

N° d'ordre : 05/2011-D/CH

RÉPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI
BOUMEDIENE (U.S.T.H.B)

FACULTÉ DE CHIMIE



THESE

Présentée pour l'obtention du grade de DOCTORAT

En : CHIMIE

Spécialité : Chimie Organique Appliquée

Par : M^{me} MOUSLI RADIA

Sujet :

**SYNTHESE DE TENSIOACTIFS DE TYPE
ALCANESULFONAMIDES ET DETERMINATION
DE LEURS PROPRIETES PHYSICO-CHIMIOUES**

Soutenue publiquement le 1 /12 /2011, devant le jury composé de :

M ^r B. MEKLATI	Professeur, USTH	Président
M ^{me} A. TAZEROUTI	Professeur, USTHB	Directeur de Thèse
M ^r N. AOUF	Professeur, UBMA	Examineur
M ^r O. BAALIOUAMER	Professeur, USTHB	Examineur
M ^r S. E CHITOUR	Professeur, l'ENP	Examineur
M ^r A.GHERBI	Professeur, UMBB	Examineur

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie organique appliquée de l'USTHB, sous la direction de M^{me} le Professeur A. TAZEROUTI. Qu'il me soit permis de la remercier très sincèrement pour m'avoir accueillie dans son laboratoire. Et Je tiens à lui exprimer ma plus haute estime pour m'avoir suivie et guidée mon travail, avec une disponibilité sans réserve. Qu'elle soit assurée de ma profonde gratitude pour la bienveillance avec laquelle elle m'a accueillie, pour son aide précieuse et judicieuse et l'expérience de recherche scientifique dont elle m'a fait bénéficier.

J'exprime ma profonde gratitude à monsieur le Professeur B. MÉKLATI pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

J'adresse mes plus vifs remerciements, à Monsieur S. E. CHITOUR, professeur à l'ENP, Monsieur O. BAALIOUAMER, professeur à l'USTHB, Monsieur N. AOUF professeur à l'université Badji Mokhtar de Annaba et Monsieur A. GHERBI professeur à l'université de Boumerdès, pour avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie de ce jury.

Tous mes remerciements vont également au CRAPC qui m'a donné l'opportunité de réaliser ce travail.

Je ne saurais oublier de remercier Monsieur Le Professeur A. Y. BADJAH, Monsieur Le Professeur N. AOUF et Monsieur Le Professeur R. HAMACHINE pour les analyses (R.M.N et LC-MS) qui m'ont permis de concrétiser ce travail.

Je remercie A. ASSLAH, I. BOUMESBAH qui ont toujours fait preuve de bonne volonté pour me prodiguer leur aide.

Mes remerciements vont également à tous les membres de l'équipe : Mme Z. HACHAICHI, M. IDOUHAR, L. FEKARCHA, H. DAOUDI, A. FERADJ, N. BRIKA, H. AZIRA pour leur aide et leur soutien. Sans oublier mes amies D. GUERNICHE, M. AOUN et S. DAIKHI qui m'ont aidée tout le long de ce travail.

Enfin, j'exprime mes remerciements à ma mère, mon père, mon mari, à toute ma famille pour l'aide, les encouragements et le soutien qu'ils m'ont apporté.

A vous tous, je dis mille merc

DEDICACES

*Je dédie ce travail À ma très chère mère et mon très cher
père, qui m'ont tant aidée et soutenue tout le long de mon
éducation et de ma formation.*

Que le bon Dieu leur prête une longue vie.

À mon mari et mes enfants Tayeb et Nihel

À la mémoire de mes beaux parents Tayeb et kaletoum.

À ma grand-mère.

À ma sœur et mes frères

Sarah,

Azzedine,

Sofiane et sa famille.

À ma belle famille.

À mes très chères amies.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I: LES ALCANESULFONAMIDES.....	4
I-Qu'est qu'un tensioactif ?.....	4
II- Les propriétés des composés tensioactifs.....	5
a-Mouillage.....	5
b-Pouvoir émulsifiant.....	6
c-Pouvoir dispersant.....	7
d-Le moussage	7
e-La détergence.....	8
III- Différentes classes des composés tensioactifs.....	9
a-Les anioniques.....	9
b-Les cationiques	9
c-Les amphotères	10
d-Les non-ioniques	10
IV- Le marché des tensioactifs	11
V-Biodégradabilité des agents de surface.....	13
VI-Méthodes de synthèse des alcanesulfonamides.....	14
VI-1 Alcanesulfonamides à courte chaîne.....	14
VI-2 Alcanesulfonamides à chaîne grasse.....	16
VII- Importance des chlorures d'alcanesulfonyle.....	18
VII-1 Méthodes d'obtention des chlorures d'alcanesulfonyle secondaires.....	19
VII-1-1 Chlorosulfonation par $\text{SO}_2/\text{Cl}_2/h\nu$	19
VII-1-2- Chlorosulfonation par le chlorure de sulfuryle.....	21
VII-2- Optimisation de la photochlorosulfonation.....	22
VII-3- Techniques de séparation des chlorures d'alcanesulfonyle.....	23
VIII- Les tensioactifs à base d'acides aminés	24
VIII-1-Introduction	24
VIII-2- Obtention des tensioactifs à base d'acides aminés.....	25
VIII-3 Les acides N^α -acylaminés.....	26
VIII-4 L'alcanesulfonamido acétate de sodium	26
IX- Le N-éthanol alcanesulfonamide	27
X- Le N-alkyl alcanesulfonamido éthanol	28
Conclusion	29
Bibliographie	29

CHAPITRE II: SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES SELS D'ACIDES ALCANESULFONAMIDO ACÉTATES DE SODIUM

A-SYNTHESE DES CHLORURES D'ALCANESULFONYLE PRIMAIRES ET SECONDAIRES.....	33
I- Synthèse des chlorures d'alcane-1-sulfonyle.....	33
II- Analyses des chlorures d'alcanesulfonyle primaires.....	34
II-1 Analyse par Infra-Rouge	35
II-2 Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS/EI)	35
a-Analyse du chlorure de dodécanesulfonyle primaire	35
b-Analyse par GC-MS des chlorures de tétradécane, hexadécane et octadécanesulfonyles primaires	37
b-1- Synthèse des N-éthanol alcanesulfonamides primaires.....	37
b-2-Analyse du N-éthanol tétradécane, hexadécane, octadécanesulfonamide primaire par GC-MS/EI.....	37
II-3 Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire du proton.....	40
II-4 Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire du carbone 13.....	41
II-5 Analyse élémentaire.....	42
III- Synthèse des chlorures d'alcanesulfonyle secondaires	42
III-1 Description du montage expérimental de chlorosulfonation.....	43
III-2 Mode opératoire	43
III-3 Analyse du mélange réactionnel par chromatographie en phase gazeuse (C.P.G)	44
III-4 Analyse des isomères de position du chlorure d'alcanesulfonyle par GC-MS/EI	44
III-4-1 Analyse des isomères de position du chlorure dodécanesulfonyle par GC-MS/EI	44
III-4-2 Synthèse des N-éthanol alcanesulfonamides secondaires	46
III-4-2-1 Analyse des isomères de position du chlorure d'alcanesulfonamides par GC-MS/EI.....	46

a-Analyses du N-éthanol tétradécane, hexadécane et octadécanesulfonamides	46
III-5 Séparation des chlorures d'alcanesulfonyle secondaires du mélange réactionnel.....	50
B- SYNTHÈSE DES SELS D'ACIDE ALCANESULFONAMIDO ACÉTATES DE SODIUM PRIMAIRE ET SECONDAIRES.....	52
I- Synthèse des sels d'acide alcanesulfonamido acétates de sodium primaire.....	53
II- Analyse des sels d'acide alcanesulfonamido acétates de sodium primaires.....	54
II-1 Analyse par Infra-Rouge	54
II-2 Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire du Proton et du carbone 13	55
II-3 Analyse par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC-MS/ES)	57
II-3-1 Analyse du sel d'acide dodécanesulfonamido acétate de sodium primaire.....	57
II-3-2 Analyse du sel d'acide tétradécanesulfonamido acétate de sodium primaire.....	59
II-3-3 Analyse du sel d'acide hexadécanesulfonamido acétate de sodium primaire... ..	60
II-3-4 Analyse du sel d'acide octadécanesulfonamido acétate de sodium primaire... .	60
III- Synthèse des sels d'acides alcanesulfonamido acétates de sodium secondaires.....	61
IV- Analyse des sels d'acide alcanesulfonamido acétates de sodium secondaires.....	61
IV-1 Analyse par Infra-Rouge	62
IV-2 Analyse par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC-MS/ES).....	63
IV-2-1 Analyse des sels d'acide hexadécanesulfonamido acétates de sodium secondaires.....	63
IV-2-2 Analyse des sels d'acide d'octadécanesulfonamido acétates de sodium secondaires.....	63
Conclusion.....	64
Bibliographie.....	65

CHAPITRE III: PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES SELS D'ACIDES ALCANESULFONAMIDO ACÉTATES DE SODIUM

A- TENSIOACTIFS ET LEURS PROPRIETES.....	67
I- Propriétés physico-chimiques.....	67
I-1 Définition et approche phénoménologique de la tension superficielle d'un liquide.....	67
I-2 Comportement des tensioactifs dans l'eau.....	68
I-3 Concentration Micellaire Critique (CMC).....	70
I-4 Les facteurs influençant la CMC.....	73
I-4-1 La structure du tensioactif	73
I-4-2 Electrolytes ou additifs organiques.....	74
I-4-3 La température.....	75
II- Aspect thermodynamique de l'équilibre de micellisation.....	75
B- PARTIE EXPERIMENTALE.....	77
I- Mesure des propriétés de surface des sels d'acide alcanesulfonamido acétates de sodium primaires et secondaires.....	77
I-1 Tension de surface (γ) et concentration micellaire critique (CMC).....	77
I-1-1 Principe de mesure de la tension superficielle.....	78
I-1-2 Procédure expérimentale.....	78
II- Propriétés physico-chimiques des sels d'acides alcanesulfonamido acétates de sodium primaires et secondaires	79
II-1 Mesure de la tension superficielle et détermination de la CMC.....	79
II-1-a Application de la relation de Gibbs: détermination de l'excès superficiel.....	84
II-1-b Résultats	85
II-2-Etude des propriétés moussantes.....	89
II-2-1 Evaluation et détermination des propriétés moussantes.....	89
II-2-2 Les différentes méthodes de détermination du pouvoir moussant.....	91
II-2-3 Procédure expérimentale pour la mesure des propriétés moussantes.....	92
II-2-4 Propriétés moussantes des sels d'acides alcanesulfonamido acétates de sodium Synthétisés.....	94
II-2-4-a pouvoir moussant	94
II-2-4-b Stabilité de la mousse	96

Conclusion	102
Bibliographie.....	103

CHAPITRE IV: SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES N-ALKYL ALCANESULFONAMIDO ÉTHANOL

I-Synthèse des N-alkyl alcanesulfonamido éthanol secondaires.....	109
II- Analyse des N-alkyl alcanesulfonamido éthanol secondaires.....	109
II-1 Analyse par Infra-Rouge	110
II-2 Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS/IE).....	110
II-2-1 Analyse des N-dodécyl dodécanesulfonamido éthanol secondaires.....	111
II-2-2 analyse des N-tétradécyl tétradécanesulfonamido éthanol secondaires.....	112
II-2-3 Analyse des N-héxadécyl hexadécanesulfonamido éthanol secondaires.....	114
II-2-4 Analyse des N-octadécyl octadécanesulfonamido éthanol secondaires.....	115
III- Proposition d'un mécanisme.....	116
Conclusion.....	117
Bibliographie.....	117

CHAPITRE V: PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES N-ALKYL ALCANESULFONAMIDO ÉTHANOL SECONDAIRES

A- PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES.....	118
I- Généralités.....	118
II- Comportement en solution.....	118
B: PARTIE EXPÉRIMENTALE	120
I- Mesure des propriétés de surface des N-alkyl alcanesulfonamido éthanol secondaires.....	120
I-1 Procédure expérimentale.....	120
II-Propriétés physico-chimiques des alcanesulfonamides bicaténaire secondaires.....	120
III-Etude des propriétés moussantes.....	126
III-1- Procédure expérimentale pour la mesure des propriétés moussantes.....	126
III-2- Propriétés moussantes des N-éthanol alkyl alcanesulfonamido éthanol.....	127
III-2-a pouvoir moussant.....	127
III-2-b Stabilité de la mousse	129

Conclusion.....	134
Bibliographie.....	135
CONCLUSION GENERALE.....	138
ANNEXE I.....	140
ANNEXE II	174
Références des appareils.....	192

A rectangular area with rounded corners, filled with a light-colored marbled pattern. The word "Introduction" is centered within this area in a dark blue, italicized serif font. The entire graphic has a subtle drop shadow.

