

Généralités sur les tensioactifs et amines F-alkylsulfanyl leurs précurseurs

I/ Généralités sur les tensioactifs

I.1/ Définition d'un tensioactif

Toute substance présente à concentration faible et qui modifie les caractéristiques d'une interface liquide / air, liquide /liquide ou liquide/ solide est dite tensioactive. Une telle substance est capable d'abaisser la tension superficielle et / ou la tension interfaciale entre ces deux milieux [7]

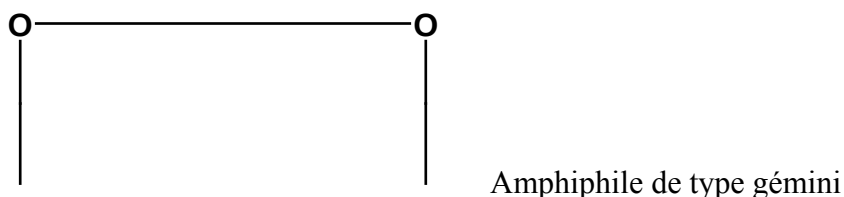
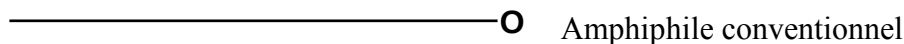
I.2/Structure générale d'un tensioactif :

Un tensioactif présente deux parties :

- une tête polaire à caractère hydrophile, soluble dans l'eau mais insoluble dans les solvants organiques apolaires.
- une queue apolaire à caractère hydrophobe, insoluble dans l'eau, mais soluble dans les solvants organiques (lipophile).

La partie hydrophobe est généralement constituée d'une longue chaîne hydrocarbonée, mais qui peut être fluorée pour diverses raisons.

On distingue trois grands types d'amphiphiles :



O : tête hydrophile

_____ :queue hydrophobe

Ces dernières années les surfactants ou amphiphiles de type bolaphile et gémini ont connu une attention particulière à cause de leurs propriétés, concentration micellaire critique

basse et une viscoélasticité élevée. Leurs structures diffèrent de celles de surfactants de type conventionnel. Ces derniers possèdent une tête polaire hydrophile et une longue queue hydrophobe. Les surfactants de type bolaphile comportent deux têtes polaires reliées par une chaîne hydrophobe. [8,9] tandis que ceux de type gémini comportent deux queues apolaires hydrophobes et deux têtes polaires hydrophiles reliées entre elles par une chaîne rigide ou flexible appelée “spacer” [10, 11,12].

I.3/Classement des tensioactifs [13]

On les classe par deux méthodes : selon les natures de la tête polaire hydrophile et de la queue apolaire hydrophobe.

I.3.1/Classement selon la nature de la tête hydrophile :

On distingue quatre grands groupes

I.3.1.1/ Tensioactifs cationiques [14]

Ces composés possèdent un ou plusieurs groupements s'ionisant en solution pour fournir des tensioactifs chargés positivement et des anions qui sont généralement de type halogénure (Cl^- , Br^-). Les plus courants sont les sels d'ammonium $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ ou des phosphoniums $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{P}^+\text{X}^-$

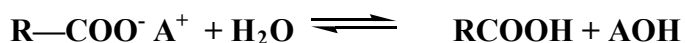
Les sels d'ammonium sont les principaux constituants du liquide adoucissant pour les textiles.

III.3.1.2/ Les tensioactifs anioniques [15]

Ils possèdent un ou plusieurs groupements fonctionnels s'ionisant en phase aqueuse pour libérer des ions tensioactifs, chargés négativement et des cations qui sont en général des métaux alcalins ou ammonium quaternaires. A ce type appartiennent les détergents synthétiques comme :

- Les savons, sels d'acides gras dérivés d'huiles végétales qui sont les premiers tensioactifs utilisés (Carboxylate de sel alcalin, sodium ou potassium) $\text{R}-\text{CO}_2^-\text{A}^+$

