

Received: March 3, 1986; accepted: May 21, 1986

SYNTHESE DE POLYSILOXANES FLUORES. PARTIE IV.

OBTENTION DE DISILOXANES FLUORES

B. BOUTEVIN, Y. PIETRASANTA et B. YOUSSEF

*Laboratoire de Chimie Appliquée*

*Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier*

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

**RESUME**

Ce travail concerne la synthèse et l'identification de disiloxanes comportant des groupements fluorés aromatiques ou aliphatiques de formule générale  $R_F-Q-CH_2-CH_2-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-CH_2-CH_2-Q'-R'_F$  avec  $R_F$  et  $R'_F = C_6F_5^-$ ,  $C_nF_{2n+1}^-$ ,  $C1-(CFC1-CF_2)_n$ ,  $CF_3-CFH-CF_2^-$ ,  $CF_3^-$ , et  $CCl_3^-$ ;  $Q$  étant un groupement éther dans la plupart des cas. Par hydrolyse des mono-chlorodiméthylsilanes fluorés correspondants on obtient les disiloxanes symétriques et par addition des oléfines  $H_2C = CH-Q-R_F$  et  $H_2C = CH-Q'-R'_F$  sur le dihydrotetramethylsiloxane, en deux étapes, on obtient les disiloxanes fluorés dissymétriques. Les structures des divers composés sont établies par spectrométries R.M.N. du  $^1H$  et du  $^{13}C$  et par I.R.

**SUMMARY**

New disiloxanes containing aromatic or aliphatic fluorinated groups are prepared and identified. The general formula of these compounds is :  $R_F-Q-CH_2-CH_2-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-CH_2-CH_2-Q'-R'_F$ .  $R_F$  and  $R'_F$  are halogenated groups such as  $C_6F_5^-$ ,  $C_nF_{2n+1}^-$ ,  $C1-(CFC1-CF_2)_n$ ,  $CF_3-CFH-CF_2^-$ ,  $CF_3^-$ , or  $CCl_3^-$ . In most cases,  $Q$  or  $Q'$  is an oxygen atom. Symmetrical disiloxanes are obtained by hydrolysis of corresponding fluorinated monochlorodimethylsilanes, and the asymmetrical ones are prepared in two steps by reacting the fluorinated olefins  $H_2C = CH-Q-R_F$  and  $H_2C = CH-Q'-R'_F$  with dihydrotetramethylsiloxane. The structures of these various compounds are elucidated by  $^1H$ -,  $^{13}C$ - NMR and IR spectroscopy

## INTRODUCTION

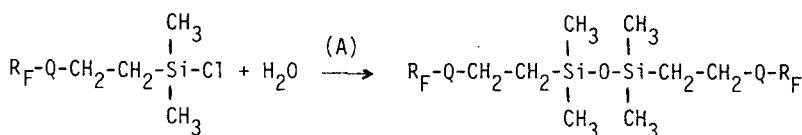
Les siloxanes et polysiloxanes fluorés présentent d'intéressantes propriétés que nous avons répertoriées dans une récente mise au point [1]. Nous avons tout d'abord préparé des silanes fluorés par diverses méthodes : l'hydrosilylation d'oléfines fluorées [2], l'addition de thiols sur des oléfines, l'un des réactifs étant silicié, l'autre fluoré [3,4].

Nous nous intéressons ici, à la synthèse de disiloxanes, premiers éléments d'une chaîne polymérique. En effet, de tels composés que l'on peut classer dans la catégorie des fluides fluorosiliconés sont susceptibles d'avoir des applications directes mais également d'être utilisés comme intermédiaires, dans la synthèse de polysiloxanes à longue chaîne. On les utilise ainsi directement comme huiles lubrifiantes [5], fluides hydrauliques, revêtements pour textiles, cuirs, fibres de verre, papeterie et agents anti-mousses [1]. Associés à d'autres oligomères et polymères fluorés, ce type de composés permet d'obtenir des graisses remarquables pour leurs propriétés anti-usure et leur résistance aux hautes pressions [6]. Ces composés sont également utilisés comme limitateurs de chaînes dans les polymérisations ioniques [7].

## RESULTATS

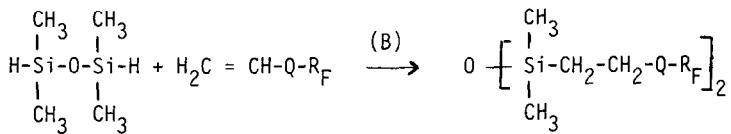
La synthèse des disiloxanes fluorés peut être réalisée de deux manières différentes, soit par hydrolyse de monochlorosilanes, soit à partir de dihydrodisiloxanes.

L'action de l'eau sur un monochlorosilane conduit au disiloxane suivant la réaction (A) :



où Q est un relais contenant une liaison éther entre la chaîne fluorée et le reste silicié.  $R_F$  est un groupement perfluoré, fluorohalogéné ou fluoro-hydrogéné.