Introduction

Les tensioactifs sont des molécules dont la structure amphiphile laisse apparaître des propriétés de surface spécifiques. Cette particularité structurale autorise leur usage pour la formulation de produits de consommation courante tels que les détergents et les cosmétiques, mais également dans de nombreuses industries comme le textile, le cuir, la métallurgie, ou encore les peintures. Compte-tenu des importants volumes produits chaque année et du développement des comportements respectueux de l'environnement, les tensioactifs doivent répondre de plus en plus à des impératifs de biodégradabilité.

Parmi ces tensioactifs, les alcanesulfonamides à chaîne grasse sont des composés caractérisés par la présence du groupement $\text{-SO}_2\text{NH-}$ au sein de leur molécule. Ils sont connus comme étant des composés possédant des propriétés de surface grâce à la présence simultanée de la chaîne grasse assurant le caractère hydrophobe et du groupement sulfonamide assurant le caractère hydrophile. De ce fait, ils sont retrouvés dans différentes formulations de produits pour l'industrie chimique, l'industrie textile, l'industrie du papier et même comme inhibiteur de corrosion.

De nos jours, il existe un besoin urgent de développer des molécules tensioactives efficaces qui sont biodégradables et biocompatibles. Le potentiel des acides aminés et des dérivés d'huiles végétales comme matières premières pour la préparation de tensioactifs est connu depuis leur découverte au début du siècle passé. La combinaison d'acides aminés polaires avec des composés à longue chaîne non polaire pour construire la structure amphiphile a permis de produire des molécules d'activité superficielle élevée. Du fait de leur structure naturelle et simple, elles présentent une faible toxicité et une biodégradation quasi totale. Les agents tensioactifs anioniques du type carboxylate sont recommandés comme détergents, émulsifiants, agents mouillants, et agents antistatiques. Leur capacité d'empêcher la corrosion est liée à leur absorption par les radicaux carboxyliques. Ils sont employés comme lubrifiants et agents de finition pour des fibres en verre et de roche.

Les précurseurs des alcanesulfonamides sont le plus souvent les chlorures d'alcanesulfonyle. Ces derniers proviennent de la chlorosulfonation photochimique des n-alcanes, selon un procédé industriel utilisant le mélange de gaz dioxyde de

soufre et chlore sous l'action de rayons ultra violet. Plusieurs brevets apparus durant cette décennie traitent de l'amélioration du procédé de synthèse des sulfonamides, en modifiant certains paramètres intervenant dans le mode opératoire, tels que la température de réaction, la pression, le type de solvant D'après la littérature, la synthèse des sulfonamides se fait généralement en plusieurs étapes, l'étape clé étant la réaction du chlorure d'alcanesulfonyle avec l'ammoniac. Il semblerait d'après les données bibliographiques qu'il y est un regain d'intérêt pour ce type de composés, et c'est dans le but de diversifier l'utilisation des chlorures d'alcanesulfonyle synthétisés que nous nous sommes intéressés à la synthèse de nouveaux type de tensioactifs monocaténaire à base d'acides aminés, ainsi que des tensioactifs bicaténaires, à base d'éthanolamine qui sont des composés possédant deux chaînes hydrophobes greffées sur la même tête hydrophile. L'intérêt porté à ces nouveaux tensioactifs réside dans la préférence à la formation de structure bicouche, contrairement à leurs homologues monocaténaires. Les microstructures ainsi obtenues ont des applications dans des domaines variés, allant de la cosmétique à la détergence. Leur grand avantage est qu'ils ont une CMC plus faible que leurs homologues monocaténaires pouvant aller jusqu'à 10^{-10} mM.

Notre travail comporte 5 chapitres :

Dans le premier chapitre, nous ferons un bref rappel sur les tensioactifs, leurs classifications, leurs propriétés et leurs domaines d'application. Nous discuterons ensuite les principaux procédés de fabrication des alcanesulfonamides.

Le deuxième chapitre est consacré à la synthèse d'une nouvelle série d'agents tensioactifs anioniques de type sulfonamide de formule générale $R-SO_2-NH-CH_2-COONa$. Le point de départ est les chlorures d'alcanesulfonyle (RSO_2Cl) obtenus par photochlorosulfonation de n-alcanes (C_{12} , C_{14} , C_{16} , et C_{18}). Les chlorures d'alcanesulfonyle, un mélange d'isomères de position secondaires et primaire, réagissent avec la glycine en présence d'hydroxyde de sodium pour donner des agents tensioactifs anioniques. Les différents composés synthétisés sont caractérisés par les méthodes spectroscopiques usuelles d'analyse. Les chlorures d'alcanesulfonyle primaires sont obtenus par voie chimique.

Le chapitre III est lié à l'étude physico-chimique réalisée pour mettre en évidence l'activité de surface, notamment la variation de la tension superficielle en fonction de la concentration des sulfonamides, l'excès superficiel et l'aire effective. Par ailleurs, le pouvoir moussant a également été déterminé par la méthode de Bartsch, et les résultats obtenus ont été comparés à ceux de deux tensioactifs commerciaux, l'alkyl benzene sulfonate de sodium (LAS) et le dodécyl sulfate de sodium (SDS). La stabilité de la mousse formée a également été évaluée pour l'ensemble des composés présentant une activité de surface.

Le chapitre IV est réservé à la synthèse d'une série de nouveaux tensioactifs bicaténaires secondaires, en utilisant les chlorures d'alcanesulfonyle (RSO_2Cl) en tant que produits de départ obtenus par photochlorosulfonation (où R est C_{12} , C_{14} , C_{16} , et C_{18}). Ces chlorures d'alcanesulfonyle, un mélange d'isomères secondaires et primaire, réagissent avec l'éthanolamine donnant les agents tensioactifs bicaténaires non ioniques avec la formule générale $\text{R-SO}_2\text{-NR-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$. Tous les composés synthétisés ont été caractérisés par les méthodes spectroscopiques usuelles d'analyse.

Enfin, dans le cinquième chapitre, nous présentons la caractérisation physico-chimique des alcanesulfonamides bicaténaires synthétisés, ainsi que les résultats des mesures de la tension superficielle en fonction de la concentration, et la concentration micellaire critique (C.M.C). Nous avons également évalué les propriétés moussantes de ces produits selon la méthode de Bartsch, et les résultats obtenus ont été comparés à des tensioactifs commerciaux.

Une conclusion générale est donnée à la fin de ce manuscrit.

Chapitre I
Les Alcanesulfonamides

I- Qu'est-ce qu'un tensioactif ?

Un peu d'histoire...

Parmi tous les tensioactifs que nous connaissons aujourd'hui, le plus ancien est le savon. Les premiers utilisateurs de savon auraient été les Sumériens en 2500 av. J.C. Ils fabriquaient les pains de savon à partir d'huiles végétales ou animales, de cendres d'os ou de bois et d'extraits de plantes parfumées. L'apparition du savon, tel que nous le connaissons aujourd'hui, aurait eu pour cadre la ville de Savone, en Italie, d'où il tire son nom. Pendant des siècles, le savon servait d'onguent, de cosmétique, et de remède. Il faut attendre le Moyen-Age pour que le savon soit utilisé pour laver le linge. Il restera pendant longtemps un produit de luxe avant de devenir accessible à toutes les bourses jusqu'au XXème siècle. C'est en 1916 que le premier détergent complètement synthétique, le « Nèkal a », fut créé en Allemagne. A partir des années 50, le savon se voit remplacé par des tensioactifs de synthèse dans les formulations détergentes [1]. Les tensioactifs, tels que nous les connaissons aujourd'hui, sont donc relativement récents.

Définition :

Si on cherche l'aire d'une interface, c'est-à-dire à amener des molécules de l'intérieur vers la surface, on doit effectuer un travail contre les forces de cohésion à l'intérieur du liquide.

Il en résulte que les parties superficielles du liquide, ont une énergie libre supérieure à celle dans la masse du liquide. Cette énergie libre de surface supplémentaire est ordinairement définie en disant que c'est une tension superficielle, agissant parallèlement à la surface, qui s'oppose à toute tentative d'augmenter l'aire de l'interface.

Certains corps dissous possèdent la propriété étonnante de changer d'une manière très importante, l'énergie superficielle de leur solvant, même aux concentrations les plus faibles. Il s'agit très généralement d'une diminution plutôt que d'un accroissement de l'énergie superficielle. De tels corps dissous sont appelés agents de surface, agents tensioactifs, ou surfactants et leur effet particulier, la tensioactivité ou l'activité de surface [2- 6].

Les agents de surface ou surfactants sont caractérisés par la présence de deux groupements au sein de la même molécule, l'un hydrophobe et l'autre hydrophile [2-6]. Le groupement hydrophobe est un groupement apolaire, tels qu'une chaîne hydrocarbonée de 10 à 20 atomes de carbone, un noyau aromatique, un acide gras... . Le groupement hydrophile est un groupement polaire tels que sulfate, sulfonate, polyoxyéthylène, ammonium quaternaire... . Ces surfactants sont représentés schématiquement par des symboles simples (Schéma 1). La représentation met en évidence les deux parties l'une polaire et l'autre apolaire.

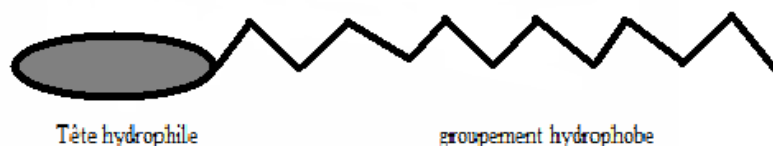


Schéma 1: Structure d'un composé tensioactif

Cette structure chimique leur confère une grande activité aux interfaces liquide-liquide, liquide-gaz ou liquide-solide où ils ont tendance à s'adsorber, ce qui entraîne un ensemble de propriétés particulières dites tensioactives telles que le moussage, la détergence, le mouillage ou l'émulsification.

Il est évident que ces composés de par leurs propriétés chimiques et physico-chimiques particulières, offrent un large spectre d'applications [7].

II- LES PROPRIÉTÉS DES COMPOSÉS TENSIOACTIFS

La structure particulière confère aux composés tensioactifs des propriétés intéressantes tel que le mouillage, l'émulsification, le moussage, la détergence [8]... .

a- Mouillage

Grâce au phénomène d'adsorption, les tensioactifs améliorent le mouillage qui est déterminé par la valeur appelée aussi angle de mouillage ou de contact. Ce dernier diminue avec la tension superficielle de la solution tensioactive. Le schéma suivant représente ce phénomène.

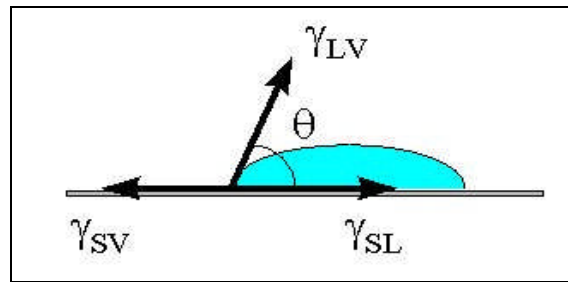


Schéma 2: L'adsorption liquide/solide

$\theta = 0$	Solide parfaitement mouillable
$0 < \theta < 90^\circ$	Solide plus ou moins mouillable
$90^\circ < \theta < 180^\circ$	Solide plus ou moins non mouillable

La création de ces deux surfaces nécessite un travail égal à $\gamma_{LV} + \gamma_{SV}$ tandis que la suppression de l'interface produit un travail égal à γ_{LS} donc le travail d'adhésion s'écrit selon la relation de Duprés :

$$W_{\text{adhésion (L-S)}} = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{LS}$$

b- Pouvoir émulsifiant

Ce phénomène d'adsorption fait également baisser la tension interfaciale. Cet effet favorise l'émulsification qui est par exemple une dispersion colloïdale de deux liquides non miscibles [8].



