

Received: November 15, 1985; accepted: February 27, 1986

SYNTHESE DE POLYSILOXANES FLUORES. PARTIE III

ADDITION DE THIOLS SILICIÉS SUR DES OLEFINES FLUORÉES

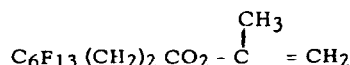
B. BOUTEVIN, E. FLEURY, Y. PIETRASANTA et L. SARRAF

Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier

8, rue de l'Ecole Normale, 34075 MONTPELLIER Cédex (France)

SUMMARY

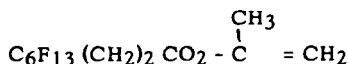
Fluorinated silanes are prepared by reaction of the silicated telogen thiol $(\text{OCH}_3)_2 (\text{CH}_3) \text{Si}-(\text{CH}_2)_3 \text{SH}$ upon various fluorinated olefines. The reaction upon the ether $\text{C}_6\text{F}_{13} (\text{CH}_2)_2 \text{OCH}_2 \text{CH} = \text{CH}_2$ gives the monoaddition compound whereas the reaction of the thiol upon the pentafluorostyrene and the methacrylate



gives polyaddition compounds as well. The monoaddition compounds which are obtained are systematically identified by ^1H and ^{13}C NMR through a comparison between these products and various model molecules prepared for this purpose.

RESUME

Des silanes fluorés sont préparés par réaction du thiol télégène silicié $(\text{OCH}_3)_2 (\text{CH}_3) \text{Si}-(\text{CH}_2)_3 \text{SH}$ sur diverses oléfines fluorées. La réaction sur l'éther $\text{C}_6\text{F}_{13} (\text{CH}_2)_2 \text{OCH}_2 \text{CH} = \text{CH}_2$ conduit au composé de monoaddition tandis que celle du thiol sur le pentafluorostyrène et sur le méthacrylate



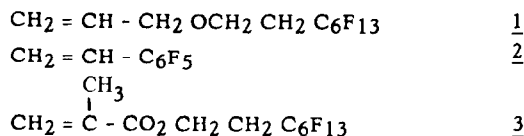
conduit, à côté de celui-ci, à des composés de polyaddition. L'identification des composés de monoaddition obtenus est faite de façon systématique par RMN du ^1H et du ^{13}C par comparaison entre ces produits et diverses molécules modèles préparés à cet effet.

INTRODUCTION

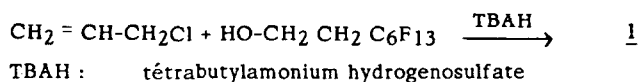
Dans un mémoire précédent [1] nous avons étudié l'addition de thiols fluorés sur des silanes contenant des groupements insaturés allyliques ou vinyliques. Cette méthode de synthèse est voisine de celle utilisée par HEINES *et coll* [2] qui étudie l'addition de $R_F SO_2 Cl$ sur les vinylsilanes. Cependant l'utilisation des thiols comme agent télogène est beaucoup plus aisée que celle des chlorures de sulfonyle et, de plus, est sélective de la mono-addition sur ce type de monomère. Dans ce travail nous étudions l'addition de silanes contenant un groupement thiol sur des oléfines insaturées [3] par amorçage radicalaire, il s'agit donc de la réaction complémentaire à celle utilisée dans notre précédente étude [4].

RESULTATS

Nous disposons de plusieurs types de monomères, contenant un groupement fluorés allylique, vinylique et acrylique.



