

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>

Synthèse de di(6- F -alkyl-4-thiohexyl) Éthers de Polyoxyéthylène

Mekni Néjib^a; Hedhli Ahmed^a; Baklouti Ahmed^a

^a Laboratoire de Chimie Structurale Organique, Département de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis, Campus Universitaire, Tunisie

Online publication date: 27 October 2010

To cite this Article Néjib, Mekni , Ahmed, Hedhli and Ahmed, Baklouti(2002) 'Synthèse de di(6- F -alkyl-4-thiohexyl) Éthers de Polyoxyéthylène', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 177: 11, 2695 — 2698

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426500214571

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500214571>

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.



SYNTHÈSE DE DI(6-*F*-ALKYL-4-THIOHEXYL) ÉTHERS DE POLYOXYÉTHYLÈNE

Mekni Néjib, Hedhli Ahmed, et Baklouti Ahmed
Laboratoire de Chimie Structurale Organique, Département
de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis,
Compus Universitaire, Tunisie

(Received December 20, 2001; accepted March 19, 2002)

Bis(F-alkylethansulfur) polyoxyethylene ethers were prepared from free radical addition of perfluoroalkylethanethiols on bis(allyl) polyoxyethylene ethers using AIBN as initiator.

Keywords: Perfluoroalkylethanethiol; polyoxyethylene diallyl ethers; sulfurs

INTRODUCTION

Les *F*-alkyléthane thiols^{1,2} $R_F C_2 H_4 SH$ peuvent réagir en milieu ionique^{3,4} ou radicalaire⁵ pour conduire à des produits d'addition. Avec les alcènes simples⁵ la réaction est réalisée en présence de l'AIBN⁵ initiateur radicalaire, en utilisant les radiations UV⁶ ou par télomérisation.⁶ Nous avons dans le présent travail réalisé l'addition de certains *F*-alkyléthanethiol sur les bis(allyl) éthers de polyoxyéthylène.⁷ Les produits obtenus non connus peuvent à priori servir comme médiateurs entre les phases organiques et les phases fluorées.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

L'addition des 2-*F*-alkyléthanethiols sur les éthers diallyliques **1** a lieu en utilisant l'AIBN comme initiateur radicalaire, en présence de deux équivalents de *F*-alkyléthanethiol⁸ en léger excès. La réaction conduit

Nous remercions le professeur J. Courtieu et F. Perez pour la réalisation des spectres de masse haute résolution.

Address correspondence to A. Baklouti, Laboratoire de Chimie Structurale Organique, Département de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis, Campus Universitaire, Tunis 1060, Tunisie.

au seul produit de la double addition **2** (Schéma 1) avec de très bons rendements (Tableau I).

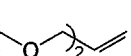
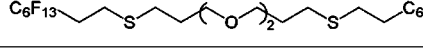
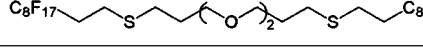
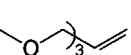
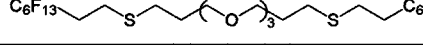
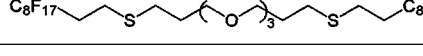
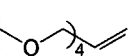
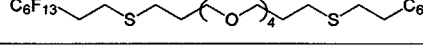
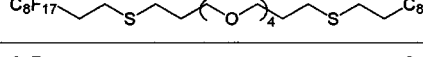
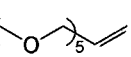
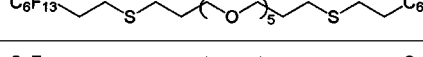
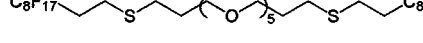
Les produits cycliques observés avec d'autres diènes tel que les 1,4-diènes et les 1,5-diènes⁵ n'ont pas été détectés à cause de la longueur de la chaîne polyoxyéthylène qui sépare les deux insaturations. Les sulfures obtenus sont groupés dans le Tableau I.

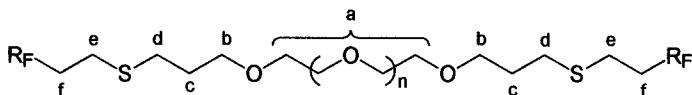
Ces sulfures sont susceptibles de présenter des propriétés amphiphiles grâce à leurs deux chaînes *F*-alkyles fluophiles, les deux ponts soufrés et la chaîne polyoxxyéthylène a longueur variable.

En plus de l'examen de certaines de leurs propriétés physiques qui est en cours nous envisageons l'étude de leurs réactivités et spécialement leurs transformations en sulfoxydes.

Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Perkin Elmer Paragon 1000 PC. Les spectres RMN ^1H , ^{13}C , et ^{19}F ont été réalisés

TABLEAU I Bis(*F*-alkylethansulfure) Éther de Polyoxyéthylène 2 Synthétisés

Ether diallylique 1	Sulfure 2	t (h)	R (%)
 1a	 2a	7	88
	 2a'	8	88
 1b	 2b	9	89
	 2b'	9	89
 1c	 2c	9	90
	 2c'	9	91
 1d	 2d	9	92
	 2d'	10	93

