

SOMMAIRE

INTRODUCTION 4

Propriétés et utilisations des tensioactifs.

I. Propriétés.....	5
I.1. Comparaison des propriétés des tensioactifs fluorés et hydrocarbonés.....	5
I.2. Les effets physiques.....	5
II. Utilisation.....	6

CHAPITRE I : Synthèse et identification des composés :7

I.1. Synthèse des composés précurseurs de Tensioactifs	8
I.1.1 Synthèse du 4-hydroxy-3,5-bis (hydroxyméthyl) benzoate de méthyle.....	8
I.1.2. Synthèse du 2-hydroxy-5-méthylisophthalaldéhyde	8
I.1.3. Synthèse du 2,6-bis {(E)-[2-N, N-(diméthylamino) éthylamino] méthyl}-4-méthylphénol	9
I.1.4. Synthèse du 4-chloro-2,6-bis {(E)-[2-N, N-(diméthylamino) éthylimino] méthyl} phénol	10
I.2. Identification et analyse	11
I.2.1. Identification du 4-hydroxy-3,5-bis (hydroxyméthyl) benzoate de méthyle.....	11
I.2.2. Identification du 2-hydroxy-5-méthylisophthalaldéhyde	13
I.2.3. Identification du 2,6-bis {(E)-[2-N, N-(diméthylamino) éthylamino] méthyl}-4-méthylphénol.....	14
I.2.4. Identification du 4-chloro-2,6-bis {(E)-2[-N, N-(diméthylamino) éthylimino] méthyl} phénol	15

CHAPITRE II : Partie expérimentale :17

II.1. Synthèse du 4-hydroxy-3,5-bis (hydroxy méthyle) benzoate de méthyle.....	18
II.2. Synthèse du 2-hydroxy-5-méthylisophthalaldéhyde	18
II.3. Synthèse du 2,6-bis {(E)-[2-N, N-(diméthylamino) éthylamino] méthyl}-4-méthylphénol	19
II.4. Synthèse du 4-chloro-2,6-bis {(E)-2[-N, N-(diméthylamino) éthylimino] méthyl} Phénol.....	19

Conclusion..... 20

Bibliographie..... 21

INTRODUCTION

Propriétés et utilisations des tensioactifs.

I. Propriétés:

Les tensioactifs sont des molécules aux propriétés spécifiques (détergente, mouillante, solubilisante,...). Celles-ci sont dues, à leur structure amphiphile qui leur confère une affinité particulière pour les interfaces de type air/eau et eau/huile; cette structure leur donne aussi la capacité d'abaisser l'énergie libre de ces interfaces. Ce phénomène est à la base de la stabilisation de systèmes dispersés [1].

I.1. Comparaison des propriétés des tensioactifs fluorés et hydrocarbonés :

Les propriétés des tensioactifs fluorés surpassent de loin dans de nombreux domaines celles de leurs homologues hydrocarbonés.

L'introduction du fluor dans une structure amphiphile permet d'améliorer les propriétés aux interfaces.

Dans le cadre de fluorosurfactant cela se traduit par une diminution significative de la tension superficielle et des concentrations micellaires critiques. Parmi les tensioactifs fluorés, ceux dimériques (gémini et bolaphiles) sont en général encore plus performants du fait de leur concentration micellaire critique (CMC) plus basse et une viscoélasticité plus élevée [2].

Les tensioactifs fluorés donnent des valeurs de tension superficielle γ_s comprises entre 15,7 et 24 mN/m, alors que ceux hydrocarbonés fournissent des valeurs variant entre 29,8 et 43,1 mN/m [3].

L'eau et les corps gras sont non miscibles en toute proportion et pour améliorer leur compatibilité sous forme de micro dispersions il est nécessaire d'utiliser un tensioactif [4].

I.2. Les effets physiques :

La co-existence de deux entités d'affinités opposées dans la structure induit deux effets physiques :

- un abaissement de la tension inter faciale γ_i eau/huile qui se traduit concrètement par un pouvoir mouillant qui favorise l'étalement du liquide sur une surface.
- l'augmentation de la solubilité de certaines matières organiques pratiquement insolubles dans l'eau. Ce phénomène appelé solubilisation est dû à l'incorporation de ces matières organiques dans les micelles de tensioactifs.

La formation de ces micelles n'intervient qu'à partir d'une certaine concentration en tensioactifs : elle est appelée concentration micellaire critique (CMC).

Dans l'eau les micelles sont dites directes lorsque l'ensemble des molécules tensioactives se

constitue avec les têtes polaires hydrophiles orientées vers l'extérieur et au contact de l'eau les chaînes hydrocarbonées sont 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 de têtes polaires hydrophiles dirigées vers le cœur hydrophile de la micelle et les chaînes hydrocarbonées du tensioactif dans le corps gras.

Les tensioactifs améliorent de manière générale l'ensemble des caractéristiques de mouillage, de microémulsification, d'émulsification [5].

II. Utilisation :

Les domaines d'applications des tensioactifs sont multiples. Ils jouent le rôle soit de matière première de base pour la formulation de produits détergents, cosmétiques et autres soit de produits auxiliaires dans les procédés de fabrication, de l'industrie du textile, des métaux, du cuir, du pétrole, de la peinture...