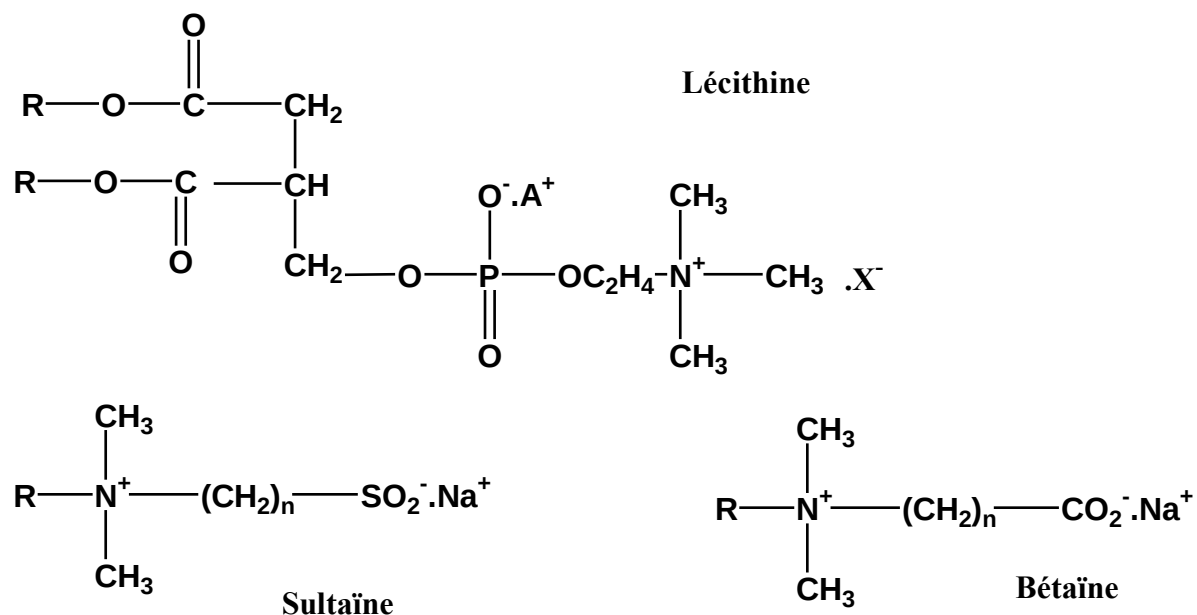
Notons que les sels d'acides carboxyliques présentent un inconvénient majeur qui est leur faible stabilité en présence de l'eau. Ils subissent la réaction d'hydrolyse :



- Composés sulfatés $\text{R}-\text{O}-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ qui présentent un pouvoir moussant très élevé qui est mis à profit dans la préparation du shampoing et bains moussants.
- Les sulfonates $\text{R}-\text{SO}_3^-\text{A}^+$ constituent la matière première tensio-active la plus utilisée dans la formation des détergents ménagers.
- Les phosphates $\text{R}-\text{PO}_4^{2-} \cdot 2\text{A}^+$ sont très largement utilisés dans les lessives et comme agent de fluidité.

I.3.1.3/ tensioactifs amphotères : [16,17]

La recherche de nouveaux produits a naturellement conduit le chimiste à associer les charges anioniques et cationiques dans une seule et même espèce chimique. Les bétaines, sultaines, lécithines représentent les sels de ce type, électriquement neutres. Ces composés se comportent comme des sels basiques en milieu alcalin et comme des sels cationiques en milieu acide. Le groupement solubilisant est constitué d'un sel double dont l'une des parties est un ammonium quaternaire et l'autre un anion carboxylate, phosphate ou sulfonate.



I.3.1.4/ tensioactifs non ioniques :

Cette classe ne forme pas d'ions en solution, leur hydrophilie est due à la présence de fonction polaire dans la molécule telle que la fonction éther



Le pouvoir solubilisant de ces fonctions contraint à leur accumulation de manière à faire des propriétés tensio-actives.

I.3.2/ Classement selon la nature de la queue hydrophobe :

Les différentes classes de tensioactifs peuvent aussi être regroupées en distinguant le nombre et la disposition des parties hydrophobes.

I.3.2.1/ Les amphiphiles :

Ce sont les surfactants ayant une seule chaîne hydrophobe.

ovoïdes non stables). Dans l'eau, les micelles sont dites directes lorsque l'assemblage de tensioactifs se constitue avec les têtes polaires du tensioactif orientées vers l'extérieur et au contact de l'eau et ses chaînes hydrocarbonées rassemblées au cœur de la micelle hydrophobe.

A l'inverse, dans un corps gras où une huile au contact d'eau, des assemblages de micelles dites inverses se constituent, têtes polaires hydrophiles dirigées cette fois vers le cœur hydrophile de la micelle et les chaînes hydrocarbonées du tensioactif baignant dans le corps gras. Les surfactants de type gémini forment des micelles à CMC très basses. Ils ont une viscoélasticité plus élevée et sont plus efficaces pour baisser la tension interfaciale du mélange eau/huile par rapport à leurs homologues conventionnels [18,19].