Schéma 3 : La forme d'émulsion

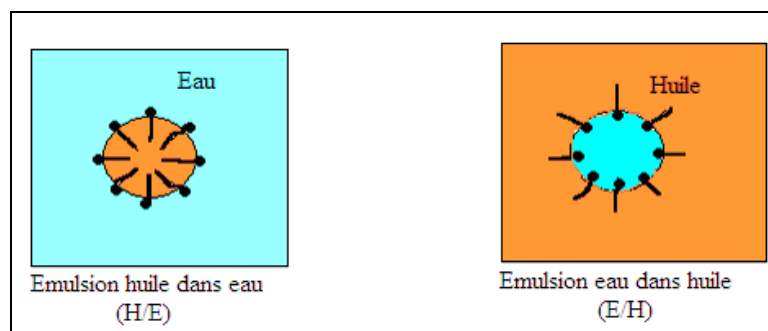


Schéma 4: Phénomène d'émulsification E/H et H/E.

Le pouvoir émulsionnant est le degré d'aptitude d'un produit à faciliter la formation d'une émulsion [8].

Le pouvoir émulsionnant est mesuré via la fabrication d'une émulsion standard et le suivi de sa stabilité par observation visuelle. La méthode d'émulsification est déterminée par la vitesse et le temps d'agitation ainsi que par la nature et la fraction volumique de la phase dispersée. L'efficacité du tensioactif correspond à la mesure de la stabilité de l'émulsion par comparaison à une émulsion de référence. Les tests de stabilité sont généralement accélérés par le stockage à haute température (40 à 50°C) mais les mesures peuvent durer plusieurs jours.

c- Pouvoir dispersant

C'est le degré d'aptitude d'un produit à provoquer une dispersion, constituée de plusieurs phases dont l'une est continue et l'autre est finement répartie [8].

Les dispersions aqueuses jouent un rôle important dans la vie courante. Leur formation est très utile à des fins comme l'alimentation, la cosmétologie, l'industrie textile, l'industrie métallurgique... Elles ont fait l'objet de plusieurs travaux aussi bien dans le domaine de la recherche fondamentale que dans le domaine de la recherche industrielle. Si leur formation et leur stabilisation sont importantes, elles sont d'une gêne considérable dans le cas des eaux résiduaires ménagères ou industrielles, où il faut les former, les stabiliser et les détruire. Les dispersions aqueuses ont été divisées en trois groupes [9]:

- **Les suspensions** sont des systèmes constitués d'une phase liquide et d'une phase solide. Leurs floculations et leurs applications dans la purification des minerais ont fait l'objet de plusieurs études.

- **Les émulsions** sont des systèmes constitués de deux phases liquides. Leurs stabilités et leurs préparations ont fait aussi l'objet de plusieurs travaux.

- **Les mousses** sont formées d'une phase gazeuse et d'une phase liquide. Beaucoup de travaux sur les facteurs de leur stabilité ont été réalisés.

d- Le moussage

La mousse est un ensemble de cellules gazeuses séparées par des lames fines de liquide et forment par juxtaposition des bulles qui donnent un gaz dispersé dans le liquide. Les tensioactifs améliorent le moussage car cette adsorption compense l'augmentation de surface due à la formation des bulles [6].

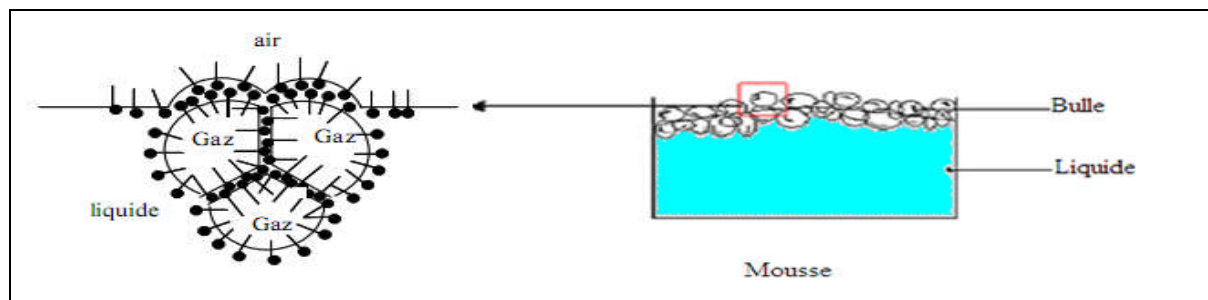


Schéma 5: Formation de la mousse

e- La détergence

La détergence est le processus selon lequel des salissures sont enlevées et mises en solution. La majorité des opérations de la vie courante concernant le lavage mettent en jeu un antagonisme existant entre les contaminants et l'eau. Pour remplir son rôle, le détergent doit être capable de plusieurs actions:

- permettre à la solution de mouiller la surface du solide,
- déplacer les contaminants,
- et permettre l'enlèvement des saletés sous forme de suspension.
- Et empêcher la redéposition des contaminants.

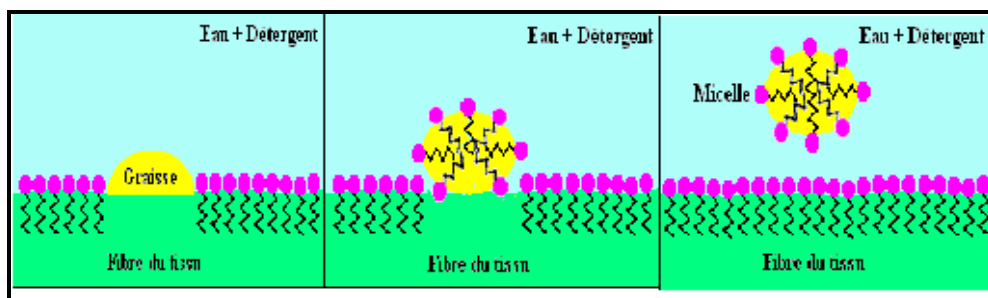


Schéma 6 : Le pouvoir détergent

L'ensemble des propriétés déjà vues pour les agents de surface est à la base de la détergence. En effet, le caractère mouillant, permet la désorption des souillures de leur support, et les effets: émulsifiant, solubilisant et dispersant donnent aux liquides de lavage la propriété d'éliminer les souillures [6].

III- DIFFÉRENTES CLASSES DES COMPOSÉS TENSIOACTIFS

Vu le grand nombre de composés tensioactifs qui existent, il a été nécessaire d'établir une classification. Cette dernière fait ressortir quatre catégories, selon la charge portée par la partie hydrophile: non ioniques, cationiques, anioniques et amphotères.

a- Les anioniques :

Ce sont des agents de surface qui s'ionisent en solution aqueuse en donnant naissance à un anion organique et un cation de faible masse moléculaire : métal, ammonium, éthanolamine... [10]. Ce sont principalement des sulfates, sulfonates, carboxylates et phosphates. Ils sont les constituants essentiels des détergents [11]. Ce sont les agents tensioactifs les plus utilisés industriellement [10, 11]. Le schéma 7 représente la structure d'un tensioactif du type anionique.

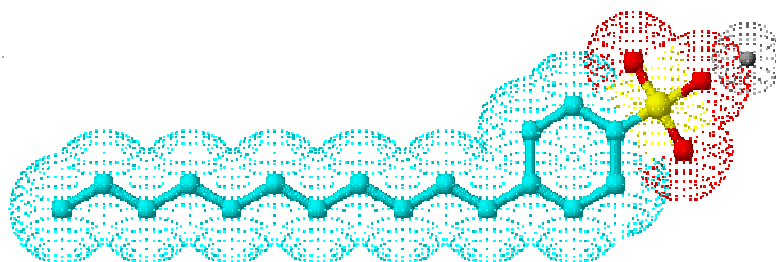


Schéma 7: Structure du dodécylbenzenesulfonate de sodium ($C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3^-Na^+$)

b- Les cationiques :

Les agents de surface cationiques s'ionisent en solution aqueuse en donnant naissance à un cation organique et à un anion de faible masse moléculaire, minéral ou organique [10]. Se sont des sels d'ammonium quaternaires. Le schéma 2 représente la structure d'un tensioactif du type cationique.

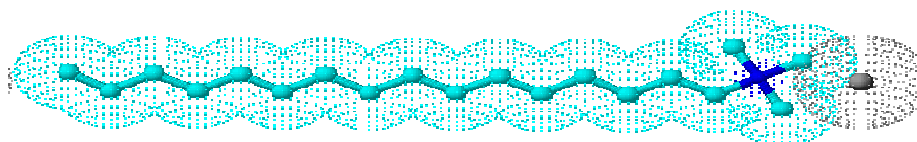


Schéma 8: Structure d'un tensioactif cationique : HTAB (bromure d'hexadécanetriméthylammonium)

c- les amphotères :

Ce sont des agents de surface qui s'ionisent en solution aqueuse en donnant naissance, selon le pH de la solution, à un cation ou à un anion organique [10]. Les composés tensioactifs amphotères les plus répandus sont les bétaïnes et les sulfobétaïnes. Le schéma 9 représente la structure d'un tensioactif du type amphotère.

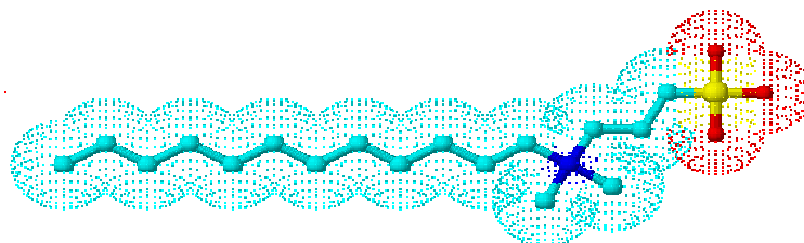


Schéma 9: Structure d'un tensioactif amphotère : sulfobétaïne

d- Les non-ioniques :

Ce sont des agents de surface qui ne s'ionisent pas ou peu en solution aqueuse [10]. L'hydrophilie est apportée dans ce cas par des groupements fonctionnels non chargés (alcool, éther, ester, amide). En raison de la faible contribution hydrophile de ces fonctions, les composés tensioactifs non ioniques sont souvent polyfonctionnels : polyéthers (tensioactifs polyéthoxylés) ou polyols (tensioactifs dérivés du sucre). Le schéma 10 représente la structure d'un tensioactif du type nonionique.

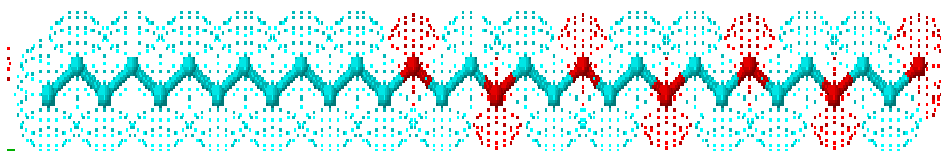


Schéma 10: Structure d'un tensioactif non ionique : dodécane polyoxyéthylène

Un exemple de structure est donné pour chaque type de tensioactif dans le tableau 1-I :

Tableau 1-I: Différents types des agents tensioactif

Agents tensioactifs	Exemple de structure	Utilisations
Anioniques	$\text{R-SO}_3^- \text{Na}^+$	Détergents, émulsifiants, moussants, mouillants.
Cationiques	$\text{R-N}^+ (\text{CH}_3)_3 \text{Br}^-$	Bactéricides, fongicides, adoucissants des textiles et antistatiques.
Non ioniques	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_n\text{-H}$	Emulsifiants, solubilisants, dispersants, anti-moussants.
Amphotères	$\text{R-NH}_2^+ \text{-CH}_2\text{-CO}_2^-$	Détergents, bactéricides, fongicides, anticorrosifs, Adoucissants de textiles, Antistatiques.

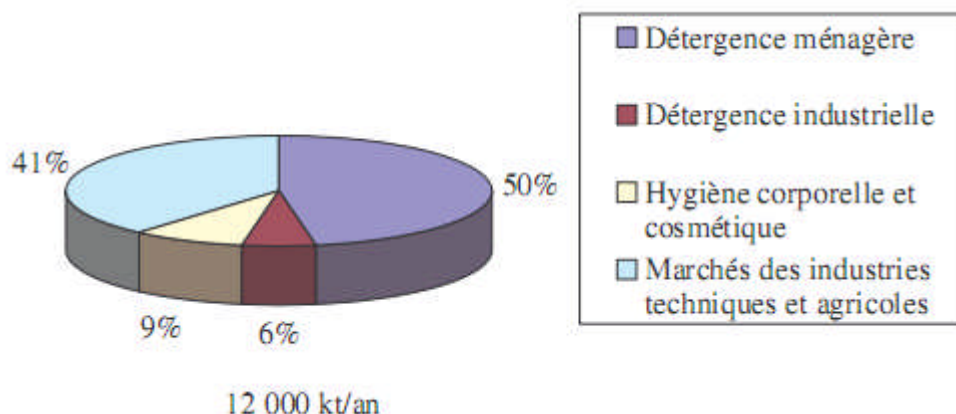
IV- Le marché des tensioactifs

En 2006, le volume mondial des tensioactifs était de l'ordre de 10,6 millions de tonnes/an et correspondait à un chiffre d'affaires de 18,9 milliards d'euros (Tableau 2-I). Ce marché a une croissance globale de l'ordre de 2,6% par an [12].