Les tensioactifs sont utilisés:

- dans la formulation des détergents où ils représentent en moyenne 20% de la composition.
- dans le domaine de la cosmétique pour générer des émulsions, leur pouvoir adoucissant est également sollicité.
- dans les industries des additifs alimentaires.
- dans le traitement du cuir qui nécessite l'utilisation des propriétés mouillantes et détergentes notamment lors de la préparation des peaux au tannage pour mouiller le cuir.
- pour le nettoyage et le dégraissage des matériaux souillés dans les industries microtechniques.
- dans les opérations de synthèse réalisées par polymérisation en émulsion [6].
- dans les mousses extinctrices qui sont utilisées dans la lutte contre les feux de solvant.

Les tensioactifs sont également utilisés comme substituts artificiels du sang [7].

Notre objectif dans ce travail consiste à transformer les molécules suivantes :

*** 5-chloro-2-hydroxyisophthalaldéhyde**

*** 3,5-bis (formyl)-4-hydroxybenzoate de méthyle**

*** 2-hydroxy-5-méthyl isophthalaldéhyde**

Sous l'action du N, N-diméthyléthane-1,2-diamine en molécules précurseurs de tensioactifs cationiques.

Les amines tertiaires réagissent mieux lorsque le doublet d'électron sur l'azote est disponible et accessible, c'est-à-dire qu'il n'est ni masqué par des substituants trop volumineux, ni conjugués [8].

Les molécules seront identifiées par la spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire du proton (RMN ¹H).

CHAPITRE I

Synthèse et identification des

composés

CHAPITRE I: Synthèse et identification des composés .

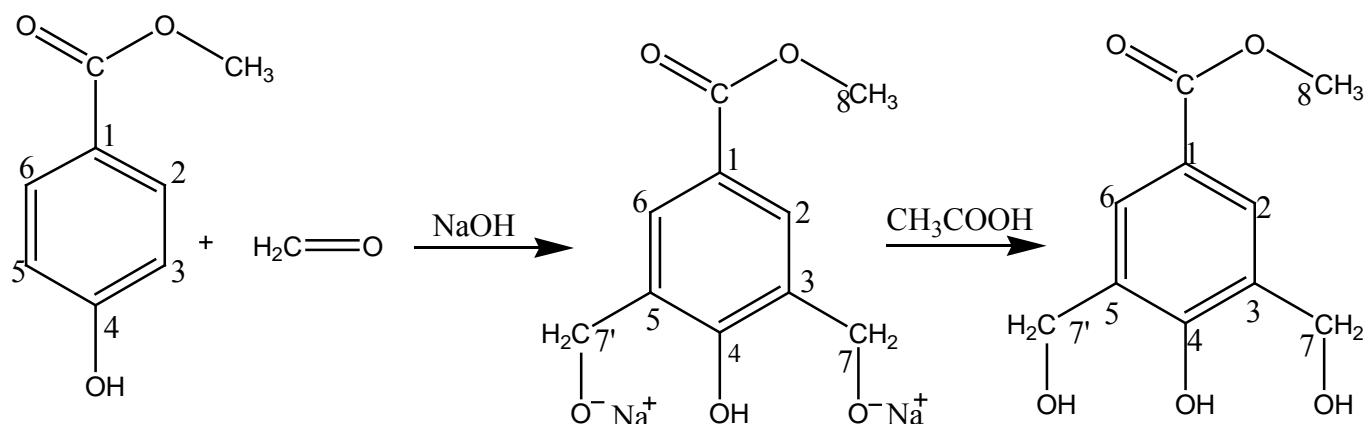
I.1. Synthèse des composés précurseurs de Tensioactifs :

I.1.1. Synthèse du 4-hydroxy-3,5-bis (hydroxyméthyl) benzoate de méthyle :

Le méthanal ou formaldéhyde possède, la plupart les propriétés chimiques des aldéhydes.

Il est remarquablement électrophile et peut réagir par substitution électrophile avec les composés aromatiques. [9]

Schéma réactionnel :



I.1.2. Synthèse du 2-hydroxy-5-méthyl isophthalaldéhyde :

Les alcools primaires peuvent être oxydés en aldéhydes et en acides carboxyliques.

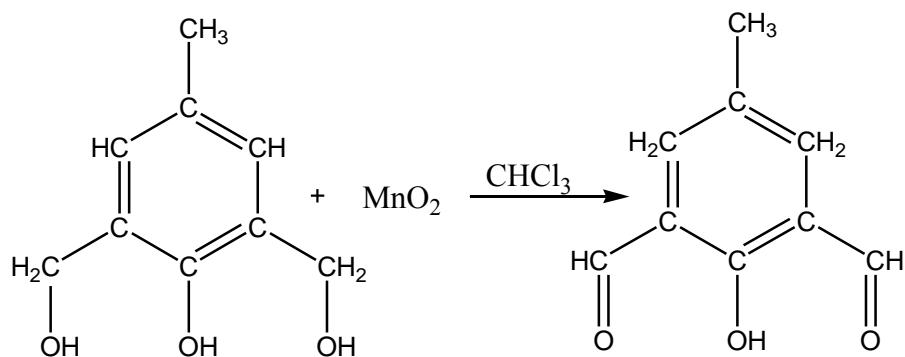
En solution aqueuse, l'oxydation des aldéhydes en acides carboxyliques requiert habituellement des oxydants moins puissants que ceux nécessaires à l'oxydation des alcools primaires en aldéhydes.

