

This article was downloaded by:  
On: 28 January 2011  
Access details: Access Details: Free Access  
Publisher Taylor & Francis  
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:  
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### Synthese de Nouveaux Derives Phosphones a Chaine Perfluoree et Leurs Proprietes Adhesives Sur Acier

T. Jeanmaire<sup>a</sup>; C. Brondino<sup>b</sup>; Y. Hervaud<sup>a</sup>; B. Boutevin<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie Macromoléculaire Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Montpellier <sup>b</sup> Laboratoire de Chimie Appliquée, Université de Toulon et du Var, La Valette du Var

Online publication date: 27 October 2010

**To cite this Article** Jeanmaire, T. , Brondino, C. , Hervaud, Y. and Boutevin, B.(2002) 'Synthese de Nouveaux Derives Phosphones a Chaine Perfluoree et Leurs Proprietes Adhesives Sur Acier', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 177: 10, 2331 — 2343

**To link to this Article: DOI:** 10.1080/10426500214103

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426500214103>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.



## SYNTHESE DE NOUVEAUX DERIVES PHOSPHONES A CHAINE PERFLUOREE ET LEURS PROPRIETES ADHESIVES SUR ACIER

*T. Jeanmaire,<sup>a</sup> C. Brondino,<sup>b</sup> Y. Hervaud,<sup>a</sup> et B. Boutevin<sup>a</sup>  
Laboratoire de Chimie Macromoléculaire Ecole Nationale  
Supérieure de Chimie, Montpellier<sup>a</sup> et Laboratoire de Chimie  
Appliquée, Université de Toulon et du Var, La Valette du Var<sup>b</sup>*

(Received September 11, 2001; In final form October 2, 2001)

*Ce mémoire décrit la synthèse de phosphonates comportant une chaîne perfluorée. Ces composés sont obtenus par la télomérisation d'allylphosphonates de dialkyle en présence d'un agent de transfert fluoré de type mercaptan. Ensuite, nous employons deux méthodes de déalkylation menant sélectivement soit au monoacide soit au diacide phosphonique.*

*Tous ces produits comprenant une extrémité de chaîne phosphonée, sous forme acide ou ester, ont été caractérisés et leur adhésion respective sur des plaques d'acier est étudiée. Ces tests montrent que le monoacide phosphonique est un excellent promoteur d'adhésion et qu'il est aussi efficace que le diacide.*

*This article describes the synthesis of phosphonic derivatives bearing a perfluorinated chain. These compounds have been synthesized by telomerization of dialkyl allylphosphonate with a fluorinated transfer agent type mercaptan. Then two methods of dealkylation leading selectively were used to mono or to diacid phosphonic moieties.*

*All the products bearing phosphonic end-groups, more or less acidic, have been characterized and their own adhesion on steel plates is studied. These tests show that phosphonic monoacid is an excellent adhesion promoter on steel, as efficient as the diacid compound.*

**Keywords:** Adhesion on steel; dealkylation; phosphonate; phosphonic acid; telomerization

## INTRODUCTION

Dans un précédent article, Brondino et al.<sup>1</sup> ont décrit la synthèse d'une famille de phosphonates perfluorés ainsi que leurs applications en adhésion sur acier galvanisé. Dans le présent article, nous effectuons, dans un premier temps, un rappel bibliographique plus précis

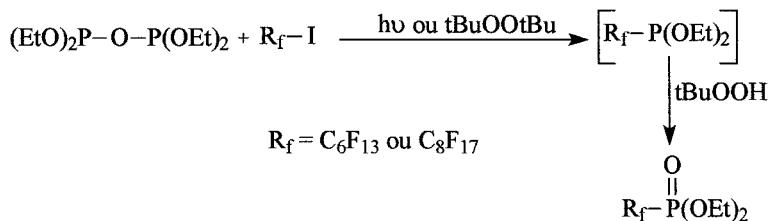
sur les moyens d'obtention des phosphonates porteurs d'une longue chaîne perfluorée ( $C_6F_{13}$ ,  $C_8F_{17}$ ...), puis dans un deuxième temps, nous complétons la synthèse de cette famille de produit ainsi que les tests d'adhérence sur l'acier galvanisé.

