

SYNTHÈSE DES BIS(*F*-ALKYLÉTHYLCARBÉTOXYMÉTYLATE) POLYOXYÉTHYLÈNE GLYCOLS

L. Aroua, A. Baklouti *

*Laboratoire de Chimie Structurale Organique,
Faculté des Sciences de Tunis, Département de Chimie, Campus Universitaire, 1060 Tunis, Tunisie*

(Reçu le 5 Juillet 2005, accepté le 27 Avril 2006)

RESUME : L'ouverture des éthers diglycidiques de polyoxyéthylène glycols par le perfluoropropanoate de potassium dans les conditions de catalyse par transfert de phase fournit les bis(*F*-alkylcarbétoxyméthylate)polyoxyéthylène glycols avec de bons rendements. Les dérivés obtenus peuvent être utilisés comme précurseurs dans la synthèse des surfactants *F*-alkylés bicaténaires non ioniques.

Mots clés : Ethers diglycidiques de polyoxyéthylène, perfluoropropanoate de potassium, surfactants *F*-alkylés

ABSTRACT : The ring opening reaction of oligoethylene glycols diglycidyl ethers with potassium perfluoropropanoate allows the synthesis of bis(*F*-alkylcarbétoxyméthylated)polyoxyethylene glycols in good yields. The obtained derivatives may be used as precursors in the preparation of *F*-alkyl non ionic surfactants

Keywords : Oligoethylene glycols diglycidyl ethers, potassium perfluoropropanoate, *F*-alkyl surfactants.

INTRODUCTION

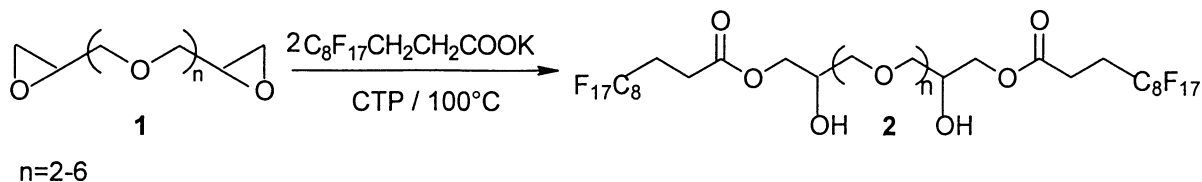
Plusieurs travaux relatifs à l'ouverture des éthers diglycidiques de polyoxyéthylène glycols par différents agents nucléophiles ont été décrits dans la littérature. Ces agents peuvent être des alcools [1], des amines [2-3], l'hydrosulfide de sodium [4], l'hydrate d'hydrazine [5] et les 2-*F*-alkyléthanethiols [6]

Cette ouverture a été aussi réalisée dans un travail précédent par action de trois réactifs de fluoration le réactif d'Olah (HF/Pyridine), le fluorhydrate de triéthylamine (Et₃N, 3HF), et le difluorure hydrogène de potassium (KHF₂) [7].

RESULTATS ET DISCUSSION

Dans le présent travail, nous avons réalisé l'ouverture des éthers diglycidiques de polyoxyéthylène glycols **1** en présence de *F*-alkylpropanoate de potassium. En opérant à 100°C et dans les conditions de catalyse par transfert de phase (CTP), la réaction fournit les bis(*F*-alkylcarbétoxyméthylate)polyoxyéthylène glycols **2** selon le schéma suivant:

* correspondant



Les dérivés préparés sont consignés dans le tableau 1. L'examen des résultats obtenus permet les commentaires suivants :

- La réaction d'ouverture des éthers diglycidiques de polyoxyéthylène glycols est régiosélective puisque seule l'attaque sur le carbone terminal de l'époxyde est observée.
- La réaction de cyclisation résultant de l'addition d'un ou deux équivalents molaires de perfluoropropanoate de potassium sur les diépoxydes n'est pas observée dans ce cas.