Il est donc difficile d'arrêter l'oxydation à l'étape de l'aldéhyde. Ainsi pour la majorité des préparations en laboratoire, on doit compter sur des oxydants spéciaux pour préparer des aldéhydes à partir des alcools primaires.

- par exemple le chlorochromate de pyridinium. (PCC) [10]

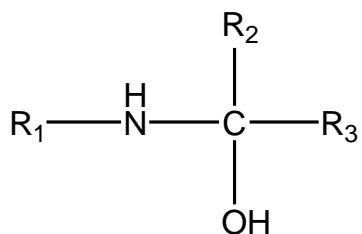
- le MnO_2 qui a été utilisé dans ce travail. [11]

Schéma réactionnel :



I.1.3. Synthèse du 2,6-bis {(E)-[2-N, N-(diméthylamino) éthylamino] méthyl}-4-méthylphénol :

Comme l'ammoniac, les amines primaires et secondaires, en raison de leur caractère nucléophile, peuvent s'additionner sur la double liaison $\text{C}=\text{O}$ des aldéhydes et des cétones, pour donner un aminoalcool.



Si l'amine est primaire, ce qui assure la présence d'un atome d'hydrogène sur l'atome d'azote dans l'aminoalcool, ce dernier se déhydrate spontanément et il se forme une imine, que l'on appelle aussi « base de Schiff » [12].

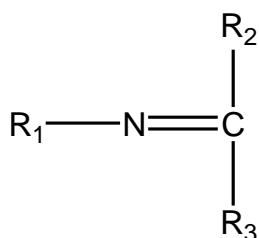
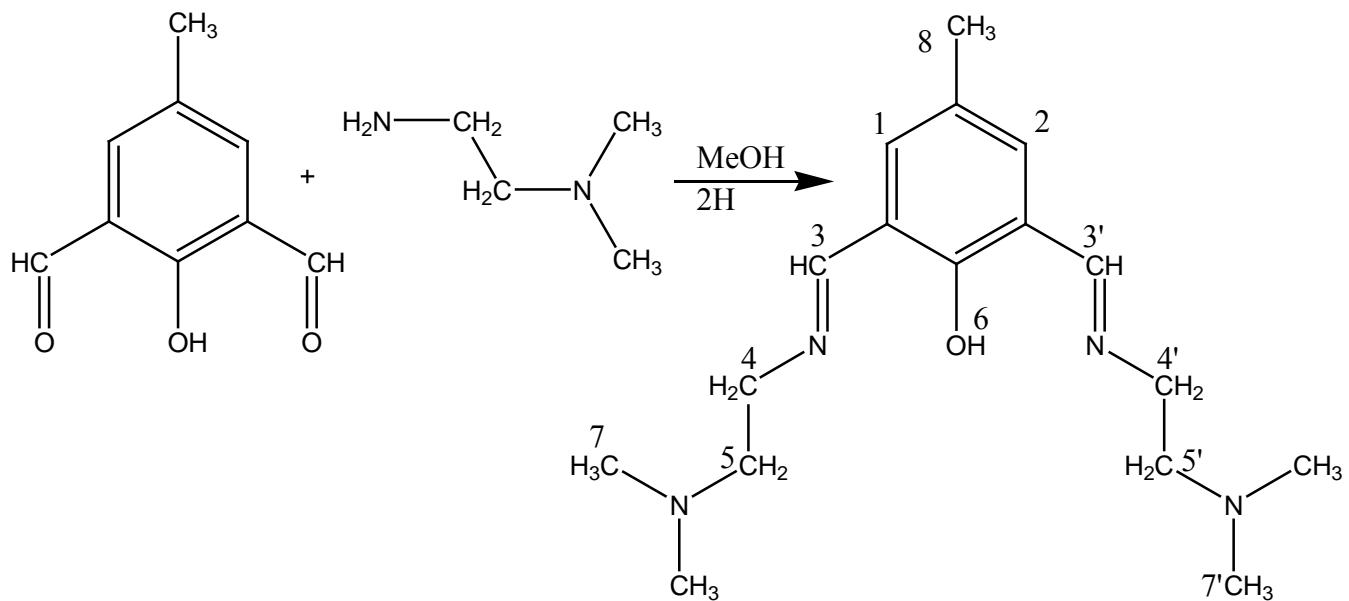
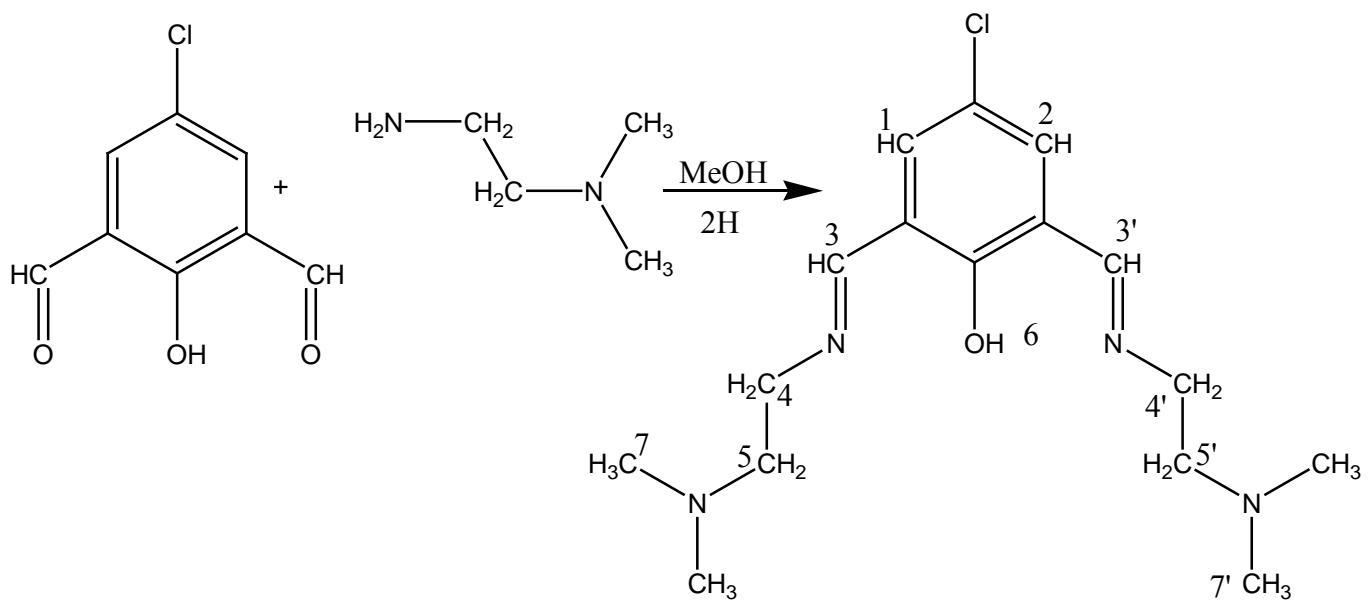