La deuxième méthode consiste à faire réagir par hydrosilylation des dihydrodisiloxanes ou disiloxanes sur des oléfines fluorées. Par exemple, à partir du dihydrotetramethylsiloxane, on obtient un disiloxane fluoré par la réaction (B) :



Dans ce mémoire, nous avons utilisé ces deux méthodes, la première pour préparer des disiloxanes symétriques, la seconde permettant de préparer des disiloxanes symétriques mais aussi dissymétriques si l'on fait la réaction d'hydrosilylation en deux étapes différentes (Schéma C) :

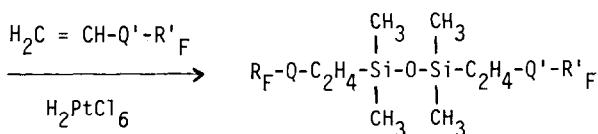
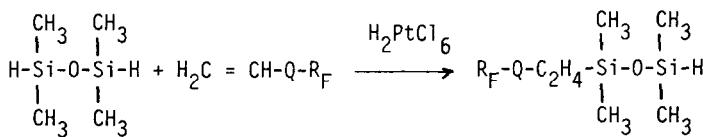


Schéma C

#### Synthèse de disiloxanes symétriques

Dans un mémoire précédent [2], nous avons réalisé la synthèse de chlorosilanes par l'addition d'un hydrogénosilane sur une oléfine fluorée. Par ce procédé, nous préparons les monochlorodiméthylsilanes

à partir de diverses oléfines. On utilise le pentafluorostyrène  $C_6F_5-CH=CH_2$  1 ainsi que des oléfines allyliques  $CH_2=CH-CH_2-O-(CH_2)_xR_{F,Cl}$  dans lesquelles  $x = 0$ ,  $R_{F,Cl} = CF_3-CFH-CF_2$  2 ;  $x = 1$ ,  $R_{F,Cl} = CF_3$  3 ;  $x = 1$ ,  $R_{F,Cl} = CF_2CFCl_2$  4 ;  $x = 1$ ,  $R_{F,Cl} = CCl_3$  5 ;  $x = 2$ ,  $R_{F,Cl} = C_6F_{13}$  6 ;  $x = 2$ ,  $R_{F,Cl} = C_8F_{17}$  7. Sur chacune de ces oléfines [8] on additionne l'hydrogénodiméthylchlorosilane au moyen de l'acide hexachloroplatinique. On obtient respectivement les monochlorosilanes halogénés 8 à 14 avec un excellent rendement pour la plupart des oléfines comme nous l'avons déjà montré dans le cas particulier de l'oléfine 6 [2].

L'hydrolyse de ces chlorosilanes conduit de façon quantitative aux disiloxanes symétriques 15 à 21 (Tableau 1).

TABLE 1

$R_F$ dans $R_F-CH = CH_2$	$R_F-C_2H_4-Si(CH_3)_2Cl$	$[R_F-C_2H_4 - Si(CH_3)_2]^2O$
1 $C_6F_5$	8	15
2 $F_3C-CFH-CF_2-O-CH_2$	9	16
3 $F_3C-CH_2-O-CH_2$	10	17
4 $Cl_2FC-CF_2-CH_2-O-CH_2$	11	18
5 $Cl_3C-CH_2-O-CH_2$	12	19
6 $C_6F_{13}-C_2H_4-O-CH_2$	13	20
7 $C_8F_{17}-C_2H_4-O-CH_2$	14	21

Nous avons essentiellement identifié les disiloxanes et les chlorosilanes intermédiaires par RMN du  $^1\text{H}$  et du  $^{13}\text{C}$ .

Tout d'abord en RMN du  $^1\text{H}$ , on observe le passage de l'oléfine au chlorosilane, puis au disiloxane. Ainsi les trois protons éthyléniques de l'oléfine 1 entre 5,5 et 7 ppm ainsi que les protons homologues des oléfines allyliques correspondantes 2 à 7 à 5,3 et 5,9 ppm disparaissent. Pour le chlorosilane aromatique 8 les nouveaux signaux sont à 1,1 et 2,7 ppm tandis que pour les composés 9 à 14, on constate la présence homogène de signaux à 0,85 et 1,75 ppm. Pour les éthers allyliques, il est intéressant de noter le déplacement des signaux des protons initialement allyliques situés en  $\alpha$  de l'oxygène. Ils subissent en effet, un blindage de 0,5 ppm à partir de 4,5 ppm ; de plus, l'allure du signal passe d'un doublet mal résolu à un triplet bien résolu.

Pour la suite, il est intéressant d'observer le signal des groupes méthyles sur le Si, d'une part, et celui des méthylènes situés en  $\alpha$  et en  $\beta$  du Si, d'autre part. Ces signaux subissent un blindage lorsqu'on passe du chlorosilane au disiloxane et celui-ci diminue au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'atome de Si. Ainsi les méthyles résonnent à 0,5 ppm en moyenne dans le chlorosilane et à 0,05 dans le disiloxane, tandis que les signaux des  $-\text{CH}_2-$  en  $\alpha$  passent de 0,85 à 0,5 ppm et ceux en  $\beta$  de 1,75 à 1,65 par exemple.

En RMN du  $^{13}\text{C}$ , on effectue parallèlement le même type d'observations sur les signaux des carbones. On observe la disparition des signaux à 121,26 ppm ( $\text{CH}_2$ ) et à 123,14 ppm (CH) pour l'oléfine 1 et à 118 ( $\text{CH}_2$ ) et 133,3 ppm (CH) pour les allyliques. Le signal du  $\text{CH}_2$  en  $\alpha$  de l'oxygène n'évolue pas de façon significative : il est situé entre 72 et 74 ppm pour chaque oléfine contenant le groupement  $-(\text{CH}_2)_x-\text{O}-\text{CH}_2$  et entre 65 et 67- ppm pour celles contenant le groupement  $-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CH}_2$  ce qui montre un effet des atomes de fluor.