## BIBLIOGRAPHIE

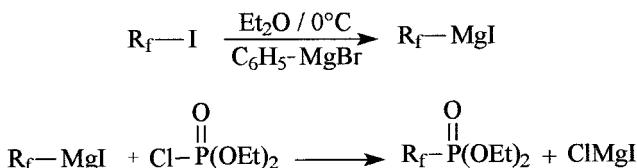
Les synthèses de composés amphiphiles porteurs d'une longue chaîne perfluorée ( $C_6F_{13}$ ,  $C_8F_{17}$ ...) ainsi que d'une extrémité phosphonée, le tout séparé par un espaceur hydrogénocarboné de taille variable, ont déjà été décrites dans la littérature comme le montre le Tableau I.

Dans le cas où la chaîne perfluorée ( $R_f-P(O)(OR)_2$ ) est directement liée à l'atome de phosphore, il existe deux voies de synthèse en partant de l'iodure de perfluoroalkyle comme réactif fluoré de départ.

L'action de pyrophosphite de tétraéthyle ( $(EtO)_2POP(OEt)_2$ ) en présence de rayonnement UV<sup>2</sup> à température ambiante ou d'amorceur radicalaire tel que des peroxydes<sup>3</sup> à 120°C, suivi d'une oxydation permet l'obtention du produit.



Une stratégie de synthèse magnésienne<sup>4</sup> consiste à former, à basse température, le magnésien iodé par transmétallation puis à le coupler avec le chlorophosphate de diéthyle.<sup>5</sup>

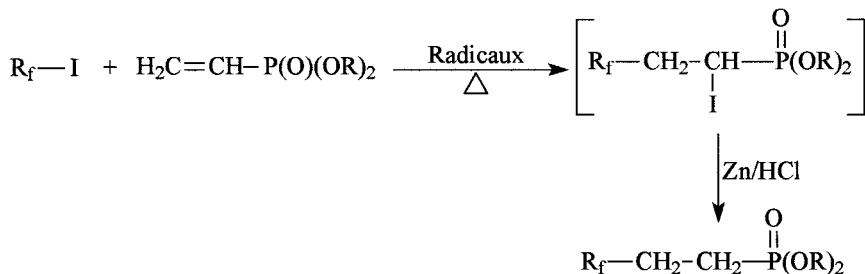


Pour les dérivés  $R_f-C_2H_4-P(O)(OR)_2$ , on peut effectuer un greffage radicalaire soit de l'iodure de perfluoroalkyle sur un vinyl phosphonate

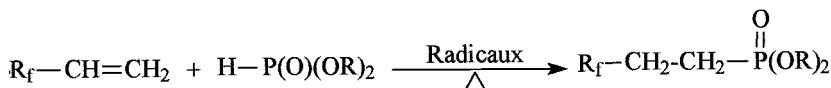
**TABLEAU I** Etude Bibliographique des Voies de Synthèse de Perfluoro-Phosphonates à Longue Chaîne

Produit	Précurseurs	Méthode/Cat.	Rendt (%)	Ref.
$\text{R}_f-\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$	$\text{R}_f-\text{I}$ $\text{R}_f-\text{I}$ $\text{R}_f-\text{I}$ $\text{R}_f-\text{I}$ $\text{R}_f-\text{C}_2\text{H}_4-\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$	$(\text{RO})_2\text{POP}(\text{OR})_2$ $(\text{RO})_2\text{POP}(\text{OR})_2$ $(\text{RO})_2\text{PO}(\text{Cl})$ $\text{CH}_2=\text{CHPO}(\text{OR})_2$ $(\text{RO})_3\text{P}$ $\text{HP}(\text{O})(\text{OR})_2$ $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$ $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$ $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$ $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$ $\text{CH}_2=\text{CHPO}(\text{OR})_2$ $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$	i) $\text{hv}$ ii) $[\text{O}]$ i) $\text{tBuOOtBu}$ ii) $\text{tBuOOH}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ i) Radicaux ii) $\text{Zn}/\text{HCl}$ Michaelis-Arbuzov Radiciaux $\text{YbCl}_3/\text{Zn}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4/\text{PTC}$ $\text{hv}$ ou AIBN $\text{hv}$ ou AIBN	79 [2] 71 [3] 56 [5] — [6] — [8] 90 [9] 60 [10] — [11] 100 [1] 100 [1]
$\text{R}_f-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$	$\text{R}_f-\text{I}$ $\text{R}_f-\text{C}_2\text{H}_4-\text{I}$ $\text{R}_f-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{R}_f-\text{I}$ $\text{R}_f-\text{C}_2\text{H}_4-\text{I}$ $\text{R}_f-\text{CH}=\text{CH}_2$	—	
$\text{R}_f-\text{C}_3\text{H}_6-\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$	$\text{R}_f-\text{I}$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$	—	
$\text{R}_f-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$	$\text{R}_f-\text{I}$ $\text{R}_f-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SH}$ $\text{R}_f-\text{C}_2\text{H}_4-\text{SH}$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$ $\text{CH}_2=\text{CHPO}(\text{OR})_2$ $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$	100 100	[1] [1]