D'une manière générale, les tensioactifs fluorés sont plus performants que leurs homologues hydrocarbonés : faible tension superficielle, tension interfaciale élevée, stabilité chimique et thermique. Or, dans certaines applications telles que les mousses extinctrices par exemple, il est important que l'émulseur contenant l'agent tensioactif possède une tension interfaciale basse.

Dans le but de comprendre le mode d'action de ces agents, il est nécessaire de s'intéresser au phénomène d'étalement d'une faible quantité d'un liquide donné à la surface d'un liquide non miscible. Cet étalement aura lieu uniquement si le coefficient d'étalement S est positif. Ce coefficient a été défini par W.HARKINS [20] comme étant la différence entre le travail d'adhésion entre les deux liquides w_a et le travail de cohésion du liquide en plus faible quantité w_c [21].

$S = \gamma_h - (\gamma_i + \gamma_s)$ avec γ_s : tension superficielle du substrat

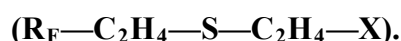
γ_h : tension superficielle de l'hydrocarbure

γ_i : tension interfaciale substrat / hydrocarbure

Donc l'idéal est d'avoir γ_i et γ_s faibles. La synthèse de tensioactifs mixtes, avec une chaîne fluorée et une chaîne hydrocarbonée nous permet d'avoir des molécules amphiphiles fournissant de γ_s et γ_i basses.

II/Généralités sur les amines F-alkylsulfanyl précurseurs des tensioactifs

II.1/ Rappels bibliographiques sur 2-[(2-F-alkyl) éthylsulfanyl] halogénoéthane



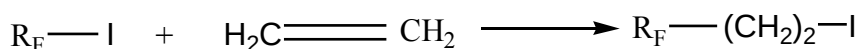
II.1.1/ Introduction sur les thiols (—SH) :

La formule générale des thiols laisse présager les analogies avec les alcools ($R-OH$) car dans une molécule de thiol, un atome de soufre remplace l'atome d'oxygène de la molécule d'alcool.

II.1.2/Rappels :

L'addition de la molécule d'éthylène sur un dérivé F-alkylé (matière première) nous permet d'obtenir par exemple l'iodure de (2-F-alkyl) éthyle.

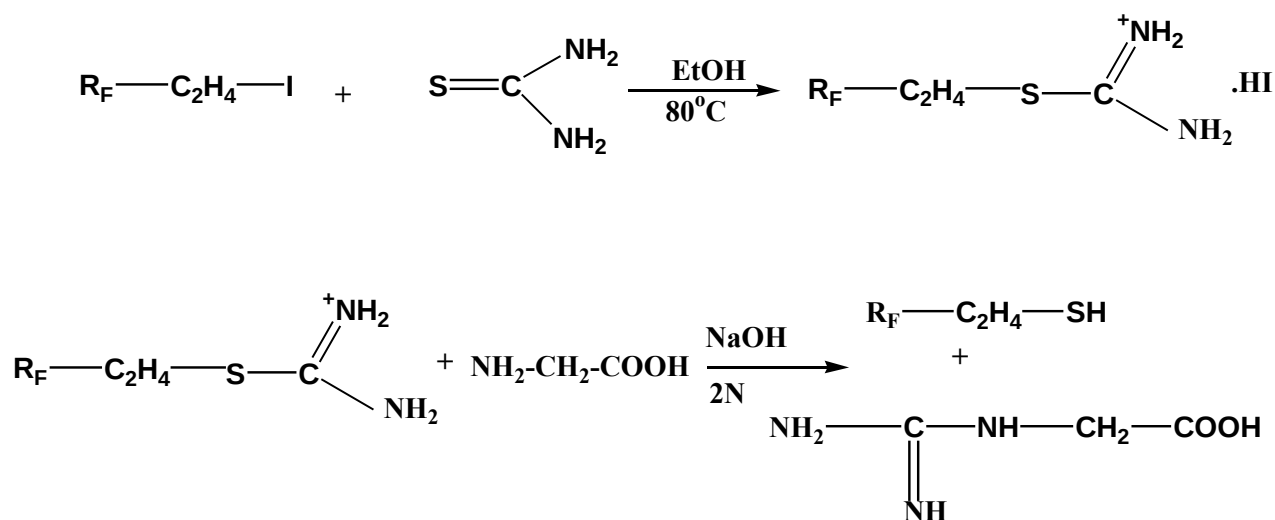
Le schéma de la réaction est le suivant :