Les deux dernières sont commerciales, la première est préparée par une méthode originale que nous avons récemment mis au point [5] : il s'agit de la catalyse par transfert de phase :

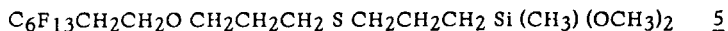


Nous étudions successivement l'addition du mercapto 3 propyldiméthoxyméthyl silane 4 sur ces trois oléfines $HS - CH_2 CH_2 CH_2 Si(CH_3)(OCH_3)_2$ 4

Addition du thiol 4 sur l'oléfine allylique 1

La réaction est réalisée dans l'acétonitrile à reflux et on suit par CPV la disparition des réactifs. Avec des quantités stoechiométriques de thiol et d'oléfine on obtient

en quatre heures un seul composé 5 qui après traitement est analysé par RMN du proton principalement, le rendement global de la réaction est de 85 %. Sur la figure n° 1 nous avons représenté le spectre de l'oléfine et du thiol qui sont indispensables pour la compréhension du spectre de l'adduit 5



Deux éléments permettent de montrer l'absence totale des produits de départ ; tout d'abord celle du thiol qui présente un triplet caractéristique à 1,2 ppm correspondant au proton SH couplé avec le CH₂ en α de l'atome de soufre, ensuite celle de l'oléfine car les pics des protons allyliques entre 5,2 et 6 ppm disparaissent.

De plus certains pics évoluent quant au déplacement chimique et à l'allure des signaux. Par exemple le CH₂ en α de la double liaison de l'oléfine à 4 ppm qui est un doublet devient un triplet à 3,5 ppm dans 5. De même le faux quadruplet du CH₂ en α du SH dans le thiol à 2,4 ppm devient un triplet à 2,55 ppm dans l'adduit 5.

La structure fine du silane fluoré 5 est très clairement confirmée par les deux triplets des deux CH₂ en α du soufre vers 2,6 ppm, le triplet (J = 15 Hz) détriplé (J = 5 Hz) caractéristique du CH₂ en α du CF₂, les deux quintuplets à 1,6 ppm et 1,8 ppm des deux CH₂ du centre des séquences n-propyle et enfin le signal mal résolu à 0,6 ppm du CH₂ en α de l'atome de silicium.

On peut donc conclure que l'addition du thiol silicié 4 sur l'oléfine allylique 1 est une excellente méthode de synthèse de silane fluoré car elle est quantitativement sélective de la monoaddition de l'un sur l'autre.

Télomérisation du thiol 4 avec le méthacrylate 3

Les dérivés acryliques sont connus pour conduire à des degrés de polymérisation élevés même avec des thiols qui sont des agents de transfert très efficaces [6]. Nous avons donc réalisé nos réactions avec des rapports molaires du télogène au monomère (R₀) de 2 et 10. Sur la figure n° 2 nous avons représenté les chromatogrammes GPC de ces deux réactions. Ils donnent plusieurs renseignements intéressants :

- tout le monomère mis en réaction est consommé,
- on observe un pic de polarité inversé différent du télogène correspondant à un produit inattendu