Tableau 2-I : Consommations mondiales par principales régions en 2006 [12]

Région	Volume (kT/an) en 2006	Coût (millions de dollars) en 2006	Croissance 2006-2011 (%)
Amérique du Nord	2 918	6 774	1,3
Europe de l'Ouest	2 558	3 763	0,7
Chine	1 570	2 054	7,3
Moyen orient	386	616	2,4
Afrique	312	486	2,4
Amérique Latine	907	1 670	5,4
Europe de l'Est et Centrale	1 164	1 617	2,3
Total	10 578	18 935	2,6

Trois principaux secteurs d'activités se distinguent, à savoir, les secteurs de la détergence, de la cosmétique et des usages industriels (Graphique 1).



Graphique 1 : Volume mondial par domaines d'application en 2003[13]

Le secteur de la détergence est le plus gros consommateur de tensioactifs. Il comprend la détergence ménagère, la détergence industrielle et la détergence institutionnelle (écoles, hôpitaux, ...). L'industrie agroalimentaire très préoccupée par les problèmes d'hygiène et de désinfection représente le plus gros marché de la détergence industrielle. La détergence ménagère regroupe quant à elle plusieurs grandes classes de produits : les produits de vaisselle, les produits d'entretien, les adoucissants et les lessives qui, à elles seules, représentent plus de 50% du marché des tensioactifs.

Le secteur de la cosmétique comprend la cosmétique rincée (produits d'hygiène tels les shampooings, les gels douches et les dentifrices où la propriété de détergence est recherchée) et la cosmétique blanche (produits de beauté en général c'est-à-dire les crèmes, les laits, les maquillages et autres produits de soins où les tensioactifs sont principalement utilisés dans ce cas là pour générer des émulsions).

Le reste (41%) se retrouve dans le secteur des usages industriels et agricoles (traitement du cuir, synthèse des matières plastiques, nettoyage et dégraissage des matériaux, dispersion de pigments dans les peintures, produits phytosanitaires, ...).

V-Biodégradabilité des agents de surface :

Dés la fin de la seconde guerre mondiale, les agents de surface synthétiques ont connu un développement considérable du fait de la diversité de leurs usages. L'emploi des agents de surface anioniques et non ioniques dans les détergents à usage ménagers ou industriels a eu pour conséquence l'apparition de nuisances au niveau des stations d'épuration et des milieux récepteurs (perturbations du transfert de l'oxygène, apparition de mousses abondantes, mortalité de poisson etc.....) [14a, 14b]. Dés 1960, il s'est avéré indispensable de supprimer ou tout au moins de limiter de telles nuisances, en interdisant l'emploi des agents de surface non biodégradables qui n'étaient pas éliminés dans les stations de traitement et résistaient au sein des milieux aquatiques.

Dans la plupart des pays industrialisés, les gouvernements sont intervenus pour fixer des règles permettant de limiter les efforts des substances chimiques sur l'environnement, ce qui fut à l'origine de l'impulsion donnée à la recherche de tensioactifs présentant une bonne biodégradabilité. Actuellement il est interdit de commercialiser des détergents dont la biodégradabilité ultime, mesurée après 21 jours, est inférieure à 90% [15]. Ce nouveau contexte écologique s'est donc convenablement prêté au développement exceptionnel des agents de surface anioniques, qui constituent la classe la plus importante comparée aux autres catégories de surfactants.

Les sulfonamides sont des composés organiques soufrés possédant le groupement $-\text{SO}_2\text{-NH-}$ au sein de leur molécule. Les alcanesulfonamides à chaîne grasse sont connus comme étant des composés possédant des propriétés de surface grâce à la présence simultanée de la chaîne hydrocarbonée assurant le caractère hydrophobe, et du groupement sulfonamide assurant le caractère hydrophile. Ces composés possèdent des propriétés acides observées dès 1853 par Gerhardt [16, 17]. Il a été observé que ces substances sont des acides forts qui sont dissous immédiatement en solution alcaline et forment des sels stables avec l'argent et les métaux alcalins. La solubilité des sulfonamides secondaires due à la présence dans ces molécules du groupement $-\text{SO}_2\text{-NH-}$, est observée plus tard par Ramburgh et Beherend [16].

VI- Méthodes de synthèse des alcanesulfonamides :

VI-1 Alcanesulfonamides à courte chaîne :

Un parcours de la bibliographie a montré qu'un grand intérêt est toujours porté aux sulfonamides primaires quand R est un groupement alkyl variant de C_1 à C_4 [18-22]. Les études concernant la synthèse des alcanesulfonamides à courte chaîne sont nombreuses, mais la majorité de la bibliographie est sous forme de brevets. Ces derniers rapportent que les procédés de synthèse d'alcanesulfonamides se font à partir des chlorures d'alcanesulfonyle, RSO_2Cl , avec R variant de C_1 à C_4 que l'on fait réagir avec des amines primaires ou secondaires, ou directement avec l'ammoniac en présence ou en absence de solvants.

Il est décrit par ailleurs, la préparation d'alcanesulfonamides en particulier, le méthane et l'éthane sulfonamide par un traitement de chlorures d'alcanesulfonyle avec l'amine correspondante [18]. La réaction s'effectue entre 50 et 70°C et en présence de certains solvants tels que les alcools, l'eau, et en particulier les nitroalcanes en C_1 à C_4 . Ces solvant proposés sont insatisfaisants car:

- Les nitroalcanes ont une solubilité insuffisante à température ambiante vis-à-vis des alcanesulfonamides, ce qui nécessite comme il a été indiqué, le maintien d'une température d'au moins 50°C afin de solubiliser le maximum d'alcanesulfonamides.

- Les alcools ne sont pas suffisamment inertes chimiquement, puisqu'ils provoquent la formation de dialkyléthers et des esters d'acides alcanesulfoniques comme produits secondaires. Par ailleurs, les chlorhydrates d'amines sont solubles dans les alcools, ce qui empêche la séparation des sulfonamides.
- L'eau donne une quantité non négligeable et indésirable d'alcanesulfonates d'ammonium.

Aussi ce brevet recommande de n'employer qu'un léger excès d'ammoniac ou d'amine, c. à. d un milieu réactionnel légèrement basique. Toutefois, cette manière de procéder présente de sérieux inconvénients :

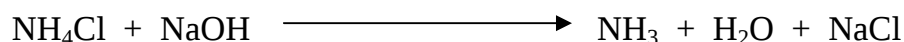
- Elle conduit à un amide renfermant divers produits secondaires indésirables.
- Difficultés de séparation engendrées par la présence de produits secondaires.

Dans le brevet de O. J. C. Buzzy [18], il est proposé une amélioration de la synthèse d'alcanesulfonamides et ceci en utilisant comme solvants les dialcoxyéthers et précisément, le diméthoxyéthane, lequel est pratiquement inerte vis-à-vis des réactifs. La température de la réaction est de 20°C, utilisant un rapport molaire de l'ammoniac ou de l'alkylamine primaire ou secondaire au chlorure d'alcanesulfonyle d'au moins égal à 2, et plus particulièrement entre 3 et 5. L'absence d'eau dans le milieu réactionnel est préférable, afin d'éviter des réactions secondaires.

Par contre dans le brevet de Sandler Stanley Robert [19], il est rapporté l'utilisation du chlorure de méthanesulfonyle qu'ils font réagir avec de l'ammoniac dans une solution d'éther cyclique, par exemple le tétrahydrofurane. La réaction a lieu à pression atmosphérique, sous agitation à basse température entre 0 et 5°C, car la réaction est exothermique. Un excès d'amine est d'ailleurs utilisé.

Dans un autre brevet de Sandler [20], il est revendiqué que la réaction du chlorure d'alcanesulfonyle avec un excès d'ammoniac ou d'amine pour former l'alcanesulfonamide correspondant est possible en absence de solvant et en maintenant le mélange réactionnel à ébullition à haute pression, à pression atmosphérique ou à pression réduite, et ceci en maintenant la température de la réaction entre -20°C et 150°C. Aussi la séparation des sous-produits de la réaction a été effectuée par un traitement des chlorures d'amines formées par un hydroxyde alcalin, par exemple l'hydroxyde de sodium ou de potassium, pour former le chlorure alcalin

correspondant. La formation de ces sels libère les amines utilisées. Dans le cas où l'amine utilisée est l'ammoniac, on aura:



D'après le brevet de Ronchi Nello [21], le procédé de la synthèse prévoit le traitement discontinu des chlorures d'alcanesulfonyle avec des amines, dans l'éther diéthylique comme solvant. La réaction a lieu à pression atmosphérique, sous agitation à basse température entre 0 et 5°C. La réaction est exothermique, ce qui nécessite souvent le refroidissement du réacteur. Un excès d'amine a été utilisé.

Le brevet de Gary S. Smith [22] présente une méthode de préparation des méthanesulfonamides accompagnés de faibles quantités du sous-produit, le chlorure d'ammonium, par la conversion de ce dernier en sel en le traitant avec les ions alcalins ou alcalinoterreux.

VI-2 Alcanesulfonamides à chaîne grasse :

Les études concernant les sulfonamides à chaîne grasse sont peu nombreuses et se limitent essentiellement à des brevets. Ces derniers rapportent que les procédés de synthèse de sulfonamides se font à partir des chlorures d'alcanesulfonyle RSO_2Cl , R étant un groupement alkyl variant de C_8 à C_{20} que l'on fait réagir avec des amines primaires ou secondaires, ou directement avec l'ammoniac. Il a été remarqué que dans la majorité des rapports bibliographiques, c'est l'ammoniac qui est le plus souvent utilisé.

D'après le brevet de Carl D. Kennedy [23a], il est cité que la réaction des chlorures d'alcanesulfonyle réagissent avec un excès d'ammoniac gazeux, et ceci pour éviter la formation de disulfonamides. La réaction se déroule à une pression comprise entre 1 et 250 atm et à une température comprise entre -5°C et 0°C.

Par ailleurs, il est rapporté la même procédure de synthèse [17, 24], sauf qu'ils réalisent la synthèse des alcanesulfonamides substitués, à chaîne grasse en passant par deux étapes où il font réagir en premier lieu les chlorures d'alcanesulfonyle avec un

excès d'ammoniac gazeux, qu'ils transforment ensuite en alcanesulfonamides substitués qui possèdent des propriétés de surface.

Il ressort de la littérature [2, 17, 19, 20, 24- 29], que ces sulfonamides possèdent de bonnes propriétés de surface et ont été préconisés en tant que détergents industriels et intermédiaires synthétiques dans la fabrication des produits chimiques agricoles. Ils sont également utilisés entre autres dans le traitement des textiles et du papier et même comme inhibiteur de corrosion.

Lors de nos travaux, nous nous sommes intéressés à la préparation des alcanesulfonamides secondaires biodégradables à haute valeur ajoutée à partir des chlorures d'alcanesulfonyle. Pour cela, seule la chlorosulfonation nous a intéressée, et nous en présentons un résumé bibliographique, et l'essentiel des résultats obtenus dans le cadre des travaux développés au sein de notre laboratoire [30a-f].

VII- Importance des chlorures d'alcanesulfonyle:

Les chlorures d'alcanesulfonyle sont d'une grande importance, aussi bien lorsqu'ils sont utilisés directement que lorsqu'ils sont dérivés. Ils sont retrouvés dans plusieurs applications industrielles.

A titre d'exemple et d'après C.D.Kennedy [23b], les chlorures de sulfonyle ont une application directe dans le traitement du cuir et dans la coloration des peaux de chamois [31], et dans la protection de différents produits [23b]. D'autres composés peuvent être formés à partir des chlorures d'alcanesulfonyle. La réaction des chlorures d'alcanesulfonyle avec l'ammoniac ou des amines donne des sulfonamides qui ont des utilisations diverses tels que stabilisateurs de mousse et produits auxiliaires dans l'industrie textile. De plus, les alcanesulfonamides à longue chaîne ont l'avantage d'être biodégradables [2, 17, 19, 20, 24]. Ils sont également utilisées comme intermédiaires pour la synthèse de produits d'une grande importance et qui ont diverses applications : agents anti-corrosifs utilisés pour le traitement des métaux, détergents industriels pour surface dures [26-29], tensioactifs qui peuvent être utilisés pour le traitement des textiles, du papier, du cuir ou des plastiques [2, 17, 19, 20, 24].