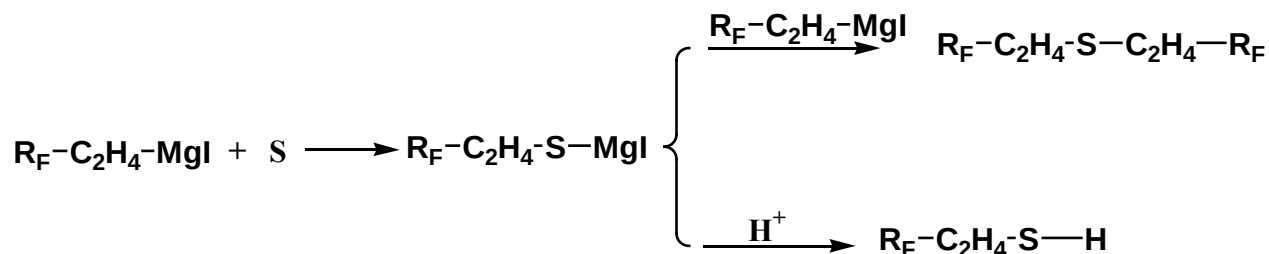
II.1.3/Préparation des thiols fluorés :

Il existe plusieurs voies de préparation des thiols :

- à partir d'une thiourée : cette voie consiste en une addition de l'iodure de(2-F-alkyl)éthyle sur la double liaison de la thiourée, on passe alors par un anion isothiuronium qui peut ensuite, en milieu basique être transformé en thiol .[22]



- à partir des organomagnésiens($R-MgX$) : l'action d'un organomagnésien sur du soufre permet de former une espèce intermédiaire susceptible de réagir à nouveau avec une molécule $R-MgX$ (pour donner un thioéther) ou avec un proton (pour donner un thiol).

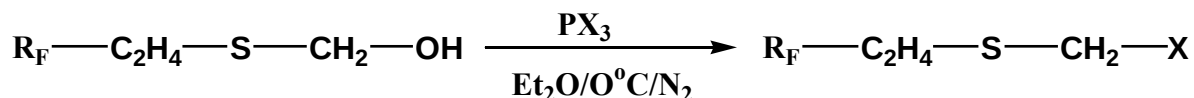


II.1.4/ Réactivité des thiols

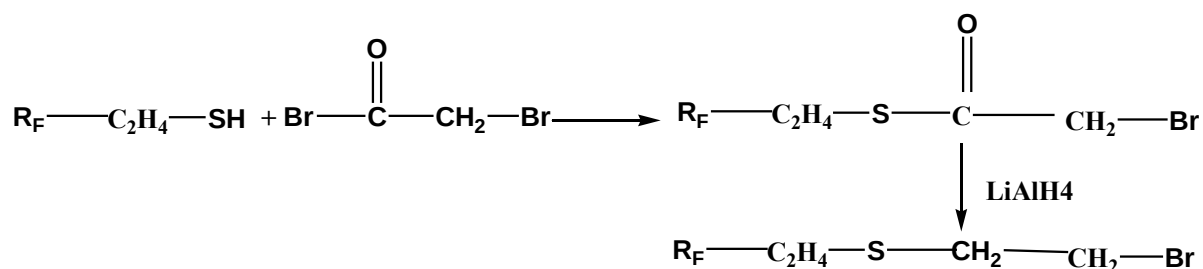
La condensation des thiols $R_F-CH_2-CH_2-SH$ et du formaldéhyde CH_2O en milieu acide [23, 24] donne des alcools.



La réaction de l'alcool formé avec le dérivé halogéné du phosphore donne un dérivé halogéné selon la réaction suivante.



L'action du bromoacétylbromide BrCH_2COBr sur le thiol nous conduit à un intermédiaire cétonique, qui peut être réduit par LiAlH_4 pour donner un dérivé halogéné.