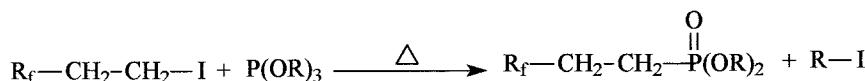
suivi d'une deshalogénéation par le couple Zn/HCl<sup>6</sup>.



soit d'un phosphite de dialkyle sur l'olefine perfluorée.<sup>9</sup>

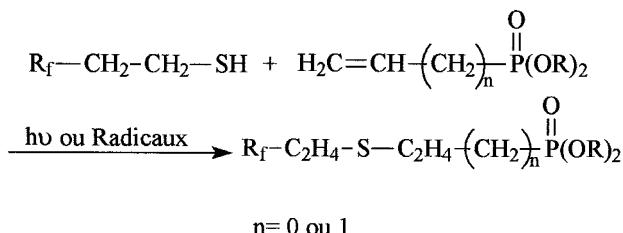


Une autre stratégie de synthèse met en œuvre une réaction de Michaelis-Arbuzov<sup>7</sup> entre R<sub>f</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-I et un phosphite de trialkyle.<sup>8</sup> Dans ce dernier cas, la réaction s'effectue avec un excès de phosphite à 130°C sous balayage continu d'azote afin d'éviter les réactions secondaires entre le phosphite de trialkyle et l'iodure d'alkyle formé au fur et à mesure de la réaction.



La littérature décrit enfin la synthèse du perfluorophosphonate possédant un espaceur hydrogénocarboné propylique R<sub>f</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-P(O)(OR)<sub>2</sub> en deux étapes. Dans un premier temps, on effectue le greffage radicalaire du R<sub>f</sub>-I sur le dérivé allylique en phase homogène<sup>10</sup> en présence de YbCl<sub>3</sub> ou en phase hétérogène eau/dichlorométhane avec le dithionite.<sup>11</sup> Dans une seconde étape, les auteurs effectuent la désiodation de l'adduit par le couple Zn/HCl.

Les deux derniers composés sont obtenus aisément par greffage d'un thiol perfluoré sur un dérivé allylique ou vinylique du phosphore<sup>1</sup> avec des rendements quantitatifs et des temps de réaction assez courts de l'ordre de 3 h.



Cette haute réactivité du dérivé soufré est décrite dans la littérature<sup>12</sup> et a fait l'objet de nombreux travaux au laboratoire.<sup>1,13-16</sup>

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

### Synthèse des Molécules Modèles

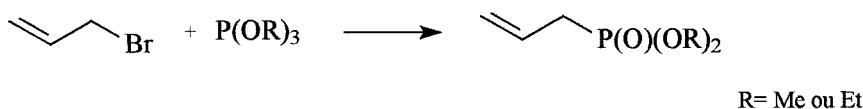
Basé sur les travaux de Brondino,<sup>1</sup> nous synthétisons une nouvelle gamme plus exhaustive de composés dont la formule générale peut s'écrire  $R_f-\text{C}_2\text{H}_4-\text{S}-\text{C}_3\text{H}_7-\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$ . Ces produits présentent des propriétés tensioactives dues à la présence simultanée d'une chaîne perfluorée hydrophobe et d'une extrémité phosphonée polaire hydrophile.

