H, CH(Br)CH₂) ppm. RMN ¹⁹F (CDCl₃/CFCl₃) δ : -81,3 (CF₃); -126,6 (CF_{2w}); -123,2, -120,3 (8F); -119,2 (CF_{2b}); -114,7 -109,4 (CF_{2a}) ppm. SM (70 eV) m/z : 662 (M+¹⁹Br); 666 (M+⁸¹Br); 663 (M+1⁷⁹Br); 667 (M+⁸¹Br); 525, 527 (80%, 75%, C₈F₁₇-CH(Br)CH₂)⁺; 155, 157 (36%, 38%, CF₂=C(Br)CH₂)⁺; 151, 153 (11%, 11%, CH₂=O⁺COCH₂Br); 121, 123 (91%, 92%, ⁺O≡C-CH₂Br); 93, 95 (94%, 94%, BrCH₂)⁺; 42 (100%, O=C=CH₂)⁺; 169 (10%, C₃F₇⁺); 131 (21%, C₃F₅⁺); 119 (19%, C₂F₅⁺); 69 (85%, CF₃⁺).

Préparation des méthacrylates de 2-F-alkyl-2-bromoéthyle (**5c-c**)

Dans un ballon muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, sont placées les bromohydrines (**1a-c** [11] (1,8 mmol, equiv.) dissoutes dans l'éther diéthylique anhydre, et la pyridine (3,7 mmol, 2 equiv.). Le mélange est refroidi à 0 °C et le chlorure de méthacryloyle (11,4 mmol, 6,3 equiv.) est ajouté sous atmosphère d'azote. L'agitation est maintenue à 0 °C pendant 2 h, et à 60 °C pendant 24 h. Lorsque le mélange est ramené à température ambiante, on ajoute successivement de l'eau (25 ml) et de l'éther diéthylique (25 ml). La phase

éthérée est décantée, neutralisée avec une solution d'acide chlorhydrique (2 N), lavée avec une solution de bicarbonate de sodium (5%), puis avec de l'eau, et enfin séchée sur sulfate de sodium. Après évaporation sous vide de l'éther diéthylique et rectification sous vide des résidus, les produits **5a-c** sont obtenus sous forme de liquides incolores.

Composé **5b**: IR ν (cm⁻¹): 1750 (C=O); 1675 (C=C); 1300–1100 (C–F); 700 (C–Br). RMN ¹H (CDCl₃/TMS) δ : 2,00 (s, 3H, CH₃); 4,75 (m, 3H, CH(Br)CH₂); 6,33 (s, 1H, Ha); 5,75 (s, 1H, Hb) ppm. RMN ¹⁹F (CDCl₃/CFCl₃) δ : -81,3 (CF₃); -126,6 (CF_{2 α}); -123,2, -120,6 (4F); -119 (CF_{2 β}); -115,0, -109,0 (CF_{2 α}) ppm. SM (70 eV) m/z : 510, 512 (2%, 2%, M⁺); 425, 427 (1%, 1%, C₆F₁₃-CH(Br)CH₂]⁺); 431 (2%, C₆F₁₃-CHCH₂-OCOC(CH₃)=CH₂]⁺); 99 (2%, CH₂=O⁺-COC-(CH₃)=CH₂); 86 (49%, HOOC-C(CH₃)=CH₂]⁺); 70 (4%, O=C=C(CH₃)₂); 169 (2%, C₃F₇⁺); 131 (4%, C₃F₅⁺); 119 (6%, C₂F₅⁺); 69 (100%, CF₃⁺ et ⁺O≡C-C(CH₃)=CH₂).

Préparation des glycidates de 2-F-alkyl-2-bromoéthyle (**6a-c**)

Dans un ballon rodé muni d'un réfrigérant et d'un système d'agitation magnétique, sont placés successivement une solution aqueuse de soude à 20% (3 ml), l'hydroxyde de tetraméthylammonium (5,8 mmol, 1,57 equiv.), l'épichlorhydrine (51 mmol, 13,8 equiv.) et les bromohydrines **1a-c** [11] (3,69 mmol, 1 equiv.). Le mélange réactionnel agité vigoureusement est chauffé à 80 °C pendant 72 h. La phase organique inférieure est décantée. La phase aqueuse est séparée et lavée trois fois à l'éther diéthylique. Les phases éthérées sont réunies, lavées, à l'eau, avec une solution d'acide chlorhydrique (3%) puis de nouveau à l'eau et séchées sur sulfate de sodium. Les résidus obtenus après évaporation de l'éther diéthylique sont soit rectifiés sous vide (**6a**, **b**), soit recristallisés dans l'éther de pétrole (**6c**).