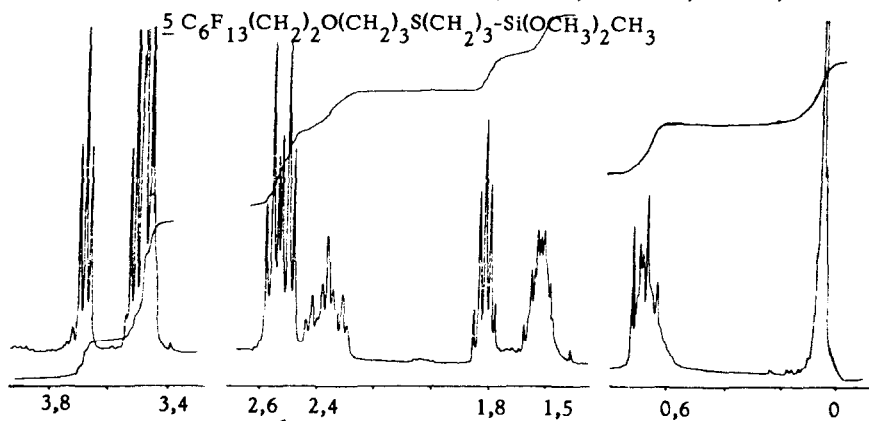
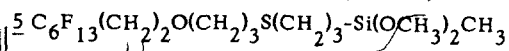
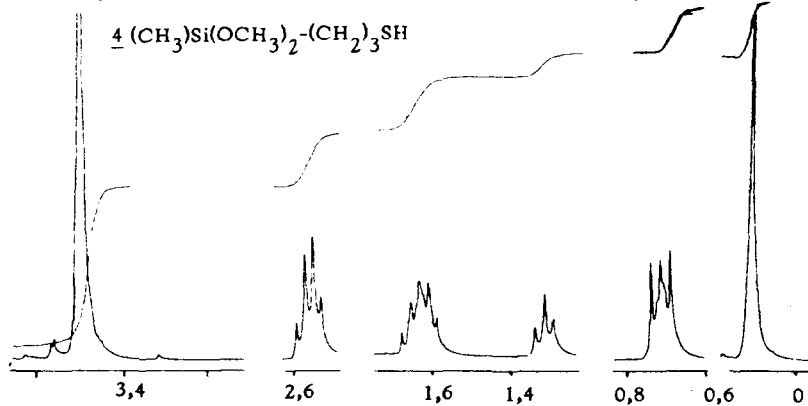
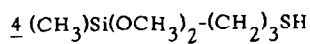
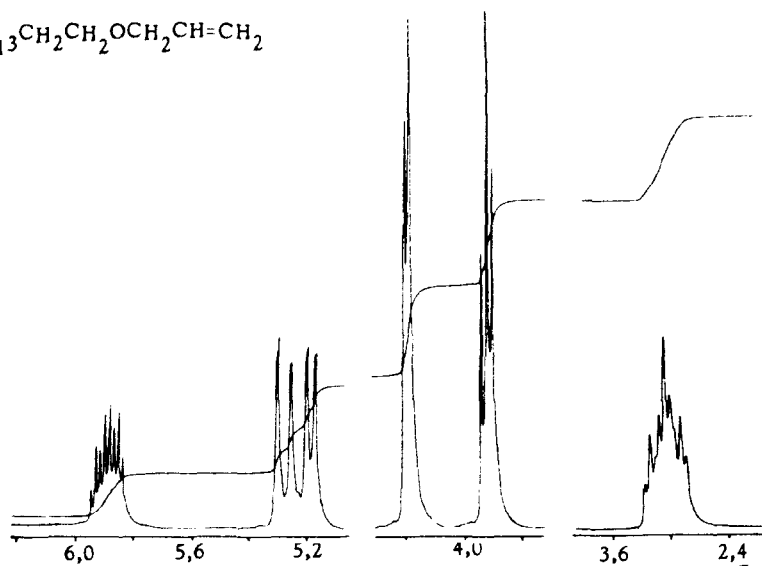
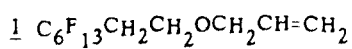


Fig. 1. Spectres RMN du ^1H des produits 1, 4 et 5

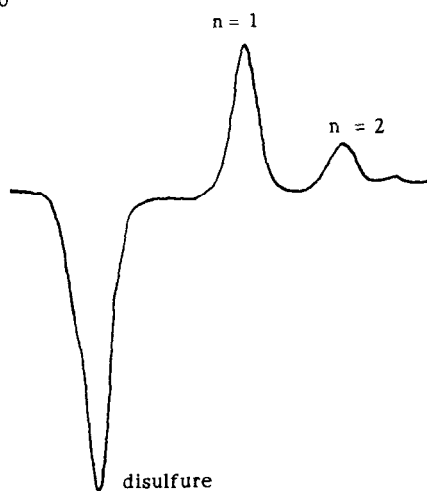
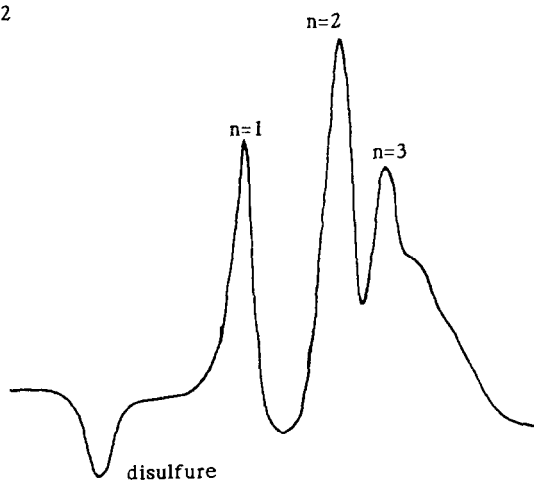
$R_0 = 10$