Les phosphonates à fonction ester éthylique ( $\text{R}=\text{Et}$ ) et les diacides correspondants ( $\text{R}=\text{H}$ ) sont synthétisés selon la méthode précédemment citée.<sup>1</sup>

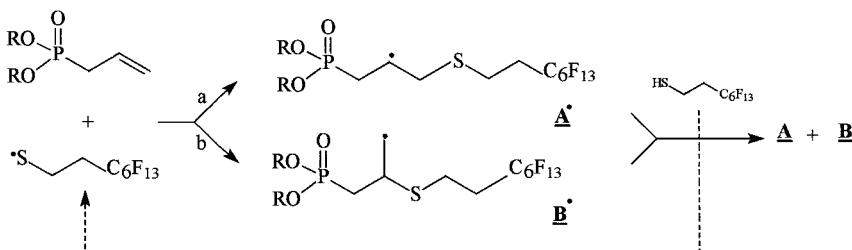
De la même manière, le greffage sous UV du thiol perfluoré sur l'allylphosphonate de diméthyle fournit le diester méthylique par avec un rendement quantitatif.

Les synthèses de ces trois produits phosphonés se déroulent comme suit:

Tout d'abord on réalise la synthèse du substrat phosphoné par une réaction de Michaelis-Arbuzov



Ensuite, on effectue la télomérisation de ces allylphosphonates à l'aide d'un thiol perfluoré. Cette étape, qui se déroule sous rayonnement UV en présence d'un photoinitiateur, peut être décrite comme suit (Figure 1).

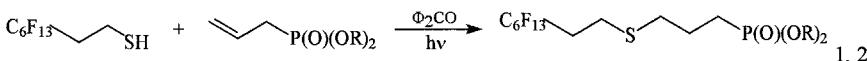


**FIGURE 1** Mécanisme réactionnel de l'addition du radical thyile sur les allylphosphonates.

D'une manière générale, les doubles liaisons allyliques présentent théoriquement deux sites réactifs possibles (a et b) pour le radical thyil, conduisant aux deux intermédiaires réactionnels **A**· et **B**·. La plus grande stabilité du radical **A**· explique l'obtention toujours majoritaire du composé linéaire lors de l'addition radicalaire du thiol sur l'insaturation. Cependant, la présence de groupement fonctionnel inductif attracteur ( $-I$ ), lié au carbone  $sp^3$ , induit une légère déstabilisation de **A**· au profit du radical ramifié. La présence du composé **B** est détectée par RMN  $^1H$  à l'aide du signal du méthyl en  $\alpha$  du soufre. Celui-ci se distingue aisément par un doublet caractéristique vers 1.3 ppm. Ce qui est le cas de l'alcool allylique<sup>15</sup> et de l'acétate d'allyle<sup>12</sup> qui conduit à des adduits ramifiés **B** à hauteur de 10%.

Par contre dans le cas des allylphosphonates,<sup>1</sup> on obtient uniquement le composé linéaire **A** avec d'excellents rendements (Tableau II), ce qui est également observé en série carbonée par N. O'Brace,<sup>12</sup> avec le 3-butenoate d'éthyle.

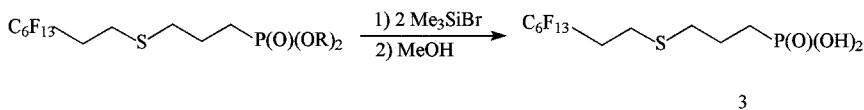
Les rendements des réactions de greffage sont quantitatifs et regroupés dans le tableau suivant:



**TABLEAU II** Addition Radicalaire du Mercaptan Perfluoré sur L'Allylphosphonate de Diéthyle et Diméthyle

R	Initiateur	Solvant	Temps (h)	Rdt (%)	Produit
Et	$\phi_2\text{CO}/\text{hv}$	MeCN	3	100	<u>1</u>
Me	$\phi_2\text{CO}/\text{hv}$	MeCN	3	100	<u>2</u>

La déalkylation des esters du phosphore est réalisé par une silylation suivie d'une méthanolysé.

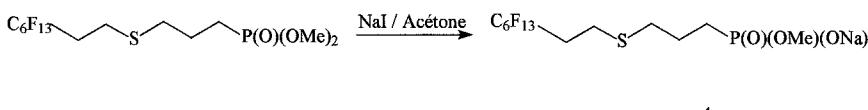


L'acide (3) est purifié par précipitation et isolé sous forme d'un solide blanc présentant un point de fusion de 103°C.