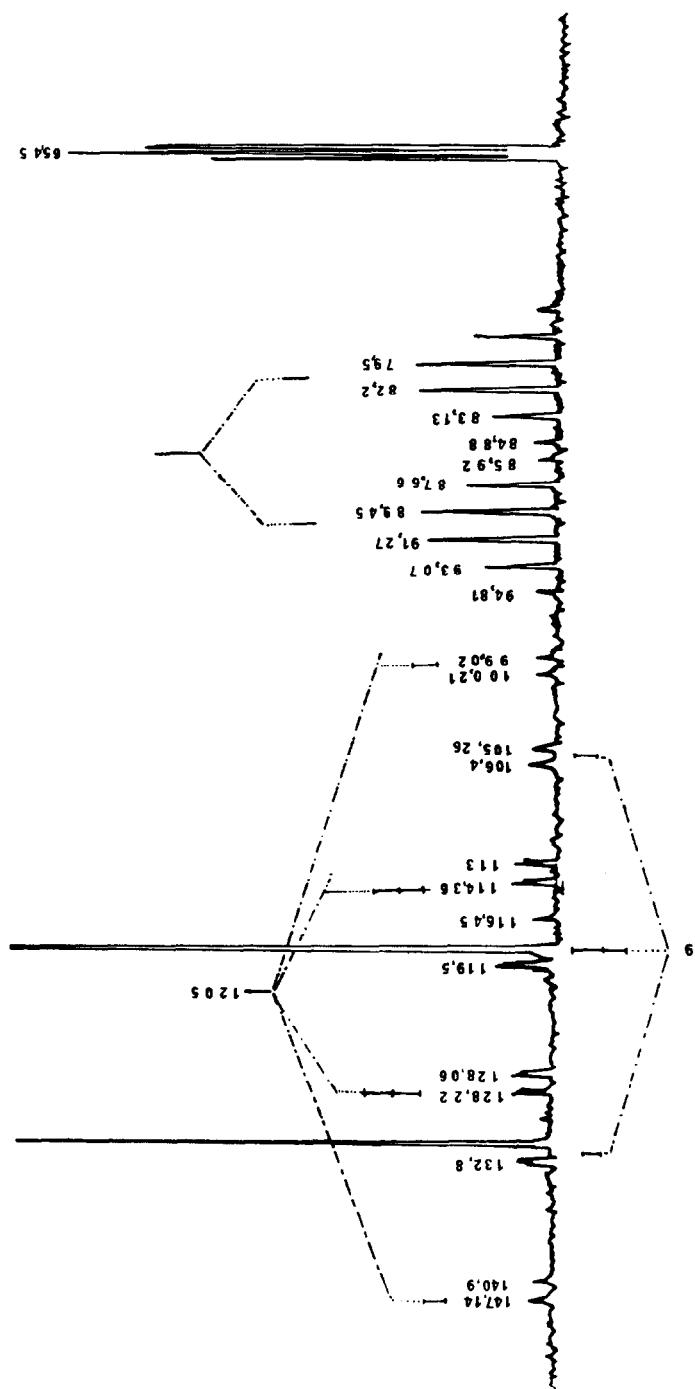


Fig. 1 . RMN  $^{13}\text{C}$  du  $\text{CF}_3\text{-CHF-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH=CH}_2$

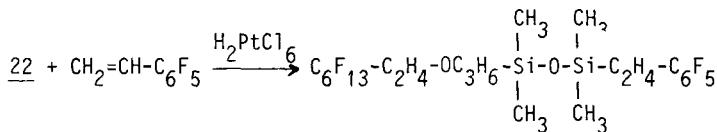
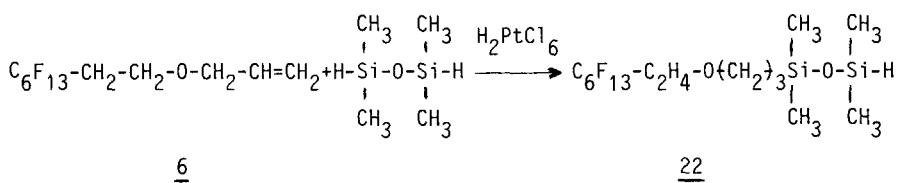
On remarque aussi sur ces spectres la quasi absence des signaux des carbones fluorés. Cependant, par accumulation, on retrouve l'empreinte de cette chaîne fluorée remarquable notamment dans le cas des composés 9 et 16 (figure 1). Enfin, les signaux des méthylènes en  $\alpha$  de la chaîne fluorée sont démultipliés par les atomes de fluor ( $J \approx 20$  à  $30$  Hz) tandis que pour les  $\text{CH}_2$  en  $\beta$ ,  $J$  est plus faible, de l'ordre de  $5$  Hz.

L'étude des spectres RMN permet donc d'identifier, sans ambiguïté, les composés préparés et, d'ailleurs, les analyses centésimales et les spectres I.R. sont également en parfait accord avec les structures proposées.

#### Synthèse de disiloxanes dissymétriques

Les possibilités de synthèse de produits sont aussi riches que dans la première partie, car on peut utiliser toutes les oléfines dont nous disposons. Cependant, à titre d'étude modèle, nous avons réalisé la synthèse d'un disiloxane dissymétrique en utilisant dans la même synthèse, les oléfines 1 et 6.

Le schéma réactionnel est le suivant :



Les composés 22 et 23 sont également caractérisés en RMN  $^1\text{H}$  ainsi que le dihydrosiloxane de départ. Pour ce dernier, les protons des  $-\text{CH}_3$  situés sur le Si résonent à 0,15 ppm et les 2H sur le Si à 4,67 ppm. En ce qui concerne le monohydrosiloxane 22, on retrouve pratiquement les déplacements chimiques habituels pour les H éloignés du Si ; signalons cependant que les  $-\text{CH}_3$  donnent deux types de signaux : ceux qui sont situés du côté de la chaîne fluorée, un singulette à 0,05 ppm et ceux situés sur le silicium hydrogéné donnent un doublet à 0,15 ppm ; quant à l'hydrogène, il donne l'heptuplet attendu à 4,7 ppm. Une autre confirmation de la formule 22 est donnée par le spectre I.R. ; on observe la bande à  $2\ 100\ \text{cm}^{-1}$ , caractéristique du groupement  $-\text{Si}-\text{H}$ .