 $R_0 = 2$


Fig. 2. Télomérisation du MAF 4 avec $\text{HS}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_3)$
Etude GPC des bruts réactionnels

TABLEAU 1

Les déplacements chimiques du ^1H sont exprimés en ppm

1	$\text{C}_6\text{F}_{13} - \text{CH}_2$ 2,45 (t) détripilé	$\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2$ 3,7 (t)	$-\text{CH} = \text{CH}_2$ 5,85 (d)	5,22
2	$\text{C}_6\text{F}_{13} - \text{CH}_2$ 2,5 (t) détripilé	$\text{CH}_2 - \text{OCO} - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$ 4,45 (t)	1,98 (s)	5,6 et 6
3	$\text{C}_6\text{F}_5 \text{ CH} = \text{CH}_2$ 5,5 à 7			
4	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2 - \text{CH}_2$ 0,1 (s)	3,48 (s)	$\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{SH}$ 0,7 (t)	1,65 (quint.) 2,55 (quad) 1,3 (t)
5	$\text{C}_6\text{F}_{13} \text{ CH}_2$ 2,4 (t) détripilé	$\text{CH}_2 \text{ O CH}_2$ 3,7 (t)	$\text{CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ S CH}_2$ 3,5 (t)	1,81 (quint) 2,55 (t) 2,5 (t) 1,65 (quint) 0,1 (s)
6	$\text{CH}_3 - \text{O CO} - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2$ 3,6 (s)	2,5 (sext)	1,2 (d)	2,55 et 2,8 $2x(d)$ dédoublé (s)
		$-\text{S} - \text{CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{CH}_3)$ 2,5 (t)	1,7 (quint) 0,71 (t)	3,48 (s) 0,1 (s)

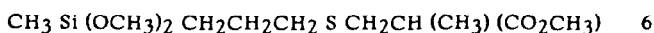
<u>7</u>	(CH ₃)	Si(OCH ₃) ₂	CH ₂	- CH ₂	- CH ₂	- S - S - CH ₂	- CH ₂	- CH ₂	(OCH ₃) ₂	Si(CH ₃)
	0,09	3,48	0,7	1,7	2,65					
	(s)	(s)	(t)	(quint)	(t)					
<u>8</u>	C ₆ F ₁₃	- CH ₂	- CH ₂	- OCO - CH	(CH ₃) - CH ₂	- S - CH ₂	- CH ₂	- CH ₂	(OCH ₃) ₂	Si(CH ₃)
	2,5	4,4	2,5	1,21	2,55	2,5	1,75	0,7	3,48	0,1
					et 2,8					
	(d) détriplé	(t)	(mult)	(d)	2x(d) dédoublé	(d)	(quint)	(t)	(s)	(s)
<u>9</u>	CH ₃ - OCO - CH	(CH ₃) - CH ₂	- S - Ø							
	3,58	2,62	1,2	2,85						
				3,17						
	(s)	(ext.)	(d)	2x(d) dédoublé						
<u>10</u>	CH ₃ - OCO - CH	(CH ₃) - CH ₂	- S - CH ₂	CH ₂						
	3,6	2,65	1,21	2,7	2,6	2,3				
				et 2,85						
	(s)	(mult.)	(d)	2x(d) dédoublé	(t)	(t) détriplé				
<u>11</u>	C ₆ F ₅ - CH ₂	- CH ₂	- S - CH ₂	- CH ₂	- CH ₂	- Si(OCH ₃) ₂	(CH ₃)			
	2,95	2,7	2,55	1,65	0,7	3,48	0,1			
	(t)	(t)	(t)	(quint.)	(t)	(s)	(s)			
<u>12</u>	C ₆ F ₅ - CH ₂	- CH ₂	- S - Ø							
	3,0	3,15	7,3							
	(t)	(t)	(mult.)							