Schéma réactionnel :



I.1.4. Synthèse du 4-chloro-2,6-bis {(E)- [2-N, N-(diméthylamino) éthylimino] méthyl} phénol :

Schéma réactionnel :



I.2. Identification et Analyse :

I.2.1. Identification du 4-hydroxy-3,5-bis (hydroxyméthyl) benzoate de méthyle :

Spectre RMN ^1H :

Le spectre RMN du composé est représenté sur la **Figure 1**.

Le spectre est réalisé dans le méthanol et les déplacements chimiques sont donnés en utilisant le TMS comme référence interne.

On distingue quatre signaux :

- un singulet qui apparaît à 3,9 ppm et est attribué au groupe méthyle.
- un singulet qui apparaît à 4,6 ppm et est attribué $-\text{CH}_2\text{-OH}$.
- un singulet qui apparaît à 7,7 ppm et est attribué aux atomes d'hydrogène du noyau aromatique.
- un singulet qui apparaît à 8 ppm et est attribué à l'atome d'hydrogène phénolique.

Tableau sur les résultats

δ (ppm)	Nombre de protons	Multiplicité	Attribution
3,9	(3H)	Singulet	$-\text{CH}_3$
4,6	(6H)	Singulet	$-\text{CH}_2\text{-OH}$
7,7	(2H)	Singulet	Ar-H
8	(1H)	Singulet	H phénolique