En ce qui concerne le disiloxane 23, dont la formule est confirmée par l'analyse élémentaire et par la disparition totale de la bande I.R. à  $2\ 100\ \text{cm}^{-1}$ , le spectre RMN présente rigoureusement les mêmes signaux que le mélange des deux disiloxanes symétriques correspondants. On relève notamment les deux signaux  $-\text{Si}-\text{CH}_3$  à 0,05 et 0,15 ppm correspondant respectivement aux restes aliphatique et aromatique.

## CONCLUSION

Les disiloxanes fluorés symétriques sont facilement accessibles par hydrolyse des monochlorosilanes fluorés correspondants, quelle que soit la nature du substituant fluoré, ce qui explique l'utilisation courante de cette méthode dans la littérature. Les disiloxanes fluorés dissymétriques sont moins courants. Une bonne méthode pour accéder à ces composés consiste à partir d'un dihydrodisiloxane à réaliser l'addition ménagée en deux étapes de deux oléfines fluorées. Les spectrographies RMN et I.R. constituent de bonnes méthodes d'analyse pour prouver l'existence de l'intermédiaire hydrogéné et celle des disiloxanes recherchés.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres IR ont été pris avec un spectrophotomètre PERKIN ELMER 398. La position des bandes est donnée en  $\text{cm}^{-1}$  avec une incertitude de  $\pm 2,5 \text{ cm}^{-1}$ . Les lettres f,m et F signifient respectivement : intensité faible, moyenne et forte.

Les spectres RMN du  $^1\text{H}$  ont été obtenus avec un appareil BRUKER WH 360MHz en utilisant le TMS comme référence interne. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm. L'allure du signal est notée s : singulet, d : doublet, t : triplet et m : multiplet.

Les spectres RMN du  $^{13}\text{C}$  ont été enregistrés sur un appareil BRUKER WP 80, dans le  $\text{CDCl}_3$  (référence interne TMS).

Les indices de réfraction ont été mesurés avec un réfractomètre universel OPL commercialisé par la Société SOPELEM. Pour les valeurs de l'indice de réfraction comprises entre 1,3 et 1,7 la précision est de  $\pm 0,00015$ .

### Ethers allyliques fluorés

L'éther 2 nous a été fourni par la Société HOETSCH. Les éthers 3, 4, 5, 6 et 7 sont préparés par catalyse par transfert de phase [7] et sont décrits dans un mémoire précédent [8] les alcools de départ étant fournis par la Société ATOCHEM. Le pentafluorostyrène 1 est fourni par la Société ALDRICH.

### Préparation des monochlorosilanes fluorés

On utilise le mode opératoire précédemment décrit pour la synthèse des dichlorométhylsilanes [2].

composé 8 :  $\text{C}_6\text{F}_5-\underset{\gamma}{\text{CH}_2}-\underset{\beta}{\text{CH}_2}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  ; Rdt : 75% ;  $\text{Eb}_{0,1\text{torr}}=54^\circ\text{C}$

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $6\text{H}_\alpha(s)$  à 0,45 ;  $2\text{H}_\beta(t$  élargi) à 1,1 ;  $2\text{H}_\gamma(t$  élargi) à 2,1

$^{13}\text{C}$  RMN : C aromatiques entre 152 et 114 ( $J_{\text{C-F gem}}^1=250\text{Hz}$  ;  $J_{\text{C-F vicinaux}}^2=15$  et  $J_{\text{C-F vicinaux}}^3=5$ ) ;  $\text{C}_\alpha$  à 0,95 ;  $\text{C}_\beta$  à 16,16 ;  $\text{C}_\gamma$  à 19,10).

IR (KBr) : 2940m, 2890f, 1650f, 1490F, 1410f, 1340m, 1290m, 1250F, 1180m, 1150m, 1110F, bande large entre 1070 et 1040F, 980F, 950F, 900F, 840F, 790F, 700f, 600f et 450f.

Composé 9 :  $\text{CF}_3-\text{CFH}-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  ; Rdt : 75% ; Eb<sub>0,05\text{torr}</sub>=44°C  
 $\begin{array}{ccccccc} \theta & \epsilon & \eta & \delta & \gamma & \beta & \alpha \end{array}$

<sup>1</sup>H RMN(CDCI<sub>3</sub>) : 6H<sub>α</sub>(D) à 0,42 ; 2H<sub>β</sub>(m) à 0,85 ; 2H<sub>γ</sub>(m) à 1,75 ; 2H<sub>δ</sub>(t)  
(J=6,5Hz) à 3,97 ; 1H<sub>ε</sub>(m) (J<sub>H-F</sub><sup>1</sup>=39,5Hz) à 4,75.

<sup>13</sup>C RMN(CDCI<sub>3</sub>) : C<sub>α</sub>(s) à 1,25 ; C<sub>β</sub>(s) à 14,68 ; C<sub>γ</sub>(s) à 22,93 ; C<sub>δ</sub>(t,J=5Hz) à 66,43 ; C<sub>η</sub>(t,dédouble, J<sub>1</sub>=265Hz et J<sub>2</sub>=24,2Hz) à 119 ; C<sub>ε</sub>(d,sexuplé, J<sub>1</sub>=200Hz et J<sub>2</sub>=36,3Hz) à 85,5 ; C<sub>θ</sub>(q,dédouble, J<sub>1</sub>=281,2Hz et J<sub>2</sub>=25,3Hz) à 120,5.

Composé 11 : CFCI<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl ; Rdt : 78% ; Eb<sub>0,05\text{torr}</sub>=76°C  
 $\begin{array}{ccccccc} \theta & \epsilon & \eta & \delta & \gamma & \beta & \alpha \end{array}$

<sup>1</sup>H RMN(CDCI<sub>3</sub>) : H<sub>α</sub>(s) à 0,4 ; H<sub>β</sub>(m) à 0,8 ; H<sub>γ</sub>(m) à 1,68 ; H<sub>δ</sub>(t,J=6,7Hz) à 3,6 ; H<sub>η</sub>(t,J=14Hz) à 4,02.