- on obtient, même avec dix fois plus de télogène, des composés de $\overline{\text{DPn}}$ supérieur à 1.

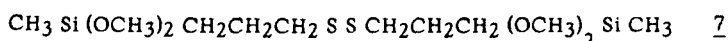
Ainsi on calcule pour $R_o = 10$ un $\overline{\text{DPn}}$ de 1,145 et pour $R_o = 2$ un $\overline{\text{DPn}}$ de 2,24.

On élimine le thiol 4 résiduel par évaporation sous un vide de 20 torrs, puis à 98°C sous 10^{-2} torr on isole le mélange du composé de monoaddition et du produit inconnu ci-dessus.

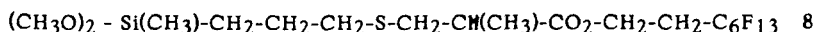
La RMN du proton de ce mélange est complexe et nous avons donc préparé deux produits pour aider à l'identification des divers signaux ; le premier est le monoadduit du thiol avec le méthacrylate de méthyle



Le second est le disulfure 7 préparé par voie radicalaire



La structure présumée de l'adduit recherché est représentée par la formule 8



En comparant les signaux des spectres RMN du disulfure 7 avec ceux du mélange précédent on constate que ce disulfure est le produit inattendu de la réaction, ceci est confirmé par le temps de rétention en G.P.C. Par ailleurs, en RMN, on observe bien l'existence des signaux des protons du fragment $(\text{OCH}_3)_2 \text{ CH}_3 \text{ Si CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \text{ S-}$; seul dans le cas du disulfure les CH_2 en α des S subissent un déblindage de 0,15 ppm par rapport à ceux des adduits. Ensuite le fragment méthacrylique est identifié par les signaux du système ABX situé entre 2,5 et 2,8 ppm aussi bien dans le méthacrylate 6 que dans le spectre du mélange qui contient donc le produit 8. Dans ce produit, on constate en plus la présence des signaux caractéristiques dus aux deux méthylènes du reste dérivé de l'alcool fluoré.

Remarquons que l'attribution de tous les signaux n'a été possible que grâce à la connaissance du spectre du composé 6 car il y a dans le composé 8 superposition des signaux des méthylènes de la chaîne fluorée et du système méthacrylique. Pour simplifier l'identification des signaux en RMN du proton nous les avons rapportés de façon systématique dans le tableau 1 et pour la RMN du ^{13}C dans le tableau 2.

TABLEAU 2

Les déplacements chimiques du ^{13}C sont exprimés en ppm

1

C₆F₁₃

CH₂

-

CH₂

-

O

-

CH₂

-

CH

=

CH₂

32,62

62,74

72,96

135,24

117,58

(t)

(t)

2

C₆F₁₃

-

CH₂

-

CH₂

-

O

-

CO

-

C (CH₃)

=

CH₂

30,51

56,4

165,34

130,62

21,1

127,84

(t)

(t)

3

b

a

c

d

e

f

CH

=

CH₂

123,14

121,23

(sext)

(t)

a - e : 123 - 152

f : 112,89

(t) détriplé

4

(CH₃)