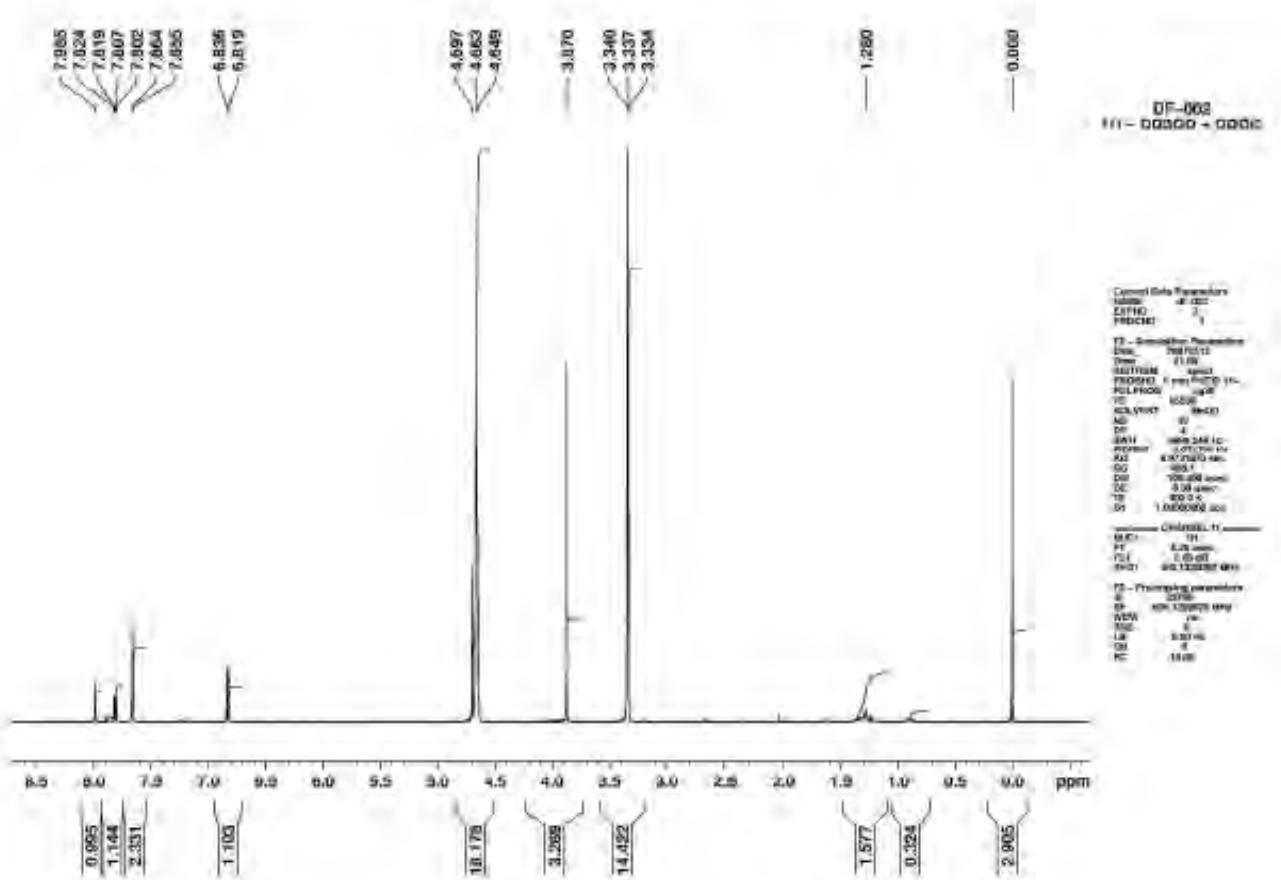


Figure 1

I.2.2. Identification du 2-hydroxy-5-méthyl isophthalaldéhyde :

Spectre RMN ^1H :

Le spectre RMN du composé est représenté sur la **Figure 2**.

Le spectre est réalisé dans l'eau deutérée et les déplacements chimiques sont donnés en utilisant le TMS comme référence interne.

On distingue trois signaux. :

- un singulet qui apparaît à 2,2 ppm et est attribué au groupe méthyle du noyau aromatique.
- un singulet qui apparaît à 7,7 ppm et est attribué aux atomes d'hydrogène du noyau aromatique.
- un singulet qui apparaît à 9,9 ppm et est attribué aux $-\text{CH}=\text{O}$.

Tableau sur les résultats

δ (ppm)	Nombre de protons	Multiplicité	Attribution
2,2	(3 H)	Singulet	Ar-CH ₃
7,7	(2 H)	Singulet	Ar-H
9,9	(2 H)	Singulet	-CH=O

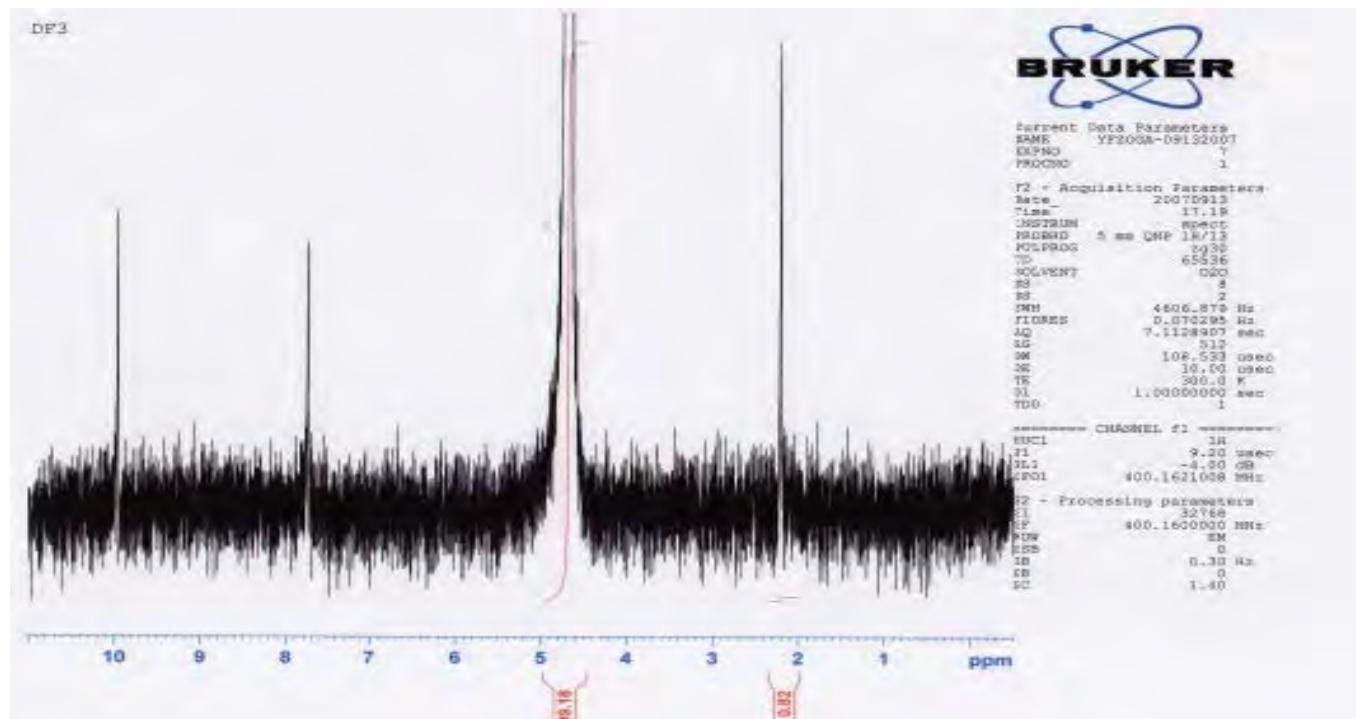


Figure 2 :

I.2.3. Identification du 2,6-bis {(E)-[2-N, N-(diméthylamino) éthylamino] méthyl phénol} :

Spectre RMN ^1H :

Le spectre RMN du composé est représenté sur la **Figure 3**.