Tableau 1: hydroxyesters préparés

| Diépoxyde 1 | hydroxyester préparé 2 | t (h) | Rdt (%) |
|-------------|------------------------|-------|---------|
| 1a | 2a | 12 | 82 |
| 1b | 2b | 15 | 83 |
| 1c | 2c | 22 | 85 |
| 1d | 2d | 28 | 87 |
| 1e | 2e | 32 | 89 |

Les dérivés obtenus décrits pour la première fois dans littérature peuvent être utilisés comme précurseurs dans la synthèse de surfactants hautement fluorés [8-11] puisque les premiers résultats relatifs aux valeurs des tensions superficielles sont encourageants $\gamma_s(\text{mN m}^{-1}) = 14.70$ pour **2c**. Ils peuvent également être à la base de la synthèse de produits cycliques dérivés des éthers couronnes. C'est dans ce sens que sera orienté l'étude de leur réactivité.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil PERKIN ELMER PARAGON 1000 PC. Les spectres RMN ^1H , ^{19}F , ^{13}C ont été réalisés sur un appareil BRUKER AC 300 à 300 MHz pour le proton, 282 MHz pour le fluor et 75 MHz pour le carbone. Le TMS est utilisée comme référence interne pour l'enregistrement des spectres RMN ^1H et ^{13}C et CFCl_3 pour l'enregistrement des spectres ^{19}F . Pour la RMN du ^1H et du ^{13}C , la multiplicité des signaux est indiqués par les abréviations suivantes : s : singulet, d : doublet, dd : doublet dédoublé, ddd : doublet doublé dédoublé, t : triplet, q : quadruplet, qd : quadruplet dédoublé, qn : quintuplet, m : multiplet, td : triplet dédoublé. Les spectres de Masse haute résolution ont été enregistrés sur un appareil MAT 95 S Finnigan-Mat Haute Résolution à deux secteurs B, E (magnétique, électrostatique). Les éthers diglycidiques de polyoxyéthylène ont été préparés par action des polyoxyéthylènes glycols sur l'épichlorhydrine en milieu basique [12]. Les colonnes de chromatographie ont été réalisées sur gel de silice (Merck 7734). La tension superficielle a été mesuré sur un appareil Kruss-k8 à la concentration de 0.5 g/L dans l'eau.

Préparation des bis(*F*-alkyléthylcarbetoxy méthylate)polyoxyéthylène glycols : *procédure générale*

Dans un ballon rodé muni d'un réfrigérant, d'une garde de CaCl_2 et équipé d'une agitation magnétique, on place l'éther diglycidique de polyoxyéthylène glycol **1** (3.75 mmol), perfluoropropanoate de potassium (3.97g, 7.5 mmol) et hydrogénosulfate de tétrabutylammonium (0.1 g, 0.3 mmol). Le mélange est porté progressivement à 100 °C, puis maintenu à cette température pendant 12 à 32 h (Tableau 1). Après refroidissement, le mélange réactionnel est dilué à l'éthanol (100 mL) puis filtré. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne (éluant : éthanol/acétone : 50/50). Les produits obtenus sont huileux.

2a: IR (film, cm^{-1}): $\nu = 3385$ (O-H), 1735 (C=O), 1120 (C-F). ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 4.16$ (ddd, 4H, $2\text{CH}_2\text{OCO}$), 3.96 (m, 2H, 2CHOH), 3.76 (s, 2H, 2OH), 3.61 (s, 4H, $2\text{CH}_2\text{O}$), 2.72 (m, 4H, $2\text{CH}_2\text{CO}$), 2.63 (m, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$). ^{19}F NMR (CFCl_3): $\delta = -77.48$ (t, 3F, CF_3), -110.92 (m, 2F, $\text{CF}_2\alpha$), -118.26 (m, 6F, $\text{CF}_2\delta$, $\text{CF}_2\gamma$, $\text{CF}_2\beta$), -119.10 (m, 2F, $\text{CF}_2\epsilon$), -119.86 (m, 2F, $\text{CF}_2\xi$), -122.56 (m, 2F, $\text{CF}_2\omega$). ^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 171.59$ (s, 2C, 2CO), 74.42 (s, 2C), 71.11 (m, 2C), 68.94 (s, 2C), 67.18 (s, 2C), 26.67 (t, 2C, $^2J_{\text{CF}} = 20.07$ Hz), 25.82 (s, 2C). HRMS (CI): $(\text{M}+\text{Na})^+$ Calculée : 1181.08245. Trouvée : 1181.08266, $\Delta(\text{mmu}) = 0.2$.