Si (OCH₃)₂

-

CH₂

-

CH₂

-

CH₂

-

SH

-6,49

43,291

11,73

27,07

27,07

5

C₆F₁₃

-

CH₂

-

CH₂

-

O

-

CH₂

-

CH₂

-

CH₂

-

S

-

CH₂

-

CH₂

-

CH₂

-

Si (OCH₃)₂

(CH₃)

31,17

62,17

69,10

29,42

28,0

34,8

22,76

12,27

49,24

-6,71

6

CH₃

-

O

-

CO

-

CH (CH₃)

-

CH₂

-

S

-

CH₂

-

CH₂

-

CH₂

-

Si (OCH₃)

(CH₃)

51,20

175,0

39,84

16,321

35,37

35,04

22,76

12,22

49,67

-6,168

7

(CH₃)

(OCH₃)₂

Si

-

CH₂

-

CH₂

-

CH₂

-

S

-

S

-

(CH₂)₃

-

Si (OCH₃)₂

(CH₃)

-3,876

41,376

13,70

22,05

22,05

8

C₆F₁₃

-

CH₂

-

CH₂

-

O

-

CO

-

CH (CH₃)

-

CH₂

-

S

-

CH₂

-

CH₂

-

CH₂

-

Si(OCH₃)₂(CH₃)

30,22

56,42

174,99

40,0

16,61

35,27

35,27

25,156

12,67

50,12

-5,8

9

CH₃

-

O

-

CO

-

CH (CH₃)

-

CH₂

-

S

-

Ø

51,1

174,4

39,15

16,13

36,85

126-136

10

CH₃

O

CO

CH (CH₃)

-

CH₂

-

S

-

CH₂

-

CH₂

-

C₆F₁₃

51,2

174,3

40,01

16,27

35,4

23,0

32,10

(d)

(t)

11

C₆F₅

CH₂

-

CH₂

-

S

-

CH₂

-

CH₂

-

CH₂

-

Si (OCH₃)₂

(CH₃)

(113-250)

30,40

22,6

34,72

21,7

12,28

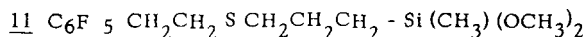
43,51

-6,49

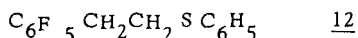
Télomérisation du thiol 4 avec le pentafluorostyrène 2

Comme précédemment la réaction est réalisée dans l'acétonitrile à 80° C pendant 4 heures avec un rapport [télogène] / [monomère] de 4 ($R_0 = 4$), afin d'orienter la réaction vers le composé de monoaddition. On obtient avec un taux de conversion de 100 % en monomère un mélange contenant 60 % de monoadduit et 40 % d'adduits d'ordre supérieur.

Le monoadduit 11 est obtenu par distillation à 110° C sous 0,15 torr.



De la même façon afin d'identifier plus facilement ce composé par RMN nous avons préparé le monoadduit du ØSH sur le pentafluorostyrène et obtenu le composé



En RMN du proton pour 12 nous avons deux triplets à 3 et 3,1 ppm ainsi qu'un massif entre 7,2 et 7,4 ppm pour les protons aromatiques.

Dans le produit 11 outre les pics classiques à 0,1 ppm ; 0,65 ppm ; 1,65 ppm et 3,5 ppm des CH_3Si ; CH_2Si ; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ et SiOCH_3 on a trois triplets à 2,55 ppm , 2,7 ppm et 2,95 ppm , à 2,55 ppm et 2,7 ppm il s'agit des CH_2 en α du soufre ce qui est cohérent avec les pics du composé 12.

En ^{13}C (Tableau 2) on attribue aisément le déplacement chimique de chaque carbone du composé 11 grâce à la comparaison avec les autres molécules citées dans ce mémoire.

Il s'agit donc d'une méthode intéressante d'introduction de composés aromatiques fluorés dans les silicones.

PARTIE EXPERIMENTALE

Matériel

Ballon à deux tubulures muni d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique.