Le spectre est réalisé dans le chloroforme CD_3 et les déplacements chimiques donnés par rapport au TMS pris comme référence interne, confirme la structure du composé.

On distingue sept signaux. :

- un singulet qui apparaît à 1,2 ppm et est attribué à l'atome d'hydrogène phénolique.
- un singulet qui apparaît à 1,6 ppm et est attribué au groupe méthyle phénylique.
- un triplet qui apparaît à 1,8 ppm et est attribué aux $-\text{CH}_2\text{-N}$.
- un singulet qui apparaît à 2,2 ppm et est attribué aux groupes méthyles liés aux atomes d'azote.
- un triplet qui apparaît à 3,6 ppm et est attribué aux $=\text{N-CH}_2\text{-}$.
- un singulet qui apparaît à 7,6 ppm et est attribué aux atomes d'hydrogène du noyau benzénique.
- un singulet qui apparaît à 8,5 ppm et est attribué aux $-\text{CH=N}$.

Tableau sur les résultats

δ (ppm)	Nombre de protons	Multiplicité	Attribution
1,2	(1H)	Singulet	Ar-OH
1,6	(3 H)	Singulet	$-\text{CH}_3$
2,2	(12 H)	Singulet	$\text{CH}_3\text{-N-CH}_3$
2,3	(2H)	Triplet	$-\text{CH}_2\text{-N}$
3,6	(2 H)	Triplet	$=\text{N-CH}_2\text{-}$
7,6	(2 H)	Singulet	Ar-H
8,5	(2 H)	Singulet	$-\text{CH=N}$

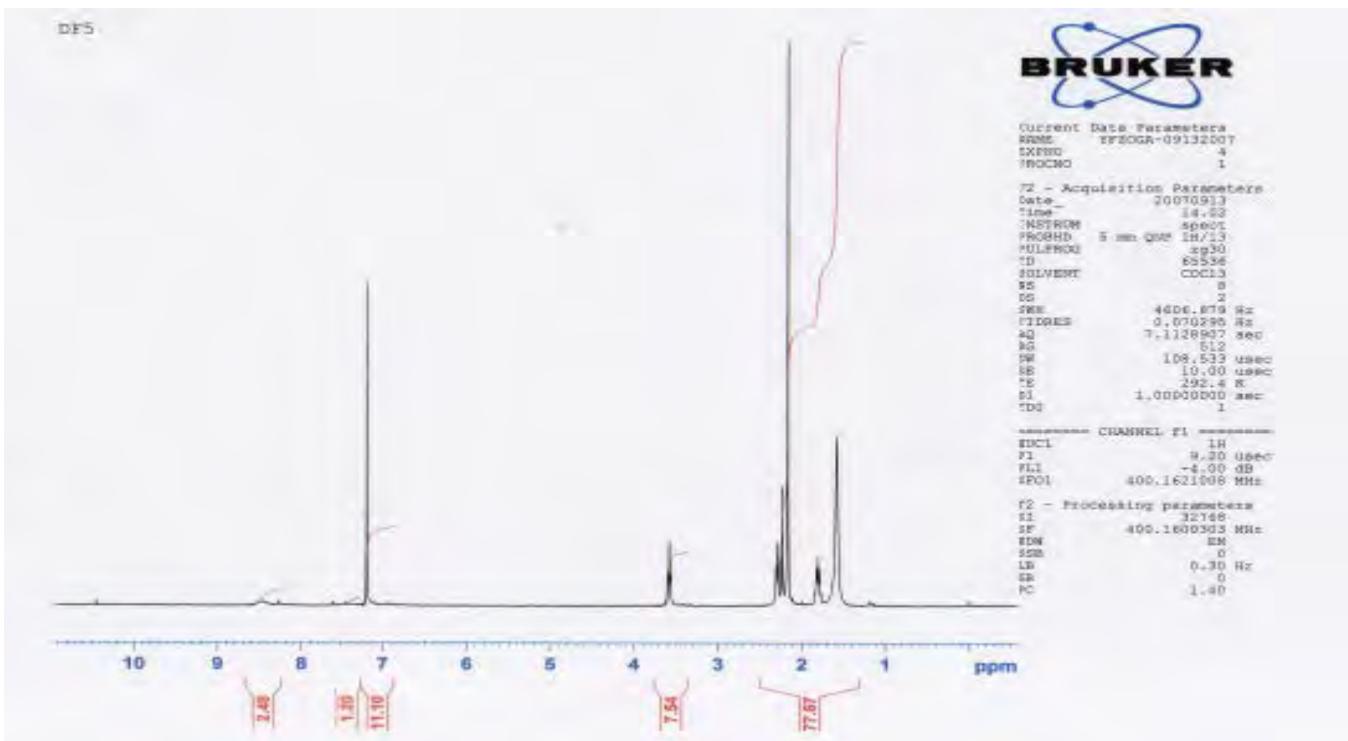


Figure 3 :

I.2.4. Identification du 4-chloro-2,6-bis {(E)- [2-N,N-(diméthylamino) éthylimino] méthyl} phénol :

Spectre RMN ^1H :

Le spectre RMN du composé est représenté sur la **Figure 4**.