<sup>13</sup>C RMN(CDCI<sub>3</sub>) : C<sub>α</sub>(s) à 1,5 ; C<sub>β</sub>(s) à 15 ; C<sub>γ</sub>(s) à 23,25 ; C<sub>δ</sub>(s) à 74,95 ; C<sub>η</sub>(t,J<sub>2</sub>=25,2Hz) à 75,82 ; C<sub>ε</sub>(t,dédouble, J<sub>1</sub>=259,4Hz et J<sub>2</sub>=29,2Hz) à 115,39 ; C<sub>θ</sub>(d,détriplé, J<sub>1</sub>=303,5Hz et J<sub>2</sub>=63,25Hz) à 116,103.

Composé 12 : CC<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl ; Rdt : 80% ; Eb<sub>0,01\text{torr}</sub>=120°C  
 $\begin{array}{ccccccc} \epsilon & \eta & \delta & \gamma & \beta & \alpha \end{array}$

<sup>1</sup>H RMN(CDCI<sub>3</sub>) : 6H<sub>α</sub>(s) à 0,4 ; 2H<sub>β</sub>(m) à 0,9 ; 2H<sub>γ</sub>(m) à 1,7 ; 2H<sub>δ</sub>(t,J=6,5Hz) à 3,7 ; 2H<sub>η</sub>(s) à 4,05.

<sup>13</sup>C RMN(CDCI<sub>3</sub>) : C<sub>α</sub>(s) à 1,64 ; C<sub>β</sub>(s) à 14,95 ; C<sub>γ</sub>(s) à 23,25 ; C<sub>δ</sub>(s) à 74,73 ; C<sub>η</sub>(s) à 83,08 ; C<sub>ε</sub>(s) à 75,65.

Composé 13 : C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl ; Rdt : 70% ; Eb<sub>0,03\text{torr}</sub>=77°C  
 $\begin{array}{ccccccc} \delta & \eta & \epsilon & \gamma & \beta & \alpha \end{array}$

<sup>1</sup>H RMN(CDCI<sub>3</sub>) : 6H<sub>α</sub>(s) à 0,4 ; 2H<sub>β</sub>(m) à 0,84 ; 2H<sub>γ</sub>(m) à 1,59 ; 2H<sub>ε</sub>(t,J=6,5Hz) à 3,47 ; 2H<sub>η</sub>(t,J=6,5Hz) à 3,65 ; 2H<sub>δ</sub>(t,détriplé J<sub>1</sub>=18Hz et J<sub>2</sub>=7Hz) à 2,38.

$^{13}\text{C}$  RMN( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\text{C}_\alpha(\text{s})$  à 1,25 ;  $\text{C}_\beta(\text{s})$  à 15,28 ;  $\text{C}_\gamma(\text{s})$  à 23,36 ;  $\text{C}_\epsilon(\text{s})$  à 31,77 ;  $\text{C}_\eta(\text{t}, \text{J}=4,35\text{Hz})$  à 73,52 ;  $\text{C}_\delta(\text{t}, \text{J}=21,61\text{Hz})$  à 62,83.

IR (KBr) : 2940m, 2860m, 1410f, 1360f, 1230F, 1190F, 1140F, 1060m, 840m, 810m, 795m, 780f, 740f, 730f, 705m, 695m, 650m, 503f.

Composé 14 :  $\text{C}_8\text{F}_{17}-\underset{\delta}{\text{CH}_2}-\underset{\eta}{\text{CH}_2}-\underset{\epsilon}{\text{O}}-\underset{\gamma}{\text{CH}_2}-\underset{\beta}{\text{CH}_2}-\underset{\alpha}{\text{CH}_2}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  ; Rdt : 80% ;  $\text{Eb}_{0,005\text{torr}}=90^\circ\text{C}$

$^1\text{H}$  RMN( $\text{CDCl}_3$ ) :  $6\text{H}_\alpha(\text{s})$  à 0,4 ;  $2\text{H}_\beta(\text{m})$  à 0,84 ;  $2\text{H}_\gamma(\text{m})$  à 1,7 ;  $2\text{H}_\epsilon(\text{t}, \text{J}=6,5\text{Hz})$  à 3,42 ;  $2\text{H}_\eta(\text{t}, \text{J}=6,5\text{Hz})$  à 3,70 ;  $2\text{H}_\delta(\text{t}, \text{détriplé } J_1=18,5\text{Hz et } J_2=6,8\text{Hz})$  à 2,4.

$^{13}\text{C}$  RMN( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\text{C}_\alpha(\text{s})$  à 1,36 ;  $\text{C}_\beta(\text{s})$  à 15,28 ;  $\text{C}_\gamma(\text{s})$  à 23,36 ;  $\text{C}_\epsilon(\text{s})$  à 73,25 ;  $\text{C}_\eta(\text{t}, \text{J}=4,5\text{Hz})$  à 62,61 ;  $\text{C}_\delta(\text{t}, \text{J}=22\text{Hz})$  à 31,78.

### Préparation des disiloxanes fluorés symétriques

Composé 15 :  $\text{C}_6\text{F}_5-\underset{\gamma}{\text{CH}_2}-\underset{\beta}{\text{CH}_2}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\underset{\alpha}{\text{O}}-(\text{CH}_3)_2-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{F}_{15}$

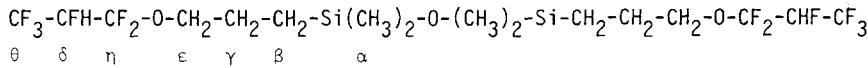
Dans un ballon de 250ml muni d'un réfrigérant, on introduit 39g du composé 8 (0,135mole), 50ml d'éther et 50ml d'eau, on porte le mélange réactionnel à 40°C pendant 30 minutes, ensuite, on recueille la phase organique, sèche sur du sulfate de magnésium ; le solvant est évaporé et le résidu est distillé sous pression réduite. Rdt : 90% ;  $\text{Eb}_{0,04\text{torr}}=125^\circ\text{C}$  ; indice de réfraction à 25° : 1,4462 ;  $d_4^{30}$  : 1,29045.