Conditions opératoires

Les réactions sont faites sous balayage d'azote à 80° C dans l'acétonitrile en utilisant l'azoisobutyronitrile (AIBN) comme amorceur radicalaire.

Appareils

- G.P.C. : Waters modèle 590 à quatre colonnes microstyrigel, $2 \times 100 \text{ \AA}$, $500 \text{ \AA}$, $1000 \text{ \AA}$
- IR Perkin Elmer 398
- CPV Girdel Série 30
- RMN ^1H Bruker WM 360
- RMN ^{13}C Bruker WP 80

Télomérisation de l'oléfine allylique 1

Nous avons mis en réaction l'oléfine allylique 1 (10,1 g ; $2,5 \cdot 10^{-2}$ mole) avec le thiol silié 4 (4,5 g ; $2,5 \cdot 10^{-2}$ mole) et l'AIBN (0,0821 g ; $0,5 \cdot 10^{-3}$ mole) dans l'acétonitrile. Après 4 heures de réaction à 80°C , les pics correspondants en CPV à 1 et à 4 ont disparu. Le produit 5 est obtenu par évaporation du solvant. Le rendement est de 85 %.

Télomérisation du méthacrylate 3

- i :
$$R = \frac{[T]}{[M]} = 2$$

Nous mettons en réaction du méthacrylate 3 (10,8 g ; $0,25 \cdot 10^{-1}$ mole), du thiol silié 4 (9 g ; $0,5 \cdot 10^{-1}$ mole) et de l'AIBN (0,123 g ; $0,75 \cdot 10^{-3}$ mole), la réaction est suivie par GPC après 4 heures de réaction tout le méthacrylate 3 a réagi. Le télomère obtenu a un $\overline{DP_n}$ de 2,24 calculé par GPC.

- ii :
$$R = [T] / [M] = 10$$

Nous mettons en réaction du méthacrylate 3 (4,32 g ; 10^{-2} mole) du thiol silié 4 (18 g ; 10^{-1} mole) et de l'AIBN (0,032 g ; $2 \cdot 10^{-4}$ mole). Après 4 heures de réaction tout le méthacrylate 3 a réagi. Le $\overline{DP_n}$ du télomère obtenu calculé par GPC est de 1,145.

- iii : Séparation du monoadduit 8

Après évaporation du solvant on distille le reste de thiol du brut réactionnel de la réaction ii sous 20 torrs à 100°C . Un mélange correspondant au monoadduit 8 et au sous produit 7 distille à 98°C sous 10^{-2} torr.

Préparation du monoadduit 6

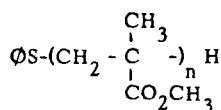
Nous mettons en réaction du méthacrylate de méthyle MMA (10 g ; 10^{-1} mole) et du thiol silicié 4 (18 g ; 0,1 mole) avec de l'AIBN (0,32 g ; $2 \cdot 10^{-3}$ mole). La réaction est suivie par GPC, après 4 heures de réaction tout le MMA a disparu et le télomère formé est un mélange des premiers adduits. Après évaporation du solvant et distillation du thiol n'ayant pas réagi à 100° C sous 20 torrs par distillation moléculaire à 60° C sous un vide primaire de 10^{-2} on isole le monoadduit 6.

Préparation du disulfure 7

Nous mettons en réaction du thiol silicié 4 avec de l'AIBN (9 g ; $0,5 \cdot 10^{-1}$ mole) pour (0,162 g ; 10^{-3} mole) après 4 heures de réaction le solvant est évaporé et le thiol n'ayant pas réagi distillé, le produit restant est le disulfure 7 le rendement de la réaction est de 20 %.

Préparation du monoadduit 9

Par chromatographie sur une colonne d'alumine, en utilisant comme éluant le pentane-éther, d'un télomère



de DPn 2, on isole le monoadduit 9 à

15 % d'éther.