Le spectre est réalisé dans le chloroforme CD_3 et les déplacements chimiques donnés par rapport au TMS pris comme référence interne, confirme la structure du composé.

On distingue six signaux. :

- un singulet qui apparaît à 1,7 ppm et est attribué à l'atome d'hydrogène phénolique.
- un triplet qui apparaît à 1,8 ppm et est attribué aux $-\text{CH}_2\text{-N}$.
- un singulet qui apparaît à 2,2 ppm et est attribué aux groupes méthyles liés aux atomes d'azote.
- un triplet qui apparaît à 3,6 ppm et est attribué aux $=\text{N-CH}_2\text{-}$.
- un singulet qui apparaît à 7,8 ppm et est attribué aux atomes d'hydrogène du noyau aromatique.
- un singulet qui apparaît à 8,5 ppm et est attribué aux $-\text{CH=N}$.

Tableau sur les résultats-

δ (ppm)	Nombre de protons	Multiplicité	Attribution
1,2	(1H)	Singulet	Ar-OH
2,2	(12H)	Singulet	CH ₃ -N-CH ₃
2,3	(2H)	Triplet	-CH ₂ -N
3,6	(2H)	Triplet	=N-CH ₂ -
7,8	(2H)	Singulet	Ar-H
8,5	(2H)	Singulet	-CH=N

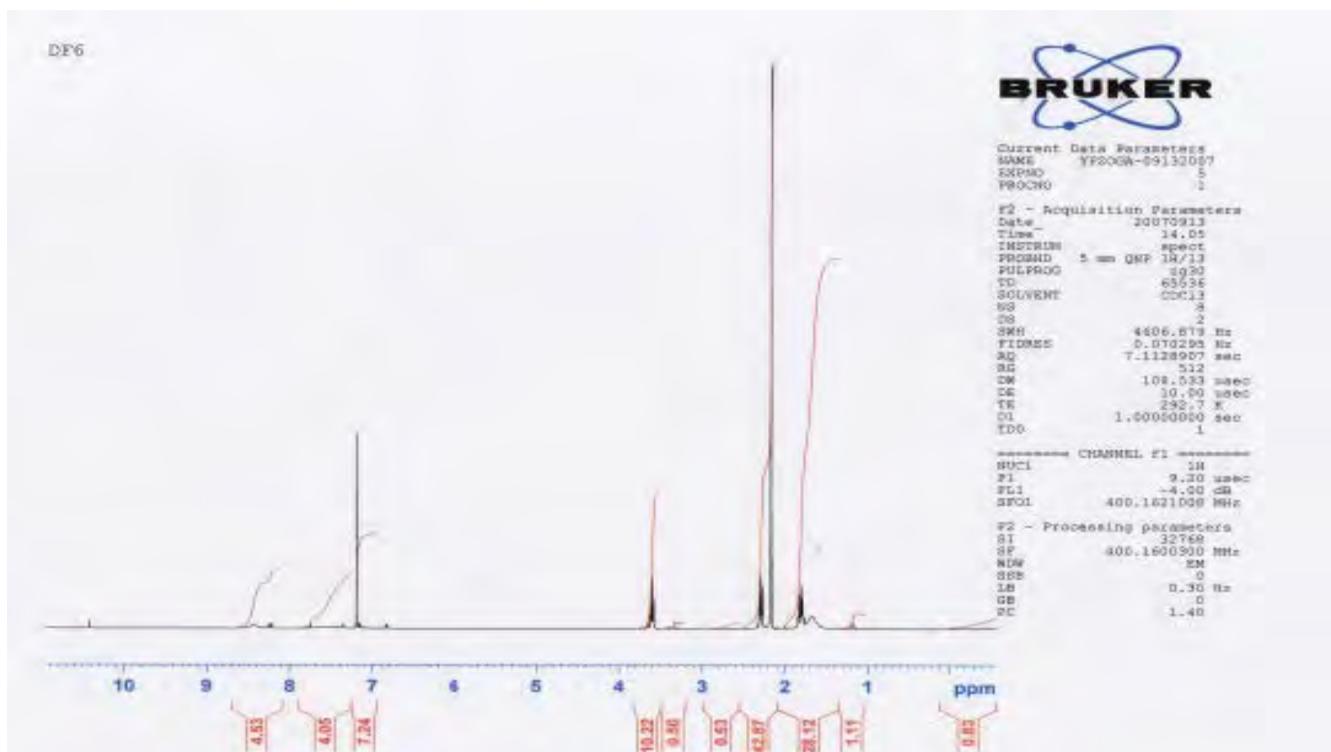


Figure 5 :

CHAPITRE II

Partie expérimentale

CHAPITRE II : Partie expérimentale :

II.1. Synthèse du 4-hydroxy-3,5-bis (hydroxy méthyle) benzoate de méthyle :

Mode opératoire

Dans un ballon équipé d'un agitateur magnétique, on dissout 1 g de 4-hydroxybenzoate de méthyle dans 25 ml de la solution de soude ainsi préparée, le mélange réactionnel est porté au chauffage à reflux à une température de 90°C. Le formaldéhyde par l'intermédiaire d'une ampoule à brome est ajouté goutte à goutte dans le ballon.