Cependant une grande partie des chlorures d'alcanesulfonyle produits industriellement est hydrolysée. L'hydrolyse donne les alcanesulfonates possédant des propriétés tensioactives [2, 17, 23b, 31, 32]. Ils sont utilisés entre autres comme détergents, émulsifiants, agents mouillants, inhibiteurs de corrosion, nettoyants de métaux et dans les pesticides.

VII-1 Méthodes d'obtention des chlorures d'alcanesulfonyle secondaires :

La chlorosulfonation se fait selon un procédé photochimique utilisant un mélange de gaz dioxyde de soufre et chlore.

VII-1-1 Chlorosulfonation par SO₂/Cl₂/h γ :

Cette réaction brevetée par Reed en 1936 [33] consiste à faire réagir du chlore et du dioxyde de soufre sur un hydrocarbure RH, en présence de lumière ultraviolette selon le schéma réactionnel Schéma 11.

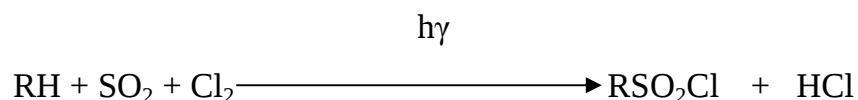
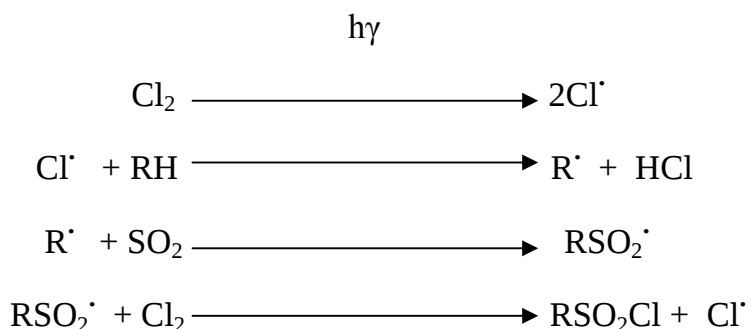


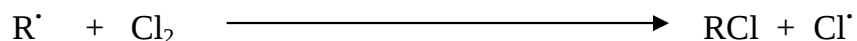
Schéma 11

La photochlorosulfonation a été appliquée à un certain nombre d'hydrocarbures à l'échelle du laboratoire, et incluent les paraffines à courte chaîne, les paraffines à longue chaîne et les hydrocarbures alicycliques tel que le cyclohexane [17, 33b, 33d, 34]. Le mécanisme de cette réaction a été étudié par de nombreux auteurs [17, 35- 37]. C'est une réaction radicalaire en chaîne comme le montre le schéma réactionnel suivant :



Il existe un procédé industriel “ ESSO”, qui utilise la chlorosulfonation des paraffines en C₄-C₄₀ en présence d'oxygène, ce qui représente une caractéristique majeure de ce procédé. L'initiateur utilisé est une source électromagnétique dans le domaine des rayons X et des rayons γ (10⁻² à 10⁻³ nm) [38].

Toutefois, à côté du produit principal de la réaction, le chlorure d'alcanesulfonyle (RSO_2Cl), qui se présente sous forme d'un mélange de tous les isomères de position suivant que l'hydrogène arraché soit primaire, secondaire ou tertiaire, il y a formation de composés chlorés :



et de produits di ou polysubstitués [17, 31, 38]. Ces derniers affectent considérablement les performances des tensioactifs obtenus [24]. La complexité du mélange réactionnel a amené F. Asinger à travailler sur des hydrocarbures paraffiniques purs tels que le n-dodécane et le n-hexadécane [17, 39].

Les recherches ont donc été orientées aussi bien vers la purification du mélange réactionnel que vers l'optimisation des conditions opératoires en vue de minimiser les réactions secondaires. Cet objectif peut être atteint dans un premier temps, en utilisant un excès de SO_2 par rapport à Cl_2 [17, 25, 33c] afin de favoriser la chlorosulfonation. Par ailleurs, et bien que conduisant à des intermédiaires réactionnels d'une grande importance et qui sont les chlorures d'alcanesulfonyle, la chlorosulfonation par le mélange gazeux SO_2/Cl_2 , souffre d'inconvénients majeurs à savoir :

- 1- Formation inévitable de composés chlorés et de composés polysubstitués.
- 2- Nécessité d'utiliser de grandes quantités ou volumes de gaz pour faire introduire seulement de faibles quantités de réactifs.
- 3- Limitée par la faible solubilité des gaz dans les liquides hydrocarbonés.

Les chlorures d'alcanesulfonyle peuvent être préparés par des voies autres que photochimiques mais qui demeurent applicables à l'échelle du laboratoire seulement [40-41]. Il est toutefois utile de noter que vers 1945, des auteurs [36] ont proposé de remplacer le mélange gazeux SO_2/Cl_2 par le chlorure de sulfuryle dans la réaction de Reed. Cependant, cette réaction n'a pas connu l'essor escompté.

VII-1-2- Chlorosulfonation par le chlorure de sulfuryle:

Quelques travaux, notamment ceux de Kharasch [36a, 36b] proposent la substitution du chlore par le chlorure de sulfuryle dans la réaction de Reed [42], connaissant les propriétés de ce dernier comme agent de chloration (schéma 6).

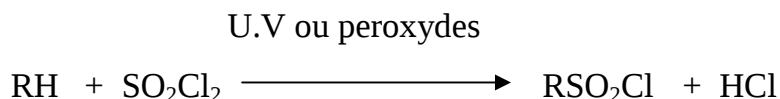


Schéma 6

Cependant cette réaction n'a pas eu d'importance technique, vu qu'elle se produit faiblement et donne lieu à une grande quantité de produits chlorés, d'où la complexité du mélange réactionnel [36a]. Les études concernant la chlorosulfonation par le chlorure de sulfuryle sont peu nombreuses et se limitent essentiellement à trois brevets [43- 45]. Ces brevets rapportent que la chlorosulfonation d'hydrocarbures aliphatiques et alicycliques avait lieu en utilisant le chlorure de sulfuryle en présence de lumière ou peroxydes. Cette réaction a été surtout appliquée au cyclohexane et a conduit au chlorure de cyclohexanesulfonyle [33d]. Cependant, aucune précision quant au rendement de la réaction et aux moyens d'identification employés n'est donnée.

D'après le brevet de M.S. Grubb [44], l'initiation de la réaction par les peroxydes est plus avantageuse. Selon l'auteur la lumière finit par noircir le mélange réactionnel d'où l'inefficacité de l'irradiation au bout d'un certain temps. Alors que M.S. Kharasch [43] et J. Ross [45], s'accordent à rapporter que la lumière est préférable vu le danger que représente l'utilisation des peroxydes. Il est également cité que la réaction peut avoir lieu en présence d'oxygène, alors qu'il est bien établi que l'oxygène inhibe la photochlorosulfonation.

Par ailleurs, J. Ross [45] propose de catalyser la réaction par du chlore tout en obtenant un rendement en chlorosulfonation pure de 64%, sans qu'il y ait formation de composés chlorés. Alors qu'il a été vérifié lors des travaux effectués dans notre laboratoire que la photolyse conduite dans les conditions de Ross donne lieu plutôt à une réaction de chloration avec un rendement faible [30a].

En général, les différents brevets reprenant cette réaction ne sont pas très explicites. Les conditions opératoires ne sont pas précisées et la composition du produit final, ainsi que le rapport entre la mono et la dichlorosulfonation sont rarement donnés. Le rapport entre la chloration et la chlorosulfonation n'est jamais rapporté. Les résultats non concluants ainsi obtenus, n'ont pas donné lieu à un développement de cette méthode.

VII-2- Optimisation de la photochlorosulfonation :

L'utilisation du chlorure de sulfuryle présente l'avantage d'éviter l'utilisation de gaz très corrosifs tel que le chlore, ce qui simplifie considérablement le montage expérimental. Sa nature liquide (B.P. 69.5°C) facilite la manipulation et permet un contrôle facile des quantités et des vitesses d'admission. Une première étude [46] a été réalisée sur un substrat modèle le n-heptane, sans utiliser de catalyseur. Les faibles rendements alors obtenus ont confirmé la nécessité du catalyseur pour une meilleure initiation du chlorure de sulfuryle.

Une étude plus approfondie s'en ait suivie sur des paraffines linéaires pures (n-heptane, n-dodécane, n-tétradécane, n-hexadécane, n-octadécane) en vue d'améliorer ces résultats [30]. Lors de cette étude, il a été montré que l'utilisation du dioxyde de soufre comme le revendique le brevet de J. Ross n'est d'aucune utilité. Il a été également montré que contrairement à ce qui est signalé par Ross et M.S. Kharasch [43, 45], certains catalyseurs tels que l'isothiocyanate de méthyle et l'acide oxalique donnaient plutôt lieu à la chloration, la part de la chlorosulfonation étant soit faible, soit totalement inhibée. Une étude systématique de la catalyse a été effectuée en vue d'aboutir à un catalyseur qui favoriserait la chlorosulfonation tout en donnant un bon rendement. Cette étude a permis de conclure que les meilleurs catalyseurs sont des composés aromatiques azotés. Le choix s'est porté sur la pyridine, l'un des catalyseurs qui donnait les meilleurs résultats [30a, 30b].

VII-3- Techniques de séparation des chlorures d'alcanesulfonyle :

Un parcours de la littérature montre que quelle que soit la réaction photochimique utilisée, le produit principal chlorure d'alcanemonosulfonyle est accompagné de produits secondaires qui diminuent ses performances [2, 17, 31]. En chlorosulfonation par le mélange de gaz SO_2/Cl_2 , les chlorures d'alcanesulfonyle désirés sont accompagnés d'alcane qui n'a pas réagi, de chloroalcane et de composés di et polychlorosulfonés, dont la formation est inévitable. La présence de ces derniers constitue un des points faibles du procédé [17, 31, 47]. Dans notre cas, le mélange réactionnel issu de la chlorosulfonation photochimique par le chlorure de sulfuryle sous nos conditions opératoires est libre de composés di ou polychlorosulfonés [30]. Néanmoins, il y a toujours formation des chloroalcane comme produit secondaires. La difficulté dans la séparation des chlorures d'alcanesulfonyle réside dans le fait que les méthodes usuelles de séparation telle que la distillation même sous vide n'est pas possible car ces derniers sont instables thermiquement. Certains auteurs conseillent de les convertir en fluorures de sulfonyle avant de les distiller car ces derniers sont plus stables thermiquement [17].

Il revient souvent que l'extraction liquide-liquide est la méthode la plus adaptée, d'où l'importance d'un choix judicieux du solvant d'extraction. D'une part, ce solvant doit avoir un point d'ébullition le plus bas possible pour que son élimination à la fin de l'opération soit aisée. Il doit d'autre part, solubiliser à un haut degré les composés désirés et à très faible degré les autres constituants du mélange réactionnel [24]. La littérature propose l'utilisation de nombreux solvants pour l'extraction des chlorures d'alcanesulfonyle.

Les brevets de D.J. potter et J. Ross [45] rapportent que les chlorures d'alcanesulfonyle sont relativement solubles dans certains solvants tels que les alcools, les esters, les nitroalcane et le dioxyde de soufre liquide où les composés chlorés sont faiblement solubles.

Dans le brevet de C.D. Kennedy [23], il est cité que la fraction extraite est refroidie jusqu'à cristallisation de la phase polaire. Le principe de cette méthode est que le mélange réactionnel peut être fractionné en différentes portions de différentes

polarités et que les chlorures d'alcanesulfonyle de haute polarité peuvent se cristalliser à basse température

Un autre brevet de O.C. Kerfoot en 1974 [24], rapporte une méthode de séparation des chlorures de sulfonyle (mono et di) provenant de la chlorosulfonation du n-hexadécane par extraction avec des solvants polaires tels que le nitrométhane, formiate de méthyle ou le dioxyde de soufre liquide. Afin de séparer par la suite les mono des di et polysulfonyle, l'auteur propose une extraction avec le nitrométhane qui solubilise plus les di et polysulfonyles vu leur polarité supérieure à celle des monosulfonyles. L'alcane qui n'a pas réagi peut être séparé, soit par distillation sous pression réduite, soit par cristallisation à froid à -5°C en utilisant le nitroéthane.