Préparation du monoadduit 10

Nous mettons en réaction du MMA (5 g ; $5 \cdot 10^{-2}$ mole) du thiol fluoré $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ (19 g ; $5 \cdot 10^{-3}$ mole) de l'AIBN (0,162 g ; 10^{-3} mole). Après 4 heures de réaction on évapore le solvant et après distillation du reste du thiol fluoré, on distille le monoadduit 10 à 80° C sous 0,3 torr.

Télomérisation du pentafluorostyrène 2

- i : Avec le thiol silicié 4

On met en réaction du pentafluorostyrène 2 (4,85 g ; $0,25 \cdot 10^{-1}$ mole), du thiol silicié 4 (18 g ; 10^{-1} mole) et de l'AIBN (0,123 g ; $0,75 \cdot 10^{-3}$ mole). La réaction est suivie par GPC, au bout de 4 heures tout le monomère a disparu, le télomère obtenu est un mélange des premiers adduits. Après évaporation du solvant on distille à 100° C sous 20 torrs le thiol n'ayant pas réagi et le monoadduit 11 à 110° C sous 0,15 torr, le rendement de la réaction est de 60 % en monoadduit et 40 % en adduits supérieurs.

- ii : Avec le thiophénol

On met en réaction du pentafluorostyrène 2 (4,85 g ; $0,25 \cdot 10^{-1}$ mole) du thiophénol (11 g ; $0,25 \cdot 10^{-1}$ mole) et de l'AIBN (0,123 g ; $0,75 \cdot 10^{-3}$ mole). La réaction est suivie par GPC, après 4 heures de réaction tout le monomère et le thiophénol ont disparu. La réaction est totale et par évaporation du solvant on obtient directement le monoadduit 12.

Caractéristiques des produits

Infrarouge : tous les spectres IR sont faits en solution dans le chloroforme

1 : (1645 cm^{-1} , $c = c$)

2 : (1620 cm^{-1} , $c = c$) ; (1650 cm^{-1} ,  F)

3 : (1640 cm^{-1} , $c = c$) ; (1720 cm^{-1} , $c = O$)

4 : (2550 cm^{-1} , SH)

Dans tous les produits obtenus on note la disparition des bandes correspondant aux doubles liaisons $C = C$

RMN du ^1H et du ^{13}C

Tous les spectres sont faits dans le CDCl_3 utilisé comme référence.

Les résultats ont été répertoriés dans les tableaux 1 et 2.

CONCLUSION

Ce travail confirme que l'utilisation des thiols est une excellente méthode pour préparer des silanes fluorés même lorsque la fonction S-H est portée par un télogène contenant également le silicium. En choisissant d'une façon appropriée les conditions de la réaction suivant le taxogène utilisé et notamment avec une quantité de télogène importante, par rapport au taxogène, pour les méthacryliques, on obtient principalement le composé de monoaddition. Cependant le monomère le plus intéressant est ici le dérivé allylique

$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ car d'une part il conduit sélectivement au composé de monoaddition dans des conditions de réaction stoechiométrique et d'autre part, il donne le composé le plus stable compte tenu de la présence de la fonction éther.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 B. BOUTEVIN, Y. PIETRASANTA, L. SARRAF, Partie II. J. Fluorine Chem., 31 (1986) 425.
- 2 R. F. HEINE et W. B. LAKE, U. S. Pat. 3 442 664 du 6.05.69 (Minnesota Mining and Manufacturing)
- 3 B. BOUTEVIN et Y. PIETRASANTA, Brevet Français 8 417 279 du 13.11.84 (ATOCHEM)
- 4 B. BOUTEVIN et Y. PIETRASANTA, Prog. Org. Coat., 13 (1985) 297.
- 5 B. BOUTEVIN, Y. PIETRASANTA et S. BOILEAU, Brevet Français 8 409 662 du 20.06.84 (ATOCHEM)
- 6 B. BOUTEVIN, G. BAUDUIN et Y. PIETRASANTA, Macromol. Chem. 186, (1985) 283-95.