La réaction est suivie par chromatographie sur couche mince (CCM); 96 h a près avoir constaté une évolution de la réaction, on retire le ballon et on le met dans un bain d'eau glacée pendant 30 min puis on acidifie la solution avec de l'acide acétique glacial. Le solvant est chassé à l'évaporateur rotatif, le produit obtenu est purifié sur gel de silice 60 avec comme éluant 70% d'hexane et 30% d'acétate d'éthyle.

$$m_{ex} = 0,6416 \text{ g}$$

$$R = 46\%$$

$$PF = 180^\circ\text{C}$$

II.2. Synthèse du 2-hydroxy-5-méthyl isophtalaldéhyde :

Mode opératoire

Dans un ballon muni d'un agitateur magnétique on introduit, 0,1500 g soit 0,8928 mmol de 4-chloro-2,6-bis (hydroxyméthyl) phénol préalablement dissous dans 20ml de chloroforme, 8 g de MnO₂ en excès.

La réaction est suivie par la chromatographie sur couche mince (C.C.M) ; 72 h a près avoir constaté une évolution de la réaction on filtre la solution sur gel de cérite 503. Le solvant est chassé à l'évaporateur rotatif le produit obtenu est un solide de couleur jaune claire.

$$m_{ex} = 0,0875 \text{ g}$$

$$R = 59,73\%$$

II.3. Synthèse du 2,6-bis {(E)-[2-N, N-(diméthylamino) éthylamino] méthyl phénol :

Mode opératoire

Dans un ballon équipé d'un réfrigérant et d'un agitateur magnétique on introduit, 0,0200 g soit 0,1249 mmol de 2-hydroxy-5-méthyl isophtalaldéhyde, 0,0220 g soit 0,2498 mmol de N, N-diméthyl éthane-1,2-diamine.

La réaction est contrôlée par chromatographie sur couche mince (CCM). 3h a près avoir constaté une évolution de la réaction on l'arrête et on chasse le solvant à l'évaporateur rotatif :
On obtient une pâte orange.

$$m_{ex} = 0,120 \text{ g}$$

$$R = 60\%$$

II.4. Synthèse du 4-chloro-2,6-bis {(E)- [2-N, N-(diméthylamino) éthylimino] méthyl} phénol :

Mode opératoire

Dans un ballon équipé d'un réfrigérant et d'un agitateur magnétique on introduit 0,0500 g soit 0,2709 mmol de 5-chloro-2-hydroxyisophthalaldehyde, 0,04776 g soit 0,5418 mmol de N, N-diméthyléthane-1,2-diamine.

La réaction est contrôlée par une chromatographie sur couche mince (CCM) 3h après avoir constaté une évolution de la réaction on l'arrête et on chasse le solvant à l'évaporateur rotatif :
on obtient une pâte orange.

$$m_{ex} = 0,0271 \text{ g}$$

$$R = 54,2\%$$

Conclusion

Nous nous sommes intéressés d'abord dans ce travail aux propriétés des tensioactifs et à leur utilisation dans plusieurs domaines ensuite à la synthèse de molécules précurseurs de tensioactifs :

- le 2,6-bis {(E)-[2-N,N-(diméthylamino) éthylamino] méthyl}-4-méthylphénol.
- le 4-chloro-2,6-bis {(E)-[2-N,N-(diméthylamino) éthylamino] méthyl}-4-phénol.

Le doublet d'électrons sur l'azote est disponible et accessible, c'est-à-dire qu'il n'est pas masqué par des substituants trop volumineux

Ces molécules peuvent réagir avec des halogénures d'alkyle (R-X) pour donner des tensioactifs cationiques qui sont susceptibles d'abaisser considérablement la tension superficielle à des concentrations très faibles. Ce travail nous permettra de mesurer les tensions inter faciales γ_i et superficielles γ_s .

Par ailleurs ce travail présente de nombreuses ouvertures. Dans un travail ultérieur nous envisageons la complexation de métaux lourds en milieux aqueux par ces molécules.

Bibliographie

- [1] : <http://fr.wikipedia.org/wiki/Tensioactif> # propri. C3.A9t.C3.A9S-des-tensioactifs.
- [2] : M. Oumar, DEA es sciences physiques, chimie moléculaire, UCAD, 2005.
- [3] : A. Diouf, DEA es sciences physiques, de Chimie et Biochimie des produits naturelles, UCAD, 2000.
- [4] : M. Oumar, DEA es sciences physiques, chimie moléculaire, UCAD, 2005.
- [5] : S. Host, M. Rocher, Tensioactifs et oléagineux, Ed ADEM, Novembre 2001.
- [6] : S. Y. Dieng, Thèse de doctorat es sciences physiques, Nice-Sophia Antipolis, (1995).
- [7] : J. Tardy, E. Deshaye, les fluocarbures et leurs applications, DSM, Avril 2000.
- [8] : F. A. Guennouni, thèse de doctorat es sciences physiques, Nice-Sophia Antipolis, (1992), p 121.
- [9]: <http://fr.wikipedia.org/wiki/Ald%C3%A9hyde>.
- [10]: G. Solomon, et C. Fryhle, (2000), chimie organique cours, traduction de la 7éme édition de Organic Chemistry, p.479
- [11] : P. M. Haba, thèse de doctorat de 3éme cycle, chimie moléculaire, UCAD, 2005.
- [12] : P. Arnaud, cours de chimie organique, 16éme Ed, Dunod, paris, 1997, chap.XVII part.2.