D'après les données bibliographiques, le dioxyde de soufre liquide est le solvant le plus approprié [14, 17, 23a, 24, 48] car il solubilise les chlorures de sulfonyle à un haut degré. Cependant, comme avec tout processus d'extraction, la séparation du produit désiré n'est possible qu'avec des étapes successives additives. L'opération doit être répétée plusieurs fois pour compléter la séparation des chlorures d'alcanesulfonyle de l'hydrocarbure qui n'a pas réagi. Sur le plan pratique comme l'extraction doit se dérouler à -10°C , un dispositif spécial est utilisé.

Un solvant très approprié d'après la littérature est l'acétonitrile [17, 31]. Ce solvant est aussi performant que le dioxyde de soufre liquide et l'extraction peut se faire à température ambiante. De même, il est utile de noter que dans le cas du n-dodécane, plusieurs solvants ont été testés, tels que le formiate de méthyle, l'éthanol, le nitroéthane, le nitrométhane et l'acétonitrile. Cependant seul l'acétonitrile a été retenu car il donne les meilleurs résultats [30c]. Il présente l'avantage de donner lieu à une extraction rapide et totale de tous les chlorures de sulfonyle. Pour ces raisons, nous l'avons utilisé comme solvant d'extraction, pour la séparation des chlorures d'alcanesulfonyle issus de la chlorosulfonation des n-alcane.

VIII- Les tensioactifs à base d'acides aminés :

VIII-1-Introduction :

Les acides aminés et les petits peptides constituent une alternative intéressante aux sucres. En effet, l'association d'un acide aminé ou d'un peptide polaire et d'un composé à longue chaîne non polaire, pour construire des structures amphiphiles,

permet l'obtention de molécules ayant une activité de surface élevée [49, 50]. Leurs propriétés permettent donc d'envisager leur utilisation dans les produits pharmaceutiques, cosmétiques, ménagers et alimentaires. Ils sont dérivés d'acides aminés basiques, neutres ou acides ou d'hydrolysats de protéine. Les méthodes de préparations incluent des procédés chimiques, enzymatiques et chemo-enzymatiques, avec un net avantage pour les procédés chimiques, en raison de leur coût de production relativement faible.

VIII-2- Obtention des tensioactifs à base d'acides aminés

De part la multifonctionnalité des acides aminés et des peptides, la chaîne lipophile peut être greffée selon des mécanismes différents (acylation, estérification, alkylation ou amidation) (schéma 12) [50].

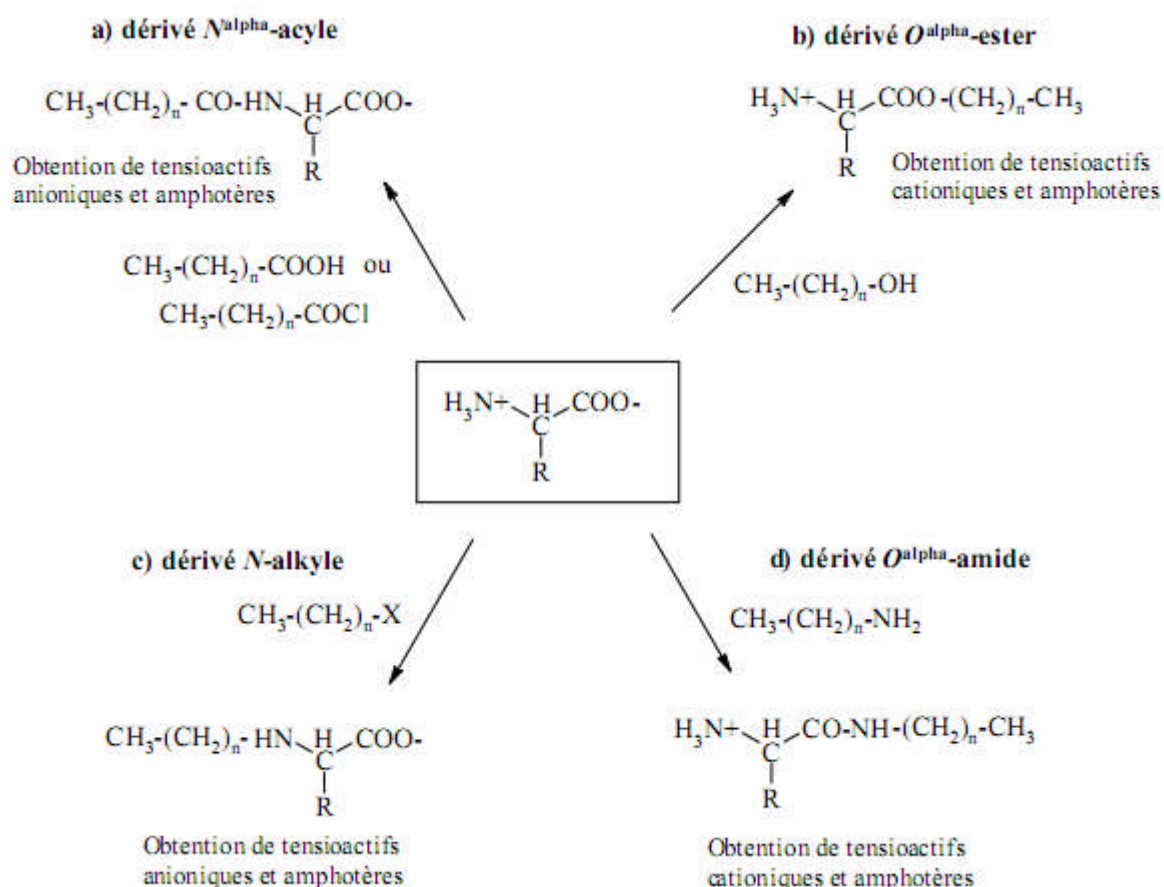
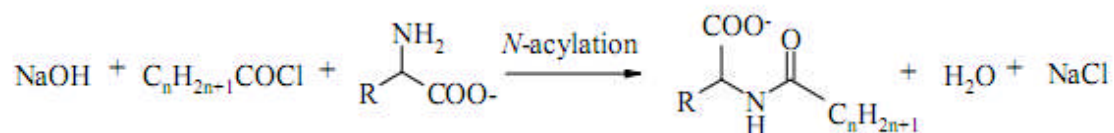


Schéma 12 : Les différents modes d'obtention de tensioactifs à base d'acides aminés

VIII-3 Les acides N^α-acylaminés:

Les acides N^α-acylaminés sont les plus rencontrés dans la littérature du fait de la réactivité plus élevée de la fonction amine sous forme basique par rapport à celle de la fonction carboxylate vis-à-vis des réactifs acyls. Il n'est donc pas nécessaire de protéger la fonction carboxylique pour acyler la fonction amine.

L'approche la plus simple pour la préparation d'acides N^α-acylaminés à longue chaîne est basée sur l'utilisation d'un chlorure d'acide ou d'un chlorure de sulfonyle, dans une solution aqueuse alcaline qui contient les acides aminés. Cette réaction a été introduite par Schotten (1844) et Baumann (1886). C'est l'approche la plus utilisée commercialement.

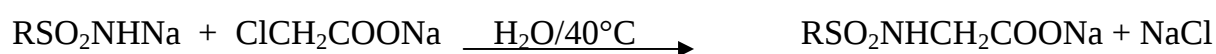


Réaction de N-acylation de Schotten-Baumann d'un acide aminé

Ainsi, des acides aminés, tels que la glycine, la méthionine, la sérine, l'alanine, la phénylalanine, la sarcosine, la valine, la leucine, et la lysine ont été acylés avec des chlorures d'acide de 8 à 18 atomes de carbone, selon la réaction de Schotten-Baumann, dans l'eau [51- 54].

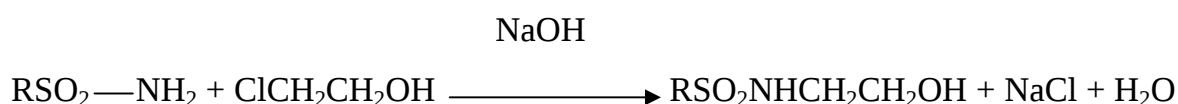
VIII-4 L'alcanesulfonamido acétate de sodium :

D'après la littérature [17], la réaction des sulfonamides avec des acides aliphatiques chlorés, particulièrement avec le chlorure d'acétate de sodium, permet de préparer l'alcanesulfonamido acétate de sodium. La réaction s'effectue suivant l'équation suivante :



L'alcanesulfonamido acétate de sodium est décrit dans la littérature comme un excellent agent émulsifiant pour les huiles et les cires, donnant des émulsions stables dans les eaux dures. Il possède également une grande affinité spécifique pour les surfaces métalliques, et appliqué sur l'acier, fait preuve de propriétés antirouille. Il est particulièrement utile, aussi dans la préparation des émulsions lubrifiantes utilisées pour le tréfilage de l'acier et des métaux non ferreux [2].

Un autre procédé proposé par la littérature [17, 25] pour la synthèse des N-éthanol alcanesulfonamides est la réaction des sulfonamides aliphatiques en milieu basique avec le chlorure d'éthanol.



Cependant, dans tous les cas proposés par la littérature, il faut d'abord obtenir l'alcanesulfonamide RSO_2NH_2 , puis la synthèse des alcanesulfonamides désirés.

X- Le N-alkyl alcanesulfonamido éthanol :

Un parcours de la bibliographie concernant les alcanesulfonamides substitués sur l'azote par un groupement hydroxyéthyl et par un groupement alkyle de formule générale $\text{RSO}_2\text{NR}'(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$, a montré qu'il y a peu d'articles concernant ce type de tensioactifs. Les plus connus à ce jour sont les alcanesulfonamides fluorés avec R' un groupement alkyl variant de C_1 à C_2 [55- 57].

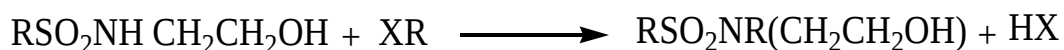
Dans l'article de Hans-Joachim Lehler [57], il est rapporté que les perfluorooctanesulfonamides, tels que les N-alkyl perfluorooctanesulfonamido éthanol et perfluorooctanesulfonamides ont été utilisés plus de 40 ans dans une gamme d'applications, notamment dans les pesticides, les traitements de surface pour les vêtements et l'ameublement, la protection du papier et autre applications diverses. Ce groupe de composés est idéalement adapté pour ces fins en raison des propriétés uniques telles que d'excellentes caractéristiques d'étalement, et une bonne activité de surface hydrofuge et oléfuge.

Xenia Trier [56] a exploré toute une gamme de tensioactifs polyfluorés de formule: $\text{F}(\text{CF}_2)_x\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ utilisé pour les matériaux de contact alimentaire, principalement à transmission oléfuge et hydrofuge sur du papier et du coton.

Par contre l'article de Guo-Lili [55] rapporte que les N-alkyl perfluorooctanesulfonamides de formule $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NHC}_n\text{H}_{2n+1}$ avec $n=2, 4, 6, 8$ sont des tensioactifs appliqués dans des systèmes non aqueux, tels que l'industrie du

revêtement, l'industrie de la peinture, l'exploitation pétrolière, processus d'extraction et de la catalyse micellaire.

D'après la littérature [57 - 60], ils sont obtenus par réaction des N-éthanol alcanesulfonamide avec un chloroalcane, selon le schéma réactionnel suivant :



Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes méthodes et conditions de synthèse des alcanesulfonamides citées dans la littérature, à partir des chlorures d'alcanesulfonyles ou de sulfonamides non ramifiés. Nous avons exposé également d'autres procédés de synthèse exigeant plusieurs étapes et conditions complexes.

Dans le chapitre suivant, nous décrivons le procédé mis au point pour la synthèse en une seule étape de sulfonamide primaire et secondaires à base d'un acide aminé qui est la glycine, et partant des chlorures d'alcanesulfonyle primaires et secondaires synthétisés, ainsi que les résultats d'analyse spectroscopique de tous les produits obtenus.

Bibliographie :

- [1]- N. Noiret, T. Benvegnu and D. Plusquellec, *Actualite Chimique*, 11-12:70, **2002**.
- [2]- A. M. Schwartz, J. W. Perry, "Surface Active Agents and Detergents", Knieger R.E. publishing Company, New York, **1977**.
- [3]- G. Broze, "Handbook of Detergents", 1st ed. by Marcel Dekker, New York, **1998**.
- [4]- K. S. Birdi, "Handbook of Surface and Colloid Chemistry ", 1st ed. by C. R. C press, New York, **1997**.
- [5]- F. Puisteuse, M. Seiller, "Galenica, Les Système Dispersés", Technique et Documentation Lavoisier, **1983**.