Très tôt, on a montré que les esters phosphoniques en présence d'iodures alcalins, en solution dans un solvant polaire aprotique à chaud, conduisaient simplement et efficacement aux monoesters correspondants sous forme de sel d'acide.<sup>17</sup> Par la suite, de nombreuses études<sup>18-19</sup> furent menées sur d'autres halogénures (Br et Cl) sous forme de divers sels (alcalins, alcalino-terreux et ammonium). Petnehazy et al.<sup>20</sup> ont montré que cette réaction est applicable dans des conditions de catalyse par transfert de phase.

La chemiosélectivité et les conditions douces de réaction rendent cette méthode applicable en présence de fonctions sensibles et ceci est décrit dans de nombreux brevets.<sup>21,22</sup>

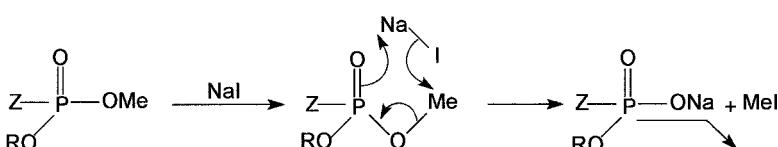
L'ester diméthylique du phosphonate (2) est ensuite monodéalkylé à l'aide d'iodure de sodium<sup>23</sup> dans l'acétone à reflux pour fournir le dérivé mono ester pur sous forme de sel de sodium (4) selon la réaction suivante:



L'avantage de cette méthode est que le monosel de sodium précipite au fur et à mesure de sa formation et que seule la monodéalkylation est observée.

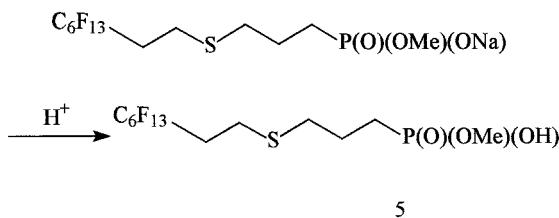
D'une manière générale, cette réaction est aisée avec des esters méthyliques du phosphore alors que des homologues supérieurs nécessitent des conditions opératoires plus sévères et les rendements en sont diminués.

Le mécanisme proposé de la réaction est le suivant:



Cette méthode nous permet donc d'obtenir sélectivement le produit 4 pur ce qui est impossible en utilisant les halogénosilanes même pour des stœchiométries variées<sup>24</sup> et ce qui est primordial pour notre étude comparée d'adhésion des divers phosphonates.

Le monoacide phosphonique pur est obtenu par acidification du sel de sodium. On solubilise celui-ci dans le méthanol, puis la solution est passée sur une résine sulfonique acide (IR 120). Après évaporation du solvant, on recueille le monoacide perfluoré (5) sous forme d'un liquide orangé très visqueux.



## Tests D'adhésion des Molécules Modèles

L'évaluation comparative de l'adhésion s'effectue de la manière suivante: on dépose sur une surface d'acier galvanisé, préalablement lavée au THF, une certaine quantité de produit afin de recouvrir totalement la surface. Les échantillons sont ensuite déposés dans un four à 120°C pendant 24 h, afin de rendre le diacide liquide et d'activer les molécules en surface.

Les plaques sont ensuite lavées au reflux du THF dans un Soxhlet pendant 16 h pour éliminer les molécules peu ou faiblement "accrochées." Les interactions interchaines sont faibles et le traitement sévère, on peut donc supposer que l'on a un dépôt mono moléculaire en surface de l'acier. La mesure d'un angle de mouillage avec l'eau nous permet alors d'estimer le caractère hydrophobe de la surface (dû à la présence des chaînes perfluorées) et d'estimer ainsi l'efficacité de l'adhésion des têtes phosphonées.

Les composés possédant des fonctions acides du phosphore, principalement phosphoriques ( $\text{RO}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ ) et phosphoniques ( $\text{R}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ ) sont connus pour être de bons promoteurs d'adhésion métallique.<sup>25</sup> Maege et al.<sup>26</sup> mettent en évidence, après une étude systématique, que les diacides phosphoniques ou phosphoriques montrent une adhésion largement supérieure aux autres types de fonctions organiques (carboxylique, sulfonique...) et ceci sur une large gamme de pH.