II.2/ Synthèse des amines

A partir $\text{R}_F\text{---C}_2\text{H}_4\text{---S---C}_2\text{H}_4\text{---Br}$ nous pouvons passer aux amines par plusieurs méthodes :

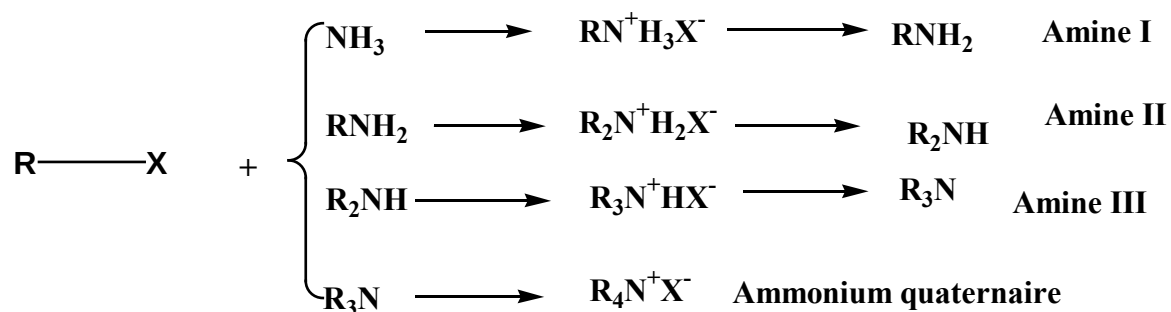
L'étude de la littérature nous a permis de constater que les méthodes de synthèse des amines sont nombreuses et variées [25-28]

II.2.1/ Réaction d'alkylation : il existe plusieurs méthodes d'alkylation parmi lesquelles on peut citer :

- méthode d'HOFFMANN [29]

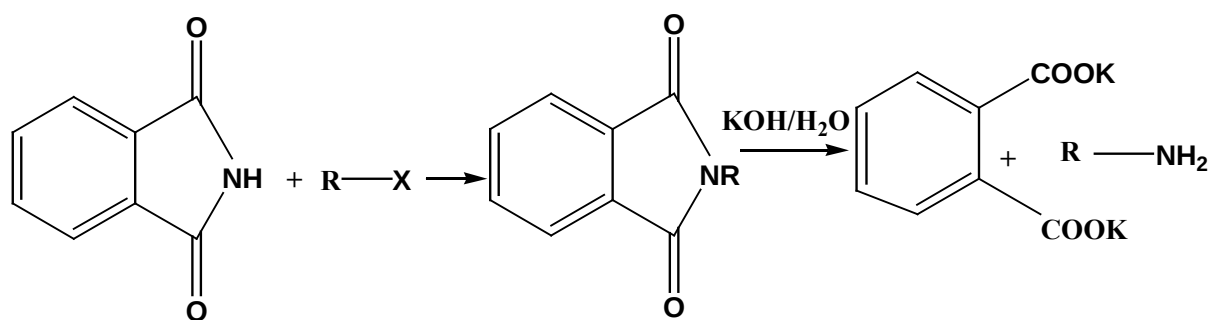
C'est l'action des halogénures sur l'ammoniaque et les amines. L'inconvénient de cette voie est d'obtenir un mélange d'amines, difficiles à séparer.

Chaque amine formée réagit à nouveau avec l'halogène selon les réactions suivantes :

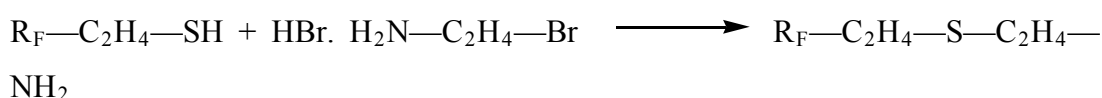


- méthode de GABRIEL [30]

Elle nous permet d'obtenir spécifiquement des amines primaires. La méthode consiste à utiliser les anions phtalimides comme agent nucléophile.



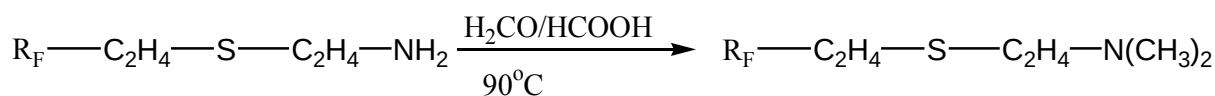
-L'action d'un thiol sur un bromoéthanamine($\text{Br}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2$) en présence d'un catalyseur de phase donne des amines primaires selon la réaction suivante