$^1\text{H}$  RMN( $\text{CDCl}_3$ ) :  $12\text{H}_\alpha(\text{s})$  à 0,148 ;  $4\text{H}_\beta(\text{m})$  à 0,89 ;  $4\text{H}_\gamma(\text{m})$  à 2,74

$^{13}\text{C}$  RMN( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\text{C}_\alpha(\text{s})$  à -0,82 ;  $\text{C}_\beta(\text{s})$  à 16,2 ;  $\text{C}_\gamma(\text{s})$  à 18,3

IR (KBr) : 2980m, 1650f, 1500f, 1410f, 1325f, 1300f, 1250F, 1180m, 1150m, 1120F, 985F, 950F, 900F, bande large entre 870-840F, 790F, 600f.

<u>Analyse (%)</u>	C	H	F	Si
Tr	45,93	3,92	36,18	12,05
Calc.	45,95	3,82	36,39	10,76

Composé 16 :

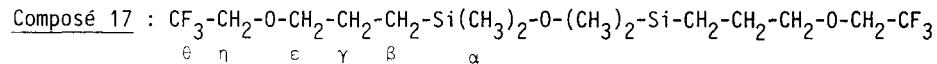
Dans le même dispositif que précédemment, on introduit 25g du composé 9, 50ml d'éther et 50ml d'eau ; on porte le mélange à reflux pendant 30mn, et on traite le produit de la même manière que pour le composé 15.

Rdt : 76% ; Eb<sub>0,005torr</sub> = 95°C ; indice de réfraction à 25°C : 1,3686.

<sup>1</sup>H RMN(CDCI<sub>3</sub>) : 12H<sub>α</sub>(s) à 0,08 ; 4H<sub>β</sub>(m) à 0,55 ; 4H<sub>γ</sub>(m) à 1,65 ; 4H<sub>ε</sub>(t,J=7,5Hz) à 3,95 ; 2H<sub>δ</sub>(m,J<sub>H-F</sub>=40Hz) à 4,75.

<sup>13</sup>C RMN(CDCI<sub>3</sub>) : C<sub>α</sub>(s) à -0,164 ; C<sub>β</sub>(s) à 12,92 ; C<sub>γ</sub>(s) à 23,36 ; C<sub>ε</sub>(t,J=55Hz) à 67,19 ; C<sub>η</sub>(t,dédouble J<sub>1</sub>=265Hz et J<sub>2</sub>=24Hz) à 120 ; C<sub>δ</sub>(d, sextuplé J<sub>1</sub>=200Hz et J<sub>2</sub>=36Hz) à 85,6 ; C<sub>θ</sub>(q,dédouble J<sub>1</sub>=281Hz et J<sub>2</sub>=25Hz) à 120,5.

IR (KBr) : 2960m, 2880f, 1400m, 1375F, 1360m, 1305m, 1280F, 1250F, 1220F, 1195F, 1130m, 1110m, bande large entre 1055-1040F, 895F, 885f, 835m, 790m, 775m, 750f, 700m.



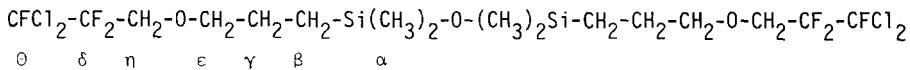
Nous avons hydrolysé le produit sans isoler le composé 10.

Rdt par rapport au composé 3 : 45% ; Eb<sub>0,03torr</sub> = 82°C ; indice de réfraction à 25°C = 1,4094.

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>) : 12H<sub>α</sub>(s) à 0,02 ; 4H<sub>β</sub>(m) à 0,52 ; 4H<sub>γ</sub>(m) à 1,6 ; 4H<sub>ε</sub>(t,J=7Hz) à 3,54 ; 4H<sub>η</sub>(q) à 3,8.

<sup>13</sup>C RMN(CDCI<sub>3</sub>) : C<sub>α</sub>(s) à 0,054 ; C<sub>β</sub>(s) à 13,97 ; C<sub>γ</sub>(s) à 23,36 ; C<sub>ε</sub>(s) à 75,38 C<sub>η</sub>(q,J=34,1Hz) à 68,20 ; C<sub>θ</sub>(q,J=279,33Hz) à 124,13.

IR (KBr) : 2960m, 2880m, 1465f, 1430f, 1405f, 1270F, 1250F, 1150F, 1130F, bande large entre 1060-1040F, 965m, 910m, 835F, 790m, 660m.

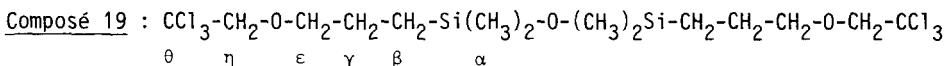
Composé 18 :

6g du composé 11 (0,0189 mole), 30ml d'éther et 30ml d'eau sont introduits dans un ballon de 100ml et traités de la même manière que précédemment. Rdt : 70% ; Eb<sub>0,01\text{torr}</sub>=135°C ; indice de réfraction à 25°C=1,4279.

<sup>1</sup>H RMN(CDC1<sub>3</sub>) : 12H<sub>α</sub>(s) à 0,05 ; 4H<sub>β</sub>(m) à 0,5 ; 4H<sub>γ</sub>(m) à 1,6 ; 4H<sub>ε</sub>(t,J=7Hz) à 3,6 ; 4H<sub>η</sub>(t,J=14Hz) à 4,02.