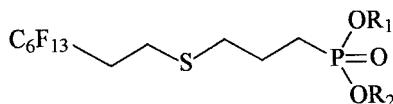
**TABLEAU III** Valeurs des Angles de Mouillage Obtenu sur Les Surfaces d'Acier Traitées

Produit	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	θ (degré)
1	Et	Et	85
2	Me	Me	55
3	H	H	118
4	Me	Na	113
5	Me	H	119

θ (acier nu) = 54.

Pebere et al.<sup>27</sup> ont étudié par des mesures d'impédances électro-chimiques la complexation du fer par différents phosphonates, diester mono et diacide C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>-P(O)(OR<sub>1</sub>)(OR<sub>2</sub>). Il apparaît que le monoacide (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>-P(O)(OEt)(OH) présente de bonnes propriétés d'anticorrosion.

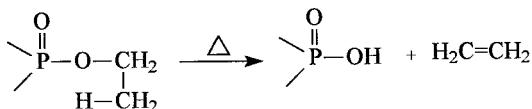
Les résultats des mesures d'angles de mouillage effectuées sur les plaques d'acier galvanisé avec les différentes molécules sont regroupés dans le Tableau III:



Nous remarquons que les acides phosphoniques adhèrent plus que leurs homologues esters dans ces conditions. Dans la gamme des acides, on note que le monoacide (5) présente des résultats similaires au diacide (3).

Le monosel (4) montre une adhésion intermédiaire probablement due à l'hydratation en surface menant à la génération du monoacide (5). Les esters éthyliques (1) montrent une meilleure adhésion que leurs homologues méthyliques (2).

Ceci peut s'expliquer par le fait qu'ils sont capables de perdre de l'éthylène par chauffage et générer *in situ* des fonctions acides (Figure 1) contrairement aux esters méthyliques.



On remarque que les valeurs obtenues sont bien inférieures à celles de l'acier galvanisé. En effet, peu de surfaces traitées restent

hydrophobes après traitement et que seul le composé a extrémité diacide (3) présente une adhérence suffisante.

## CONCLUSION

Nous avons synthétisé et isolé une large gamme de nouveaux composés amphiphiles perfluorophosphonés et des tests d'adhésion comparatifs ont été effectués sur acier galvanisé. Ces produits possèdent tous la même chaîne hydrophobe mais des extrémités fonctionnelles variables au niveau de l'atome de phosphore. Cette famille nous permet de mieux apprécier les différences de comportement d'adhérence sur l'acier à l'aide de mesures d'angles de mouillage. D'après notre étude, il apparaît les composés possédant des fonctions acides du phosphore présentent des propriétés d'adhésion supérieures aux homologues esters. Nous mettons aussi en évidence que le monoacide et le diacide phosphonique présentent de bonnes propriétés d'adhérence et ceci de manière équivalente.

Remerciements: Nous remercions la société ATOCHEM pour avoir financé cette étude ainsi que R.Pirri (GRL) pour sa contribution.

## Partie Expérimentale

Les réactifs utilisés commercialisés par les sociétés Aldrich et Fluka sont employés tels quels. Le thiol perfluoré est fourni par la société ATOCHEM. Les spectres RMN du proton et du phosphore ont été enregistrés à température ambiante à l'aide d'un appareil Brücker AC 250 (ou 200). Les spectres du phosphore sont obtenus par irradiation des protons pour supprimer les couplages P–H. La référence interne pour les RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$  est le tétraméthylsilane (TMS), et pour la RMN  $^{31}\text{P}$ , l'acide orthophosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont exprimés en ppm, et les constantes de couplage ( $J$ ) en Hertz. Les abréviations s, d, t, q, m désignent respectivement des singulet, doublet, triplet, quadruplet et multiplet.