II.2.2/Synthèse des amines tertiaires F-alkylsulfanyl

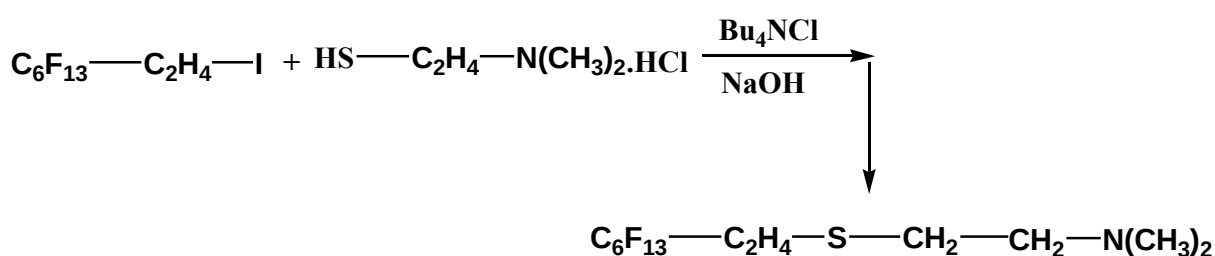
Les amines tertiaires précurseurs des tensioactifs ont été obtenues par les méthodes suivantes :

- Première méthode : de nombreuses amines premières [31] et secondaires ont été méthylées avec le mélange acide formique/ formaldéhyde selon la réaction d'Eschweiler et Clark [32].



- Deuxième méthode : l'action de l'iodure F- alkyle sur un thiol aminé ($\text{HS}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$) en présence du catalyseur de phase nous fournit des amines tertiaires.

Le schéma de la réaction est le suivant :



La deuxième méthode a été utilisée dans ce travail parce qu'elle est moins coûteuse.

Les rendements et les caractéristiques physiques de synthèse sont consignés dans le tableau ci-dessous.

La chaîne R_F	$\text{T}^\circ \text{Eb}$ ($^\circ\text{C}/\text{mmHg}$)	Rendement (%)
C_4F_9	65/10,4	85
C_6F_{13}	88/10,4	86
C_8F_{17}	105/10,2	79

II.2.1/ Identification : l'amine tertiaire fluorée $R_F-C_2H_4-S-C_2H_4-N(CH_3)_2$ est identifiée par les techniques suivantes :

Spectrométrie infrarouge (Cf. spectre page 25): nous notons une absorption vers 2950 cm^{-1} correspondant à la vibration ν_{C-H}

Entre 1350 et 1100 cm^{-1} , ces bandes correspondent aux vibrations ν_{C-F} de la chaîne fluorée.

Une bande d'absorption entre 875 et 830 cm^{-1} correspondant à la vibration ν_{N-C}

RMN 1H (Cf. page 27): la RMN du proton confirme le composé et l'existence de trois signaux.

- Un multiplet d'intégration 4H à 2,6 ppm environ correspond aux méthylènes en position α et β de la chaîne R_F
- Un multiplet d'intégration 4H sort à 2,7 ppm attribué à C_2H_4 entre le soufre et l'azote
- Un singulet d'intégration 6H à 2,2 ppm attribué aux méthyles liés à l'atome d'azote

Tableau récapitulatif sur les résultats de la RMN 1H

Attribution	Intégration	Multiplicité	$\delta(\text{ppm})$
$R_F-C_2H_4$	4H	multiplet	2,6
$S-C_2H_4-N$	4H	multiplet	2,7
$N(CH_3)_2$	6H	singulet	2,2

RMN ^{19}F (Cf. page 26) : Si nous avons une molécule comportant une chaîne fluorée, la numérotation de la chaîne fluorée se fait comme suit : $CF_3-(CF_2)_\omega-(CF_2)_{n\gamma}-(CF_2)_\beta-(CF_2)_\alpha-Z$

Les spectres sont réalisés dans CD_3OD et les déplacements chimiques donnés par rapport à $CFC l_3$ pris comme référence interne. Elle permet de confirmer la présence de la chaîne fluorée et les signaux suivants :

- Un signal à -82,09 ppm d'intégration 3F correspondant à CF_3
- Un signal centré à -114,88 ppm attribué à $(CF_2)_\alpha$ d'intégration 2F
- A -122,36 ppm nous observons la résonance $(CF_2)_\beta$ d'intégration 2F
- Un signal à -123,81 ppm d'intégration 4F est attribué à celui de $(CF_2)_{2\gamma}$
- A -126,52 ppm sort le signal de $(CF_2)_\omega$ d'intégration 2F

Tableau récapitulatif des résultats

Attribution	Intégration	Déplacements (ppm)
CF_3	3F	-82,09
$(CF_2)_\alpha$	2F	-114,88

$(\text{CF}_2)_\beta$	2F	-122,36
$(\text{CF}_2)_{2\gamma}$	4F	-123,81
$(\text{CF}_2)_\omega$	2F	-126,52

CHAPITRE 1I
SYNTHESE ET IDENTIFICATION
DES COMPOSES TENSIOACTIFS