<sup>13</sup>C RMN(CDC1<sub>3</sub>) : C<sub>α</sub>(s) à 0,218 ; C<sub>β</sub>(s) à 14,08 ; C<sub>γ</sub>(s) à 23,47 ; C<sub>ε</sub>(s) à 76,86 ; C<sub>η</sub>(t,J=25,3Hz) à 75,82 ; C<sub>δ</sub>(t,dédoubleté J<sub>1</sub>=259,4Hz et J<sub>2</sub>=29,2Hz) à 115,39 ; C<sub>θ</sub>(d,détriplé J<sub>1</sub>=303,5Hz et J<sub>2</sub>=36,25Hz).à 116,10.

IR (KBr) : 2940F, 2860F, 1470f, 1455f, 1430f, 1410f, 1370f, 1340f, 1310m, 1290m, 1250F, 1230m, 1180m, 1130D, bande large entre 1070 et 1040F, 990m, 970m, 900F, 845F, 835F, 790F, 750m, 705m, 680f, 640f, 590f.

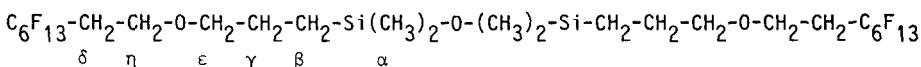


10g du composé 12, 20ml d'éther et 20ml d'eau sont introduits dans le même dispositif que pour le composé 18 et traités de la même manière. Rdt : 70% ; indice de réfraction à 25°C : 1,4662.

<sup>1</sup>H RMN(CDC1<sub>3</sub>) : 12H<sub>α</sub>(s) à 0,08 ; 4H<sub>β</sub>(m) à 0,55 ; 4H<sub>γ</sub>(m) à 1,62 ; 4H<sub>ε</sub>(t,J=7,05Hz) à 3,7 ; 4H<sub>η</sub>(s) à 4,05.

<sup>13</sup>C RMN(CDC1<sub>3</sub>) : C<sub>α</sub>(s) à 0,164 ; C<sub>β</sub>(s) à 13,97 ; C<sub>γ</sub>(s) à 23,47 ; C<sub>ε</sub>(s) à 74,65 ; C<sub>η</sub>(s) à 83,188 ; C<sub>θ</sub>(s) à 75,44.

IR (KBr) : 2960F, 2880m, 1470f, 1430f, 1410f, 1350f, 1335f, 1250F, 1180F, 1125F, bande large entre 1060-1040F, 845F, 795F, 720F, 600f, 570f.

Composé 20 :

De même que pour le composé 15, on introduit dans un ballon de 250ml 45g du composé 13 (0,09 mole), 50ml d'éther et 50ml d'eau. La réaction est conduite de la même manière que précédemment. Rdt : 82% ;  $E_b = 135^\circ\text{C}$  à 0,01 torr ; indice de réfraction à  $25^\circ\text{C}$  : 1,3618 ;  $d_4^{30}$  : 1,3856.

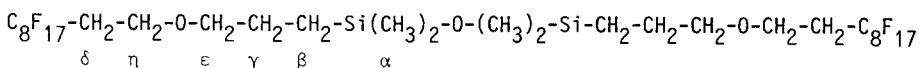
$^1\text{H}$  RMN( $\text{CDCl}_3$ ) :  $12\text{H}_\alpha(\text{s})$  à 0,04 ;  $4\text{H}_\beta(\text{m})$  à 0,53 ;  $4\text{H}_\gamma(\text{m})$  à 1,59 ;  $4\text{H}_\varepsilon(\text{t}, J=6,5\text{Hz})$  à 3,39 ;  $4\text{H}_\eta(\text{t}, J=6,5\text{Hz})$  à 3,64 ;  $4\text{H}_\delta(\text{t}, \text{détriplé } J_1=18\text{Hz} \text{ et } J_2=7\text{Hz})$  à 2,39.

$^{13}\text{C}$  RMN( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\text{C}_\alpha(\text{s})$  à 0 ;  $\text{C}_\beta(\text{s})$  à 14,41 ;  $\text{C}_\gamma(\text{s})$  à 23,63 ;  $\text{C}_\varepsilon(\text{s})$  à 74,18 ;  $\text{C}_\eta(\text{t}, J=5\text{Hz})$  à 62,61 ;  $\text{C}_\delta(\text{t}, J=21,5\text{Hz})$  à 31,88.

IR (KBr) : 2950m, 2870m, 1630f, 1245F, 1190F, 1140F, bande large entre 1060-1040m, 845m, 795m, 730f, 710f, 695f, 650f.

Analyse (%)	C	H	F	Si
Tr.	33,00	3,22	52,73	6,10
Calc.	33,11	3,59	52,44	5,96

### Composé 21 :



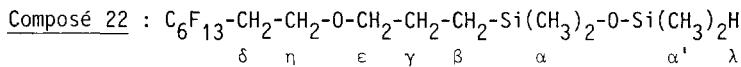
13g du composé 14, 15ml d'éther et 15ml d'eau sont introduits dans un ballon de 100ml muni d'un réfrigérant et portés à reflux pendant 30mn. Après traitement, le produit est distillé sous pression réduite ; Rdt : 75% ;  $E_b = 108^\circ\text{C}$  à 0,001 torr ; indice de réfraction à  $25^\circ\text{C}$  = 1,3579.