## Addition du Thiol Perfluoré sur L'Allylphosphonate de Diéthyle (1)

Dans un tube de Schlenk équipé d'un agitateur magnétique, on introduit 17.8 g (0.1 mol) d'allylphosphonate de diméthyle, 38 g (0.1 mol) de  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{SH}$ , 0.18 g (0.01 mol) de benzophénone et on complète la solution à 100 mL par de l'acétonitrile. On degaze le mélange à l'argon puis on irradie pendant 3 h avec une lampe UV HPW 125 Philips à une distance de 5 cm. Les fractions légères du brut réactionnel sont ensuite

évaporé sous vide poussé pour fournir, sans autre purification, 55.8 g d'un liquide légèrement jaunâtre (Rdt 100%).

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )**  $\delta$ : 1.3 (t, 6H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 7$  Hz); 1.9 (m, 4H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_2$ ); 2.4 (m, 2H,  $\text{R}_f\text{CH}_2$ ); 2.9 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{SCH}_2$ ); 4.1 (m, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

**RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ )**  $\delta$ : 31.73 (s, 1P) ppm.

### Addition du Thiol Perfluoré sur L'Allylphosphonate de Diméthyle (2)

Dans les mêmes conditions que pour (1), on fait réagir 15 g (0.1 mol) d'allylphosphonate de diméthyle et 38 g (0.1 mol) de  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{SH}$ . On récupère en fin de réaction 53 g de produit sous forme d'un liquide légèrement jaunâtre (Rdt 100%).

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )**  $\delta$ : 1.9 (m, 4H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_2$ ); 2.3 (m, 2H,  $\text{R}_f\text{CH}_2$ ); 2.7 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{SCH}_2$ ); 3.7 (d, 6H,  $\text{OCH}_3$ ) ppm

**RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ )**  $\delta$ : 31.87 (s, 1P) ppm.

### Synthèse du Diacide Perfluoré (3)

Dans un tricol de 250 ml, muni d'un réfrigérant à eau, d'un bullage d'argon, et d'une ampoule à brome, on introduit 12.33 g (0.0221 mol) de  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{SC}_3\text{H}_6\text{-P(O)(OC}_2\text{H}_5)_2$  en solution dans 50 ml de THF anhydre. On dégaze le mélange pendant 15 min, puis on ajoute goutte à goutte 7 g (0.0445 mol) de bromotriméthylsilane. On laisse sous agitation à température ambiante pendant 2 h. On ajoute ensuite 200 ml de MeOH et on laisse sous agitation pendant 2 h. On évapore le solvant sous pression réduite, puis on solubilise à chaud le produit dans le minimum d'acétate de butyle et on fait précipiter dans ce même solvant. Les cristaux sont filtrés sur fritté 5 et lavés au pentane. Les cristaux sont ensuite séchés sous vide pour fournir 8 g de produit (Rdt 72%).

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )**  $\delta$ : 1.9 (m, 4H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_2$ ); 2.4 (m, 2H,  $\text{R}_f\text{CH}_2$ ); 2.8 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{SCH}_2$ ); 4.9 (s, 2H,  $\text{OH}$ ) ppm

**RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )**  $\delta$ : 28.23 (s, 1P) ppm.

$T^\circ(\text{fusion}) = 121^\circ\text{C}$

La préparation à partir de  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{SC}_3\text{H}_6\text{-P(O)(OCH}_3)_2$  est similaire

### Synthèse du Monosel Perfluoré (4)

Dans un ballon de 100 ml, équipé d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique, on introduit 5.3 g (0.01 mol) de  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{SC}_3\text{H}_6\text{-P(O)(OCH}_3)_2$ , 2.25 g (0.015 mol) d'iodure de sodium et 30 ml d'acétone

anhydre. On porte la solution à reflux pendant 14 h. Puis on laisse, sous agitation, à température ambiante pendant 6 h. Le solide est filtré sous vide sur fritté 5 et lavé deux fois à l'acétone anhydre. Après un passage sous vide poussé, on récupère 4.14 g de produit (Rdt 78%) sous forme d'un solide cristallin incolore.

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )**  $\delta$ : 1.9 (m, 4H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_2$ ); 2.3 (m, 2H,  $\text{R}_f\text{CH}_2$ ); 2.7 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{SCH}_2$ ); 3.6 (d, 3H,  $\text{OCH}_3$ ) ppm

**RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )**  $\delta$ : 25.47 (s).

T°(fusion) = 183°C

## Synthèse du Monoacide Perfluoré (5)

Dans un Erlenmeyer-flask de 100 ml, on introduit 5.38 g (0.01 mol) de  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{SC}_3\text{H}_6\text{-P(O)(OCH}_3)$  (ONa) et 50 ml de MeOH. La solution est ensuite passée sur une résine sulfonique (IR 120 plus). La résine est ensuite éluée par du méthanol jusqu'à ce que le pH de l'éluat soit neutre. Le solvant est ensuite évaporé sous vide pour donner 5 g d'un gel orangé (Rdt 96%).