[6]-a- M. J. Rosen, " Surfactants and Interfacial Phenomena", ed. John Willey and Sons, **1978**.

b- Chitour S. E., « Physico-chimie des surfaces », Tome 1, 3 Ed, OPU Alger, **2011**.

[7]- ASPA « Syndicat National de Fabricants d'Agents de Surface et de Produits Auxiliaires Industriels », **1990**.

[8]- J. Porré; « Les dispersions aqueuses, suspension, émulsion mousses », Paris, **1975**.

[9]- P. Becher; « Emulsion Theory and Practice», Reinhold; New York, **1966**

[10]-C.I.D. « Comité International des Dérivés Tensioactifs », commission de terminologie, 2 nd ed., **1972**.

[11]- Holmberg K., Jönsson, Kronberg B., Lindmann B., "Surfactants and polymers in Aqueous Solutions", 2nd edition, John Wiley and Sons, England **2003**.

[12]- Focus on surfactants, published by Speciality Chemicals Magazine, 6, 5, **2008**.

[13]- U. Lehner, World Surfactants Congress CESIO, 6 , Berlin (Allemagne), **2004**.

[14]-a- La Recherche 250, vol. 24, 18, **1993**.

b- Malle K.G., Git Fachz. Lab., 5, 422, **1993**.

[15]- Ho Tai L., « Détergents et produits de Soins corporels », 1 ed. paris : DUNOD, **1999**.

[16]- B. Johnson, J. Am. Chem. Soc, 36 372, **1914**.

[17]- F. Asinger, "Paraffin's Chemistry and Technology", ed. by Pergamon Press, **1968**.

[18]- O. J. C. Buzy, U. S. P. O., 0 276 182, **1988**.

[19]- R. S. Sandler, L.Hemlock, U. S. P. O., 0 371 271 B1, **1989**.

[20]- R. S. Sandler, U .S .P. O., 2 028 717, **1991**.

[21]- N. Ronchi, E. Pallucca, D. Tarallo, U. S. P. O., 2 708 266, **1994**.

[22]- G. S. Smith, U. S. P. O., 5 599 983, **1997**.

[23]- a- C. D. Kennedy, U. S. P. O., 3 755 439, **1973**.

b- C. D. Kennedy, U. S. P. O., 3 746 759, **1973**.

[24]- O. C. Kerfoot, A. J. Lundeen, C. D. Kennedy, U. S. P.O., 3 808 272, **1974**.

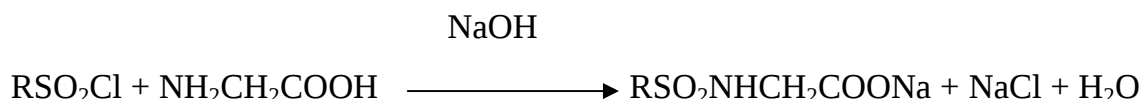
[25]- A. M. Braum, M. Th. Maurette, E. Oliveros, "Technologie Photochimique", Presses Polytechniques Romandes, **1983**.

- [26]- H. Pattberg, S. Welper, U. S. P. O., 5 536 430, **1996**.
- [27]- J. Frantisek, U. S. P. O., 4 175 062, **1989**.
- [28]- K. Engelskirchen, U. S. P. O., 4 755 318, **1996**.
- [29]- E.Reinwald, U. S. P. O., 4 071 377, **1978**.
- [30] - a- A. Tazerouti, "Thèse de Doctorat d'Etat", U.S.T.H.B, Alger, **1994**.
b- A. Tazerouti, S. Rahal and J. Ph. Soumillion, J. Chem. Res., 1101-1119, **1994**.
c- H. Azira, "Thèse de Magister", U.S.T.H.B, Alger, **1997**.
d- N. Assassi, "Thèse de Magister", U.S.T.H.B, Alger, **1999**.
e- H. Azira, N. Assassi, A. Tazerouti, J. Surfactants Detergents, 6, 1, **2003**.
f- N. Assassi, H. Azira, A. Tazerouti, J. Surfactants Detergents, 9, 249-259, **2006**.
- [31]- W. H. Lockwood, chem. Ind., 62, 760-763, **1948**.
- [32]- M. Trautman et al., Tenside Detergents, 21, 2, 152-155, **1984**.
- [33]- a- C. F. Reed, U. S. P. O., 2 046 090, **1936**.
b- C. F. Reed, U. S. P. O., 2 263 312, **1941**.
c- K. Holmberg, "Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry", ed. by K. Holmberg, John Wiley and Sons, **2001**.
d- Z. Hachaichi, "Thèse de Magister", USTHB, Alger **1986**.
- [34]- J. M. Tinker, P. L. Grove and A. L. Fox, U. S. P. O., 2 174 507, **1939**.
- [35]- H. B. Hass, E .T. Mc Bee and L. F. Hatch, Ind. Eng. Chem., 29, 1335, **1937**.
- [36]- a- M. S. Kharasch and A. T. Read, J. A. C. S., 61, 3089, **1939**.
b- M. S. Kharasch, T. H. Chao and H. C. Brown, J. A. C. S., 62, 2393, **1940** .
- [37]- H. J. Schumacher and J. Stauff, Die Chemie, N°45/46 341, **1942**.
- [38]- J. F. Black, U. S. P. O., 2 947 094, **1961**.
- [39]- F. Asinger, Jahrg, 77, N°3-4, 191-194, **1944**.
- [40]- W. P. K. Flanagan, Patent Specfication, 879 900, **1961**.
- [41]- a- B. Johnson and L. B. Douglas, J. A. C. S., 61, 2548, **1939**.
b- A. Clarck, London P. O., 879 900, **1960**.
- [42]- I. Tabuschi and H. Kitagushi, Synth. Reagents, 4, 336-396, **1981**.
- [43]- M. S .Kharasch, U. S. P.O., 2 383 319, **1945**.

- [44]- H. M. Grubb and E. B. Tucker, U. S. P. O., 2 374 193, **1945**.
- [45]- J. Ross, D. J. Botter and S. Yolles, U. S. P. O., 2 434 7436, **1948**.
- [46]- A. Tazerouti, "Thèse de Magister", U. S. T. H. B., Alger, **1988**.
- [47]- L. N. Britton, journal of surfactants and detergents, 11, 1, 109-112, **1998**.
- [48]- K.G. Malle, Git Fachz. lab., 5, 422-429, **1993**.
- [49]- M.R. Infante, L. Perez, A. Pinazo , P. Clapes , M.C. Moran, M. Angelet, M.T. Garcia and M.P. Vinardell, Comptes Rendus Chimie, 7(6-7):583, **2004**.
- [50]- M.R. Infante, A. Pinazo and J. Seguer, Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects. 123-124:49, **1997**.
- [51]- E.B. Kester , them.Patent N° US2463779, **1949**.
- [52]- E. Jungermann, J.F. Gerecht and I.J. Krems, Journal of the American Chemical Society. 78:172, **1956**.
- [53]- V.N. Iyer, G.N. Sheth and V.V.R. Subrahmanyam, Journal of the Indian Chemical Society. 59(7):856, **1982**.
- [54]- A. George , J. Modi , N. Jain and P. Bahadur, Indian Journal of Chemistry, Section A: Inorganic, Bio-inorganic, Physical, Theoretical & Analytical Chemistry. 37A(11):985, **1998**.
- [55]- Guo-LiLi, Li-Qiang Zheng, journal of fluorine chemistry 130, 674-681, **2009**
- [56]-Xenia Trier, Kit Granby, Environ Sci Pollut Res, **2010**.
- [57]-Hans-Joachim Lehmler, Rama Rao, Journal of Fluorine Chemistry 128, 595-607, **2007**.
- [58]- Luca Monfregola, Stefania De Luca, journal amino acids, 41: 981-990 **2011**.
- [59]- Mc Graw-Hill, Series in advanced chemistry, second Edition, Jerry March, Tokyo, **1977**.
- [60]-Francis A. Carey, Chimie Organique Avancée, "Structure Moléculaire et mécanismes réactionnels, Tome 1, 3rd, **2000**.

Chapitre II
Synthèse et
caractérisation des
sels d'acide alcanesulfonamido acétates de sodium

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédant les tensioactifs de type $R-SO_2-NH-CH_2-COONa$ sont obtenus moyennant plusieurs étapes, c.a.d préparer le sulfonamide RSO_2NH_2 , son sel de sodium, puis le faire réagir avec le chlorure d'acétate de sodium. Nous nous proposons de préparer l'alcanesulfonamido acétate de sodium en une seule étape : la condensation des chlorures de sulfonyle avec des acides aminés en présence de NaOH. La réaction devrait s'effectuer suivant l'équation suivante:

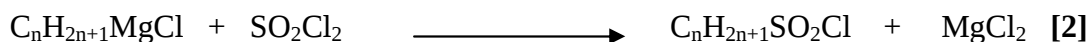
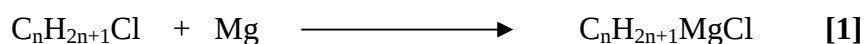


Les chlorures d'alcanesulfonyl RSO_2Cl sont obtenus par photochlorosulfonation de n-alcanes (C_{12} , C_{14} , C_{16} , et C_{18}). Les composés synthétisés sont caractérisés par les méthodes spectroscopiques usuelles d'analyse. Les chlorures d'alcanesulfonyle primaires sont obtenus par voie de synthèse chimique.

A- SYNTHESE DES CHLORURES D'ALCANESULFONYLE PRIMAIRES ET SECONDAIRES.

I- Synthèse des chlorures d'alcane-1-sulfonyle:

Les chlorures d'alcanesulfonyles primaires sont obtenus à partir des chloroalcanes primaires en C_{12} , C_{14} , C_{16} et C_{18} en passant par l'intermédiaire du réactif de Grignard, selon le schéma réactionnel suivant :



$$n = 12, 14, 16 \text{ et } 18$$

Mode opératoire :**Première étape :**

1.1 moles de magnésium en tournures et un cristal d'iode sont placés dans un ballon tricol. 0.12 mole des chloro-1-alcane dans 100 ml d'éther préalablement séché sur du sodium sont versés dans le ballon de façon à recouvrir la totalité du magnésium. Le ballon est surmonté d'un réfrigérant portant un tube à chlorure de calcium et une ampoule à addition à pression constante contenant 0.88 mole de chloro-1-alcane dans 350 ml d'éther sec, et d'une entrée d'azote sec.

Le ballon est placé dans un bain marie. La réaction démarre lorsque la couleur jaune due au cristal d'iode disparaît et quand le mélange devient trouble avec apparition d'un léger reflux. Le bain est alors éliminé. L'agitation et l'addition goutte à goutte du chloro-1-alcane sont commencées. A la fin de l'addition, l'agitation et le reflux sont maintenus pendant une heure pour compléter la formation du réactif de Grignard.

Deuxième étape :

Le réactif de grignard ainsi obtenu est ajouté goutte à goutte à une solution de chlorure de sufuryle (2 moles) dans l'hexane, maintenu à 0°C à l'aide d'un bain de glace. L'agitation est poursuivie après la fin de l'addition à température ambiante pendant 24 heures. Après hydrolyse du mélange réactionnel, les phases aqueuses sont rassemblées et extraites à l'éther. Les phases éthérées sont rassemblées avec la phase organique et séchées sur du sulfate de sodium. L'éther et l'hexane sont par la suite évaporés après filtration de la solution. Un liquide jaune est obtenu. Après refroidissement, un précipité blanc est formé et récupéré par filtration. Les chlorures d'alcane-1-sulfonyles sont recristallisés dans de l'éther de pétrole.

II- Analyses des chlorures d'alcanesulfonyle primaires:

Tous les produits synthétisés sont analysés, et les résultats des analyses sont présentés dans ce qui suit.