2b: IR (film, cm^{-1}): $\nu = 3395$ (O-H), 1738 (C=O), 1108 (C-F). ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 4.85$ (s, 2H, 2OH), 4.18 (ddd, 4H, $2\text{CH}_2\text{OCO}$), 3.94 (m, 2H, 2CHOH), 3.63 (s, 8H, $4\text{CH}_2\text{O}$), 2.75 (m, 4H, $2\text{CH}_2\text{CO}$), 2.66 (m, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$). ^{19}F NMR (CFCl_3): $\delta = -77.48$ (t, 3F, CF_3), -110.92 (m, 2F, $\text{CF}_2\alpha$), -118.26 (m, 6F, $\text{CF}_2\delta$, $\text{CF}_2\gamma$, $\text{CF}_2\beta$), -119.10 (m, 2F, $\text{CF}_2\epsilon$), -119.86 (m, 2F, $\text{CF}_2\xi$), -122.56 (m, 2F, $\text{CF}_2\omega$). ^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 171.59$ (s, 2C, 2CO), 74.42 (s, 2C), 71.11 (m, 4C), 68.94 (s, 2C), 67.18 (s, 2C), 26.67 (t, 2C, $^2J_{\text{CF}} = 20.07$ Hz), 25.82 (s, 2C). HRMS (CI): $(\text{M}+\text{Na})^+$ Calculée : 1225.10866, Trouvée : 1225.10880, $\Delta(\text{mmu}) = 0.1$.

2c: IR (film, cm^{-1}): $\nu = 3390$ (O-H), 1734 (C=O), 1110 (C-F). ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 4.16$ (ddd, 4H, $2\text{CH}_2\text{OCO}$), 3.94 (m, 2H, 2CHOH), 3.70 (s, 2H, 2OH), 3.61 (s, 12H, $6\text{CH}_2\text{O}$), 2.72 (m, 4H, $2\text{CH}_2\text{CO}$), 2.60 (m, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$). ^{19}F NMR (CFCl_3): $\delta = -77.59$ (t, 3F, CF_3), -110.97 (m, 2F, $\text{CF}_2\alpha$), -118.33 (m, 6F, $\text{CF}_2\delta$, $\text{CF}_2\gamma$, $\text{CF}_2\beta$), -119.16 (m, 2F, $\text{CF}_2\epsilon$), -119.90 (m, 2F, $\text{CF}_2\xi$), -122.63 (m, 2F, $\text{CF}_2\omega$). ^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 171.57$ (s, 2C, 2CO), 73.57 (s, 2C), 71.09 (m, 6C), 68.88 (s, 2C), 67.13 (s, 2C), 26.60 (t, 2C, $^2J_{\text{CF}} = 21.48$ Hz), 25.75 (s, 2C). HRMS (CI): $(\text{M}+\text{Na})^+$ Calculée : 1269.13487, Trouvée : 1269.13498, $\Delta(\text{mmu}) = 0.1$. $\gamma_s(\text{mN m}^{-1}) = 14.70$.