**TABLEAU II** Déplacements Chimiques^a et Constantes des Couplages du Proton^b

	δHa	δHb	δHc	δHd	δHe	δHf	$^3J_{\text{HbHc}}$	$^3J_{\text{HcHd}}$	$^3J_{\text{HeHf}}$	$^3J_{\text{FaHf}}$
2a	3.59–3.65	3.57	1.88	2.66	2.74	2.38	6.26	7.17	8.27	26.47
2a'	3.57–3.60	3.55	1.88	2.66	2.73	2.37	5.88	7.17	8.09	26.47
2b	3.61–3.65	3.57	1.88	2.66	2.74	2.40	6.26	7.35	8.27	26.47
2b'	3.60–3.64	3.57	1.88	2.66	2.74	2.39	6.26	7.30	8.27	26.47
2c	3.60–3.66	3.57	1.88	2.65	2.74	2.38	6.06	7.36	8.46	26.47
2c'	3.60–3.66	3.57	1.88	2.66	2.73	2.38	6.06	7.14	8.28	26.47
2d	3.60–3.66	3.57	1.87	2.65	2.74	2.38	6.06	7.35	8.46	26.47
2d'	3.60–3.66	3.57	1.87	2.66	2.73	2.38	6.06	7.35	8.45	26.47

^aEn ppm par rapport au TMS.^bEn Hz.**TABLEAU III** Déplacements Chimiques^a et Constantes de Couplage du $^{19}\text{F}^b$

	$\delta\text{CF}_{2\alpha}$	$\delta\text{CF}_{2\beta}$	$\delta\text{CF}_{2\gamma}$	$\delta\text{CF}_{2\delta}$	$\delta\text{CF}_{2\epsilon}$	$\delta\text{CF}_{2\omega}$	δCF_3	$^3J_{\text{FaHf}}$	$^3J_{\text{FF}}^*$
2a	-115.58	-123.08	-124.59	-124.06	—	-127.42	-82.13	26.47	9.74
2a'	-115.49	-122.90	-124.49	-123.89	-123.07	-127.31	-82.05	26.47	9.76
2b	-115.59	-123.14	-124.65	-124.14	—	-127.46	-82.23	26.47	10.37
2b'	-115.55	-123.06	-124.56	-124.06	-123.11	-127.35	-82.10	26.47	9.65
2c	-115.50	-123.06	-124.57	-124.06	—	-127.34	-82.09	26.47	10.38
2c'	-115.50	-122.91	-124.56	-123.96	-123.13	-127.41	-82.17	26.47	9.55
2d	-115.45	-123.01	-124.51	-124.00	—	-127.28	-82.00	26.47	9.75
2d'	-115.55	-123.06	-124.56	-124.06	-123.12	-127.35	-82.10	26.47	9.74

^aEn ppm par rapport à CCl_3F .^bEn Hz: $^3J_{\text{FF}}^*$ ($\text{CF}_3\text{CF}_{2\omega}$).**TABLEAU IV** Les Valeurs de SMHR des Composés **2**

	SM calculé	SM trouvé	Δ (ummm)
2a	902.080259	902.079659	-0.6
2a'	1102.067486	1102.066986	-0.5
2b	946.106474	946.105674	-0.8
2b'	1146.093701	1146.093301	0.4
2c	990.132689	990.133289	-0.6
2c'	1199.119916	1190.117150	0.2
2d	1034.158904	1034.159604	-0.7
2d'	1234.146131	1234.145830	0.6

sur un appareil Brüker AC 300 respectivement à 300, 75 et 282 MHz. Le TMS est utilisé comme référence standard pour l'enregistrement des spectres RMN ^1H et ^{13}C et le CFCl_3 pour l'enregistrement des spectres RMN ^{19}F . Les spectres de masse haute résolution (SMHR), en mode ionisation chimique ont été réalisés sur un spectroscope MAT 95 SBE. Le gel de silice utilisé en chromatographie est du type Merck 7734.

Préparation des Éthers Di(*F*-alkylethansulfure) Polyoxyéthylène 2

Procédure Générale

Dans un tricol de 25 mL, muni d'un réfrigérant, surmonté d'une garde (CaCl_2) et sous atmosphère d'azote, on introduit (5 mmol) d'éther dialylique de polyoxyéthylène **1**, (11 mmol) de *F*-alkyléthanethiol et (0.3 g) d'AIBN. Le mélange est maintenu sous agitation à 70°C. La progression de la réaction est contrôlée par C. G. Le résidu obtenu est purifié sur colonne de gel de silice en utilisant successivement le méthanol, puis le chloroforme. Les données spectroscopiques RMN ^1H , ^{19}F et masse haute résolution sont groupés respectivement dans les Tableaux II, III, et IV.

RÉFÉRENCES

- [1] C. S. Rondestvedt Jr. et G. L. Thayer Jr., *J. Org. Chem.*, **42**, 2680 (1977).
- [2] F. Szönyi et A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, **42**, 59 (1989).
- [3] F. Szönyi et A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, **36**, 195 (1987).
- [4] J. Bommelaer, F. Szönyi, et A. Cambon, *J. Fluorine Chem.*, **47**, 235 (1990).
- [5] N. O. Brace, *J. Fluorine Chem.*, **62**, 217 (1993).
- [6] C. Brondino, B. Boutevin, Y. Hervaud, N. Pelaprat, et A. Manseri, *J. Fluorine Chem.*, **76**, 193 (1986).
- [7] N. Mekni, A. Hedhli, et A. Baklouti, *J. Fluorine Chem.*, **101**, 1 (2000).
- [8] N. Mekni, A. Hedhli, et A. Baklouti, *J. Fluorine Chem.*, (Accepté).