**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )**  $\delta$ : 1.9 (m, 4H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_2$ ); 2.3 (m, 2H,  $\text{R}_f\text{CH}_2$ ); 2.7 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{SCH}_2$ ); 3.6 (d, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 5.2 (s, 1H,  $\text{OH}$ ) ppm

**RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )**  $\delta$ : 29.42 (s).

## REFERENCES

- [1] C. Brondino, B. Boutevin, Y. Hervaud, N. Pelaprat, and A. Manseri, *J. Fluorine Chem.*, **76**, 193 (1996).
- [2] H. K. Nair and D. J. Burton, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 9137 (1997).
- [3] M. Kato and M. Yamabe, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1173 (1981).
- [4] F. Eymery, B. Iorga, and P. Savignac, *Tetrahedron*, **55**, 13109 (1999).
- [5] W. Cen and Y. Shen, *J. Fluorine Chem.*, **52**, 369 (1991).
- [6] L. Chance and J. Moreau, U.S. Patent 3.972.924 (1976).
- [7] A. K. Bhattacharya and G. Thyagarajan, *Chem. Rev.*, **81**, 415 (1981).
- [8] E. Takashi, Jap. Patent 6032794 (1994).
- [9] H. Block, Ger. Offen. 2.514.640 (1976).
- [10] Y. Ding, G. Zhao, and W. Huang, *Tetrahedron Lett.*, **8**, 1321 (1993).
- [11] B. Huang, K. Wang, W. Huang, and D. Prescher, *Chin. J. Chem.*, **2**, 169 (1993).
- [12] N. O. Brace, *J. Fluorine Chem.*, **62**, 217 (1993).
- [13] O. Beaune, J. M. Bessiere, B. Boutevin, and A. El. Bachiri, *J. Fluorine Chem.*, **73**, 27 (1995).
- [14] B. Boutevin, Y. Pietrasanta, and L. Sarraf, *J. Fluorine Chem.*, **31**, 425 (1986).
- [15] B. Pees, A. Cahuzac, M. Sindt, B. Ameduri, J. M. Paul, B. Boutevin, and J. L. Mieloszynski, *J. Fluorine Chem.*, **108**, 133 (2001).
- [16] B. Boutevin, Y. Hervaud, and Y. Piétrasanta, Fr. Patent 2 616 150 (1987).
- [17] J. W. Cremlyn, G. W. Kenner, J. Mather, and A. Todd, *J. Chem. Soc.*, 528 (1958).

- [18] P. Schneider, R. Jentzsh, and G. W. Fischer, *J. Prakt. Chem.*, **6**, 1002 (1974).
- [19] M. Hoffmann, *J. Prakt. Chem.*, **5**, 820 (1988).
- [20] I. Petnehazy, G. Szakal, and L. Toke, *Synth. Comm.*, 453 (1983).
- [21] J. G. Moffatt and G. H. Jones, U. S. Patent 3.524.846 (1970).
- [22] C. Weis and P. Sutter, Eur. Patent 0.310.559 (1988).
- [23] T. Jeanmaire, A. Boulahna, and M. Elasri, Phosphorus, Sulfur, and Silicon, (2001).
- [24] C. Brondino, Thèse de Doctorat, Université Montpellier II (1996).
- [25] V. Penicaud, D. Massiot, G. Gelbart, F. Odobel, and B. Bujoli, *J. Mol. Struc.*, **470**, 31 (1998).
- [26] I. Maege, E. Jaehne, A. Henke, H. J. P. Adler, C. Bram, C. Jung, and M. Stratmann, *Progress in Organic Coatings*, **134**, 1 (1998).
- [27] X. H. To, N. Pebere, N. Pelaprat, B. Boutevin, and Y. Hervaud, *Corrosion Science*, **10-11**, 1925 (1997).