$^1\text{H}$  RMN( $\text{CDCl}_3$ ) :  $12\text{H}_\alpha(\text{s})$  à 0,04 ;  $4\text{H}_\beta(\text{m})$  à 0,5 ;  $4\text{H}_\gamma(\text{m})$  à 1,57 ;  $4\text{H}_\varepsilon(\text{t}, J=5,5\text{Hz})$  à 3,40 ;  $4\text{H}_\eta(\text{t}, J=5,5\text{Hz})$  à 3,70 ;  $4\text{H}_\delta(\text{t}, \text{détriplé } J_1=18\text{Hz} \text{ et } J_2=5,6\text{Hz})$  à 2,4.

$^{13}\text{C}$  RMN( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\text{C}_\alpha(\text{s})$  à 0,109 ;  $\text{C}_\beta(\text{s})$  à 14,35 ;  $\text{C}_\gamma(\text{s})$  à 23,58 ;  $\text{C}_\varepsilon(\text{s})$  à 74,13 ;  $\text{C}_\eta(\text{t}, J=4,5\text{Hz})$  à 62,55 ;  $\text{C}_\delta(\text{t}, J=21,5\text{Hz})$  à 31,77.

IR (KBr) : 2940m, 2860m, 1410f, 1360f, 1240F, 1200F, 1145F, bande large entre 1060-1040m, 835m, 790m, 730f, 720f, 700m, 650m, 555f, 530f.

## Préparation des disiloxanes fluorés dissymétriques



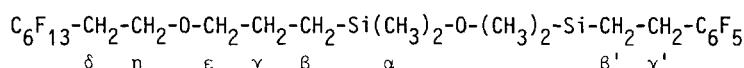
Dans un ballon de 100ml à trois tubulures muni d'un réfrigérant d'un thermomètre et d'une ampoule à brome on introduit 30g du composé 6 (0,746mole), 15ml d'hexane et 30μl d'acide hexachloroplatinique. On ajoute goutte à goutte 10g du composé  $H(CH_3)_2-Si-O-Si(CH_3)_2H$ , porte à 75°C en 15m ; la couleur du mélange réactionnel passe de l'orange au noir, après 4h, on arrête la chauffe, chasse le solvant et distille. On isole trois fractions :  $E_b = 70^\circ C$  constituée par l'oléfine 6 (6g) ;  $E_b = 72^\circ C$  (19g) et  $E_b = 130^\circ C$  (5g) avec Rdt : 50%. La deuxième fraction est constituée par le composé 22.

$^1H$  RMN( $CDCl_3$ ) : 6H $\alpha$ (s) à 0,05 ; 6H $\alpha'$ (d) à 0,15 ; 2H $\beta$ (n) à 0,52 ; 2H $\gamma$ (m) à 1,6 ; 2H $\epsilon$ (t,  $J=6,75Hz$ ) à 3,40 ; 2H $\eta$ (t,  $J=6,9Hz$ ) à 3,70 ; 2H $\delta$ (t, détriplé  $J_1=18,3$  et  $J_2=6,9Hz$ ) à 2,4 ; 1H $\lambda$ (h) à 4,7.

IR( $CCl_4$ ) : 2945m, 2870m, 2110m, 1230f, 1410f, 1355m, 1340f, 1245F, 1235F, 1200F, 1190F, 1140F, 1120F, 1110F, 1150F, 910F, bande large entre 840 et 730F, 705m, 695m, 650f, 630f, 570f, 530f.

Dans une deuxième étape, nous avons pris dans un ballon muni d'un réfrigérant et d'un thermomètre 7g du composé 22 (0,0130mole), 2,57g du pentafluorostyrène (0,0130mole), 5ml d'hexane et 20μl d'acide hexachloroplatinique. Nous avons porté le mélange réactionnel à 80°C pendant 6h. Nous avons distillé le produit final sous pression réduite. Rdt : 86% ;  $E_b = 110^\circ C$  ; indice de réfraction à 17°C : 1,397.

$^1H$  RMN( $CDCl_3$ ) :



6H $\alpha$ (s) à 0,05 ; 6H $\alpha'$ (s) à 0,15 ; 2H $\beta$ (m) à 0,52 ; 2H $\beta'$ (m) à 0,83 ; 2H $\gamma$ (m) à 1,6 ; 2H $\gamma'$ (m) à 2,7 ; 2H $\epsilon$ (t,  $J=6,7Hz$ ) à 3,40 ; 2H $\eta$ (t,  $J=6,7Hz$ ) à 3,70 ; 2H $\delta$ (t, détriplé  $J_1=18Hz$  et  $J_2=6,3Hz$ ) à 2,4.

IR ( $\text{CCl}_4$ ) : 2945m, 2870m, 1650f, 1510F, 1495F, 1410f, 1360f, 1295m, 1230F, 1200F, 1140F, 1115F, 1055F, 980F, 950F, 800F, bande large entre 840 et 730F, 705m, 695m, 650f, 605f, 570f, 530f.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 B. Boutevin et Y. Pietrasanta, Prog. Org. coatings, 13 (1985) 297.
- 2 B. Boutevin, Y. Pietrasanta et B. Youssef, J. Fluorine Chem. 31 (1986) 57.
- 3 B. Boutevin, Y. Pietrasanta et L. Sarraf, J. Fluorine Chem. 31 (1986) 425.
- 4 B. Boutevin, E. Fleury, Y. Pietrasanta et L. Sarraf, J. Fluorine Chem., 31 (1986) 437.
- 5 G.J.Quaal et H.M. Schiefer, J. Am.Soc. lubrication Engineers, 1971, p. 115
- 6 J.B. Christian, U.S.Pat.Appl.U.S.233.277 du 28.08.1981 ; Appl.10.02.1981. C.A.96, 1982, 1 458 774.
- 7 S. Boileau, B. Boutevin et Y. Pietrasanta, Fr. Brevet (Atochem), N° 8 409 662 1984.
- 8 S. Boileau, B. Boutevin, A.M. Garnaud et B. Youssef, J. Fluorine Chem., 1986 (soumis à publication).