Composé **6a**: IR ν (cm⁻¹): 1350–1100 (C–F); 727 (C–Br). RMN ¹H (CDCl₃/TMS) δ : 2,75 (m, 2H, CH₂); 3,2 (m, 1H, -CH); 5,0–3,4 (m, 5H, -CH(Br)CH₂OCH₂-) ppm. RMN ¹⁹F (CDCl₃/CFCl₃) δ : -81,1 (CF₃); -127,9, -126,3 (2F); -122,9, -119,2 (CF_{2 β}); -115,2, -108,5 (CF_{2 α}) ppm. SM (70 eV) m/z : 325, 327 (37%, 33%, C₄F₉-CH(Br)CH₂]⁺); 87 (7%, CH₂=O⁺CH₂-CHCH₂); 77 (23%, CF₂=CHCH₂]⁺); 57 (100%, CH₂-CHCH₂]⁺); 43 (24%, CH-CH₂); 169 (2%, C₃F₇⁺); 131 (4%, C₃F₅⁺); 119 (4%, C₂F₅⁺); 69 (50%, CF₃⁺).

Préparation de la N,N-diéthyl 2-hydroxy 3-(2-F-butyl 2-bromo éthyloxy)propane amine (**7**)

Dans un ballon muni d'un réfrigérant sont placés le composé **6a** (1,21 mmol, 1 equiv.) et la diéthylamine (6,28 mmol, 5,2 equiv.). Le mélange réactionnel est chauffé à 40 °C pendant 24 h. L'excès de diéthylamine est ensuite éliminé, puis l'aminoalcool **7** est isolé par distillation fractionnée sous pression réduite.

Composé **7**: IR ν (cm⁻¹): 3387 (O–H); 1350–1100 (C–F); 700 (C–Br). RMN ¹H (CDCl₃/TMS) δ : 1,10 (t, 6H, 2CH₃); 2,58 (m, 6H, CH₂N(CH₂-)₂); 3,43 (s, 1H, OH); 4,83–3,54 (m, 8H, CH(Br)CH₂OCH₂CH(OH)CH₂) ppm. RMN ¹⁹F (CDCl₃/CFCl₃) δ : -81,3 (CF₃); -128,2, -125,2 (2F); -123,6, -119,3 (CF_{2 β}); -115,1, -108,6 (CF_{2 α}) ppm. SM (70 eV) m/z : 130 (1%, Et₂NCH₂CH(OH)CH₂]⁺); 116 (12%, HO⁺=CH-CH₂NEt₂); 86 (100%, CH₂=N⁺Et₂); 69 (4%, CF₃⁺); 58 (23%, CH₂=N⁺HEt); 56 (9%, CH₂=N⁺(CH₂)₂).

Préparation des tosylates de 2-F-alkyl-2-bromotrialkyl-ammonium (**8a-x**)

Dans un ballon muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome sont placés les tosylates **2b,c** (1 mmol, 1 equiv.) dissouts dans l'éthanol absolu (10 ml). Les amines secondaires ou tertiaires (5 mmol, 5 equiv.) dissoutes dans l'éthanol absolu (10 ml) sont ensuite ajoutées goutte à goutte. Le mélange est agité à 60 °C pendant 72 h. Après évaporation de l'éthanol, les résidus sont rincés avec l'éther diéthylique anhydre (20 ml); les sels d'ammonium quaternaire **8a-x** sont obtenus sous forme de solides très hygroscopiques.

Composé **8q**: RMN ¹H (CDOD/TMS) δ : 0,96 (t déformé, 3H, (CH₂)₁₁CH₃); 1,32 (s, grand, 22H, -(CH₂)₁₁-); 2,36 (s, 3H, -CH₃); 2,82 (s, 6H, N(CH₃)₂); 3,16 (m, 3H, CH(Br)CH₂); 7,4 (d, 2H, 2Ha); 7,8 (d, 2H, 2Hb) ppm. RMN ¹⁹F (CD₃OD/CFCl₃) δ : -81,2 (CF₃); -126,5 (CF_{2 α}); -123,2, -120,3 (4F); -119,7 (CF_{2 β}); -113,4, -108,7 (CF_{2 α}) ppm.