2d: IR (film, cm^{-1}): $\nu = 3400$ (O-H), 1732 (C=O), 1115 (C-F). ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 4.10$ (ddd, 4H, $2\text{CH}_2\text{OCO}$), 3.98 (m, 2H, 2CHOH), 3.60 (s, 16H, $8\text{CH}_2\text{O}$), 3.10 (s, 2H, 2OH), 2.72 (m, 4H, $2\text{CH}_2\text{CO}$), 2.60 (m, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$). ^{19}F NMR (CFCl_3): $\delta = -77.60$ (t, 3F, CF_3), -110.99 (m, 2F, $\text{CF}_2\alpha$), -118.34 (m, 6F, $\text{CF}_2\delta$, $\text{CF}_2\gamma$, $\text{CF}_2\beta$), -119.17 (m, 2F, $\text{CF}_2\epsilon$), -119.92 (m, 2F, $\text{CF}_2\xi$), -122.65 (m, 2F, $\text{CF}_2\omega$). ^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 170.51$ (s, 2C, 2CO), 74.31 (s, 2C), 71.19 (m, 8C), 68.05 (s, 2C), 66.25 (s, 2C), 26.02 (t, 2C, $^2J_{\text{CF}} = 21.48$ Hz), 24.87 (s, 2C). HRMS (CI): $(\text{M}+\text{Na})^+$ Calculée : 1313.16108, Trouvée : 1313.16139, $\Delta(\text{mmu}) = 0.3$.

2e: IR (film, cm^{-1}): $\nu = 3395$ (O-H), 1735 (C=O), 1112 (C-F). ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 4.56$ (s, 2H, 2OH), 4.12 (ddd, 4H, $2\text{CH}_2\text{OCO}$), 3.99 (m, 2H, 2CHOH), 3.62 (s, 20H, $10\text{CH}_2\text{O}$), 2.73 (m, 4H, $2\text{CH}_2\text{CO}$), 2.61 (m, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$). ^{19}F NMR (CFCl_3): $\delta = -77.60$ (t, 3F, CF_3), -111.01 (m, 2F, $\text{CF}_2\alpha$), -118.25 (m, 6F, $\text{CF}_2\delta$, $\text{CF}_2\gamma$, $\text{CF}_2\beta$), -119.18 (m, 2F, $\text{CF}_2\epsilon$), -119.94 (m, 2F, $\text{CF}_2\xi$), -122.66 (m, 2F, $\text{CF}_2\omega$). ^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 171.68$ (s, 2C, 2CO), 74.46 (s, 2C), 71.13 (m, 10C), 68.12 (s, 2C), 66.23 (s, 2C), 26.83 (t, 2C, $^2J_{\text{CF}} = 21.88$ Hz), 24.89 (s, 2C). HRMS (CI): $(\text{M}+\text{Na})^+$ Calculée : 1357.18729, Trouvée : 1225.18772, $\Delta(\text{mmu}) = 0.4$.

Acknowledgements :

Les auteurs remercient le professeur J. COURTIEU et F. PEREZ pour la réalisation des spectres de masse haute résolution.

REFERENCES

- [1] Y. Nakatsuji, Y. Tsuji, I. Ikeda, M. Okahara, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 78.
- [2] T. Kikui, H. Maeda, Y. Nakatsuji, M. Okahara, *Synthesis* **1984**, 74.
- [3] H. Maeda, T. Kikui, Y. Nakatsuji, M. Okahara, *Synthesis* **1983**, 185.
- [4] I. Ikeda, Y. Tsuji, Y. Nakatsuji, M. Okahara, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 1128.
- [5] I. Mastouri, L. Aroua, A. Hedhli, A. Baklouti, *Synthetic Commun.* **2001**, 31, 1285.
- [6] N. Grayaa Jaoued, A. Hedhli, *J. Disp. Scien. and Tech.* **2003**, 24, 6749.
- [7] L. Aroua, A. Hedhli, A. Baklouti, *Synthesis* **1999**, 85.
- [8] M. Dadjou, A. Hedhli, M.M. Chaabouni, A. Baklouti, *J. Disp. Scien. and Tech.* **1996**, 18, 211.
- [9] C. Zuczek, C. Gérardin-Charbonier, S. Rocca, S. Thiébaud, C. Selve, *J. Fluorine Chem* **1999**, 99, 41.
- [10] C. Selve, J. C. Ravey, M. J. S. Stébé, C. El Moudjahid, E. M. Moumni, J. J. Delpuech, *Tetrahedron* **1991**, 47, 411.
- [11] C. Selve, C. Delestre, S. Achilefu, M. Maugras, F. Attioui, *J. Chem. Soc.* **1991**, 863.
- [12] X-P. Gu, I. Ikeda, M. Okahara, *Synthesis* **1985**, 649.