Préparation des bromures de (5-F-alkyl-5-bromo-2-oxo-3-oxapentyl)trialkyl ammonium (**9a-j**)

Dans un ballon muni d'un réfrigérant, sont placés les bromoacétates **4b,c** et les amines tertiaires dans les proportions stoechiométriques (15 ml). Le mélange est chauffé à 40 °C. Après quelques minutes de réaction, les sels d'ammonium quaternaires **9a-j** précipitent soit sous forme de liquide épais et visqueux soit sous forme de solide blanc. L'agitation et le chauffage sont maintenus jusqu'à consommation totale du bromoacétate de départ (1–4 jours) puis les solides ou huiles obtenus sont abondamment rincés à l'éther diéthylique.

Composé **9h**: IR ν (cm⁻¹): 1761 (C=O); 1248–1150 (C–F); 700 (C–Br). RMN ¹H (CD₃OD/TMS) δ : 1,26 (t déformé, 3H, -(CH₂)₇-CH₃); 1,60 (s grand, 14H, -(CH₂)₇-); 4,06 (s, 6H, N(CH₃)₂); 5,5–4,7 (m, 3H,

CH(Br)CH₂); 5,7 (s, 2H, -OCOCH₂-) ppm. RMN ¹⁹F (CD₃OD/CFCl₃) δ: -81,4 (CF₃); -126,8 (CF_{2ω}); -123,3, -121,7 (4F); 119,3 (CF_{2β}); -114,5, -109,8 (CF_{2α}) ppm. SM (70 eV) m/z: 525, 527 (3%, 3%, C₆F₁₃-CH(Br)CH₂OCOCH₂N(CH₃)₂]⁺); 113 (2%, -(CH₂)₇CH₃); 57 (21%, -(CH₂)₃CH₃]⁺); 43 (30%, -(CH₂)₂-CH₃]⁺); 157 (10%, CH₃-(CH₂)₇N(CH₃)₂]⁺); 156 (25%, CH₃-(CH₂)₇N⁺(CH₃)=CH₂); 58 (100%, CH₂=N⁺(CH₃)₂); 131 (2%, C₃F₅⁺); 119 (2%, C₂F₅⁺); 69 (9%, CF₃⁺).

Conclusions

Nous avons pu montrer dans ce travail que la réactivité des 2-F-alkyl 2-bromo éthanol (1a-c) est vaste et variée. Certes, nous avons été obligés de nous limiter mais les résultats obtenus donnent déjà une idée de la forte potentialité synthétique de ce type de composé. Nous avons pu obtenir et caractériser des intermédiaires tels que des tosylates, mésylates, méthacrylates, bromoacétates et glycidates F-alkylés. Les tosylates et bromoacétates de 2-F-alkyl 2-bromo éthyle nous ont conduits à deux nouvelles séries d'amphiphiles cationiques perfluoroalkylés: l'activité de surface de certains de ces composés a été évaluée grâce à des mesures de tension superficielle et aux courbes de CMC.

Les produits tensioactifs dérivés des tosylates F-alkylés pourraient trouver des applications intéressantes dans le domaine des vernis par exemple. En effet grâce à la présence d'un contre-ion de nature aromatique (groupement CH₃-C₆H₄-SO₃⁻), ces agents tensioactifs sont susceptibles de fournir aux vernis une protection anti-UV par absorption des rayonnements UV.

Bibliographie

- 1 A. Ayari, S. Szönyi, E. Rouvier et A. Cambon, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1992) 129.
- 2 M.M. Chaabouni, S. Szönyi, A. Baklouti et A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, 46 (1990) 307.
- 3 B. Boutevin, J.P. Hugon et Y. Pietrasanta, *J. Fluorine Chem.*, 17 (1981) 357.
- 4 W. Blöchl, *Ger. Pat. 2 018 461* (1971); [*Chem. Abs.*, 76 61284].
- 5 C. Mouzin et H. Cousse, *Synthesis*, (1983) 117.
- 6 D.V. Solov'ev et L.V. Kolomenskay, *Zh. Obshch. Khim.*, 61 (1991) 673.
- 7 C. Coudures, R. Pastor, S. Szönyi et A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, 24 (1984) 105.
- 8 S. Szönyi, R. Vandamme et A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, 30 (1985) 37.
- 9 P.S. Abenin, F. Szönyi et A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, 55 (1991) 1.
- 10 F. Szönyi, *Thèse de Doctorat*, Université de Nice-Sophia Antipolis, 1990.
- 11 C. Coudures, R. Pastor et A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, 24 (1984) 93.