II-1 Analyse par Infra-Rouge :

L'exploitation des résultats de l'analyse par I.R. du solide blanc réalisé en pastille KBr (figure1-II, 2-II, 3-II, 4-II, annexe I, page 140, 141), montre les deux bandes d'absorption caractéristiques du groupement --SO_2 (tableau1-II):

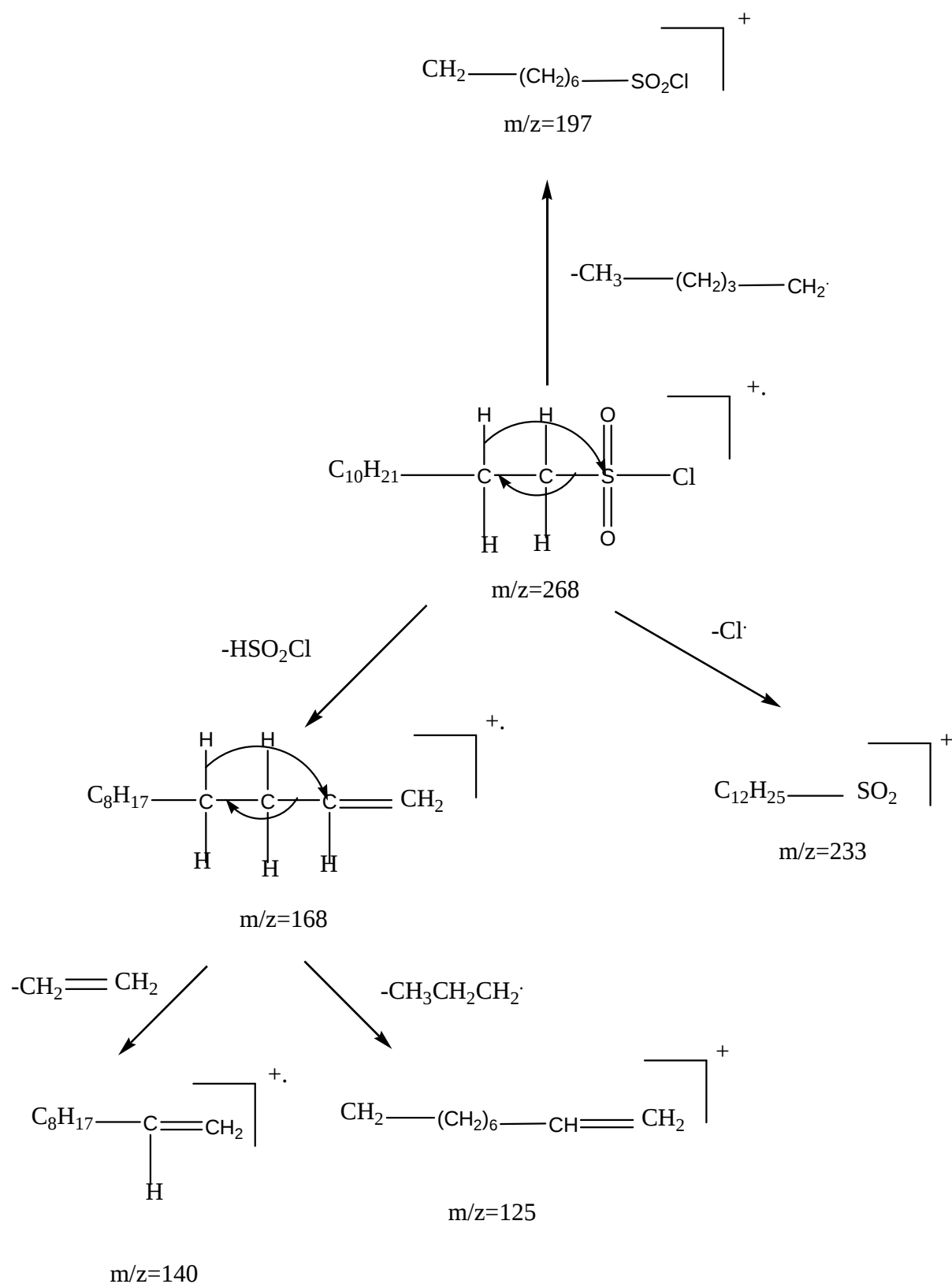
Tableau 1-II : Bandes caractéristiques d'absorption du groupement --SO_2 :

Produits	Littérature [3, 4, 5]	Résultats expérimentaux (SO_2)
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_2\text{Cl}$	1335 cm^{-1} 1175 cm^{-1}	1153 cm^{-1} 1356 cm^{-1}
$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SO}_2\text{Cl}$		1156 cm^{-1} 1377 cm^{-1}
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_2\text{Cl}$		1152 cm^{-1} 1353 cm^{-1}
$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SO}_2\text{Cl}$		1152 cm^{-1} 1349 cm^{-1}

II-2 Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS/EI) :

a-Analyse du chlorure de dodécanesulfonyle primaire :

Comme le chlorure de dodécanesulfonyle primaire peut être analysé directement en C.P.G. sans dérivation au préalable, une analyse de ce composé a été réalisée par GC-MS en mode impact électronique (I.E) (figure 5-II, annexe I, page 142). L'examen du spectre de masse du chlorure de dodecane-1-sulfonyle a permis de relever le pic à m/z 233 qui correspondrait au fragment $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_2^+$, résultant de la rupture de la liaison S-Cl. La rupture de la liaison C-C à différentes positions de la chaîne linéaire du fragment $\text{C}_{12}\text{H}_{24}^+$ à m/z 168 donne lieu à des pics à m/z 97, 83 et 55 qui correspondraient aux fragments respectifs $\text{C}_7\text{H}_{13}^+$, $\text{C}_6\text{H}_{11}^+$ et C_4H_7^+ indiquant la présence d'une chaîne hydrocarbonée linéaire au sein de la molécule. Une proposition de fragmentation est présentée pour expliquer les pics les plus importants observés (schéma 1).

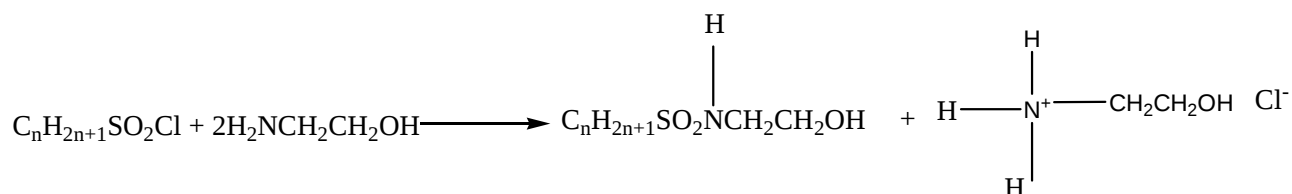
**Schéma 1:** Proposition de fragmentation du chlorure de dodécanesulfonyle primaire

a- Analyse par GC-MS des chlorures de tétradécane, hexadécane et octadécanesulfonyles primaires :

L'analyse des chlorures d'alcanesulfonyles par CPG peut être réalisée directement sans dérivation au préalable pour des chaînes hydrocarbonées jusqu'en C₁₂. Au-delà de cette longueur de chaîne, ces composés doivent être dérivés avant leur analyse. Il a donc été nécessaire pour la suite de nos travaux de dériver les chlorures de tétradécane, hexadécane, octadécanesulfonyle en N-éthanol alcanesulfonamides thermiquement plus stables [6].

b-1- Synthèse du N-éthanol alcanesulfonamide primaire :

Dans le but d'éviter de passer par plusieurs étapes, nous nous proposons de synthétiser le N-éthanol alcanesulfonamide en une seule étape à partir des chlorures de sulfonyle et l'éthanolamine selon le schéma réactionnel suivant :



Mode opératoire:

Une solution de 10 m moles de chlorure d'alcanesulfonyle et 10 ml d'éther sec sont ajoutés goutte à goutte, sous agitation magnétique à 0°C, à une solution de 30 m moles d'éthanolamine dans 10 ml d'éther sec. A la fin de l'addition, le mélange est chauffé à reflux pendant 15 minutes. Le mélange refroidi, est filtré. On obtient alors un solide blanc. Le produit est ensuite purifié par recristallisation dans l'eau.

b-2-Analyse des N-éthanol tétradécane, hexadécane, octadécanesulfonamides primaires par GC-MS/EI:

L'analyse des N-éthanol tétradécane, hexadécane et octadécanesulfonamides primaires a été réalisée par GC-MS en mode I.E (figure 6-II, 7-II et 8-II, annexe I, page 142, 143). Il est remarqué la présence des pics à m/z 261, m/z 289, m/z 317 et qui correspondraient respectivement aux fragments $[\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SO}_2]^+$, $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_2]^+$ et

$[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SO}_2]^+$. On remarque aussi la présence du pic de base à m/z 30. Il correspondrait au fragments $[\text{CH}_2\text{O}]^+$. Les pics à m/z 290, 318 et 346 sont présents sur les spectres de masse. Ces pics correspondrait respectivement aux fragments $[\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SO}_2\text{NHCH}_2]^+$, $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_2\text{NHCH}_2]^+$ et $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SO}_2\text{NHCH}_2]^+$. Il est repéré également sur tous les spectre les pics à m/z 85, 71 et 57 qui correspondent respectivement aux fragments $[\text{C}_6\text{H}_{13}]^+$, $[\text{C}_5\text{H}_{11}]^+$ et $[\text{C}_4\text{H}_9]^+$, indiquant ainsi la présence de la chaîne hydrocarbonée linéaire au sein de la molécule. Une proposition de fragmentation est présentée pour expliquer les pics les plus importants [3, 6] (schéma 2, 3, 4).

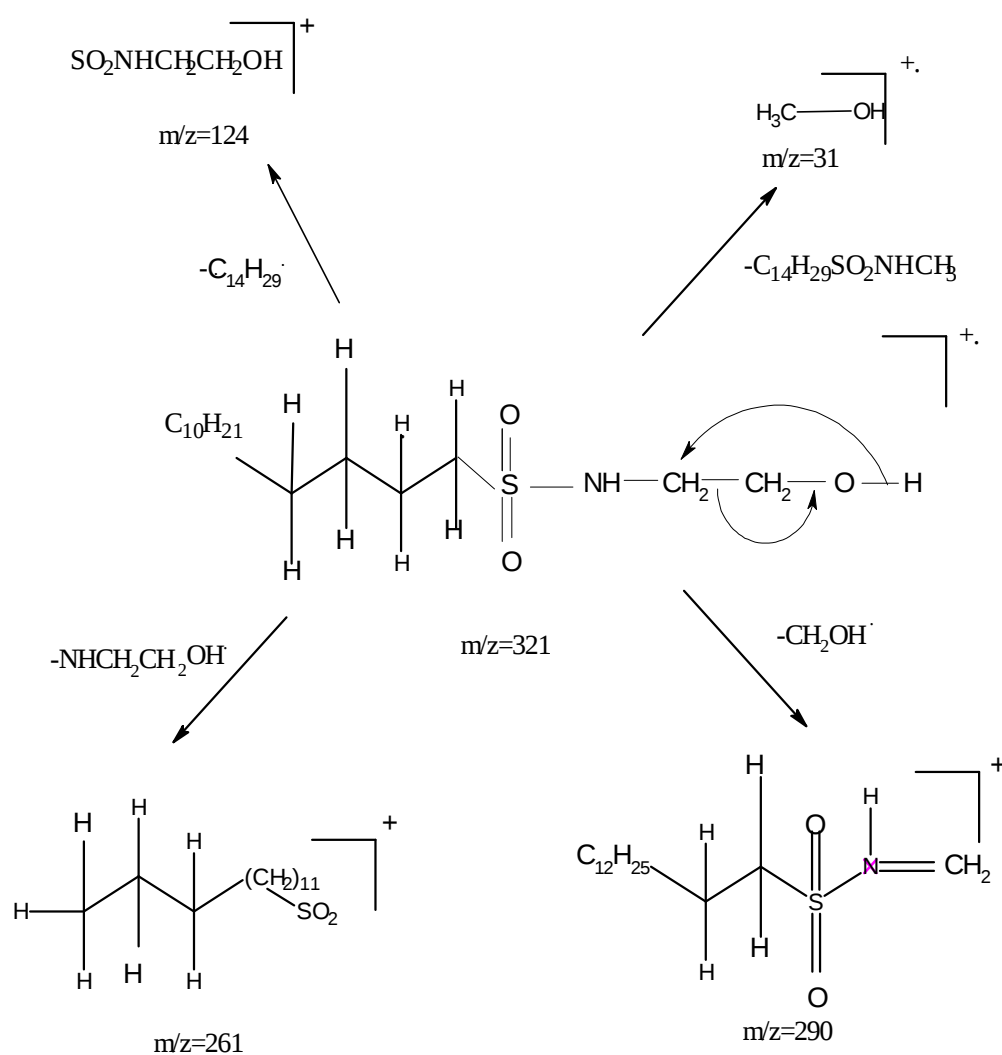


Schéma 2: Proposition de fragmentation du N-éthanol tétradecanesulfonamide primaire

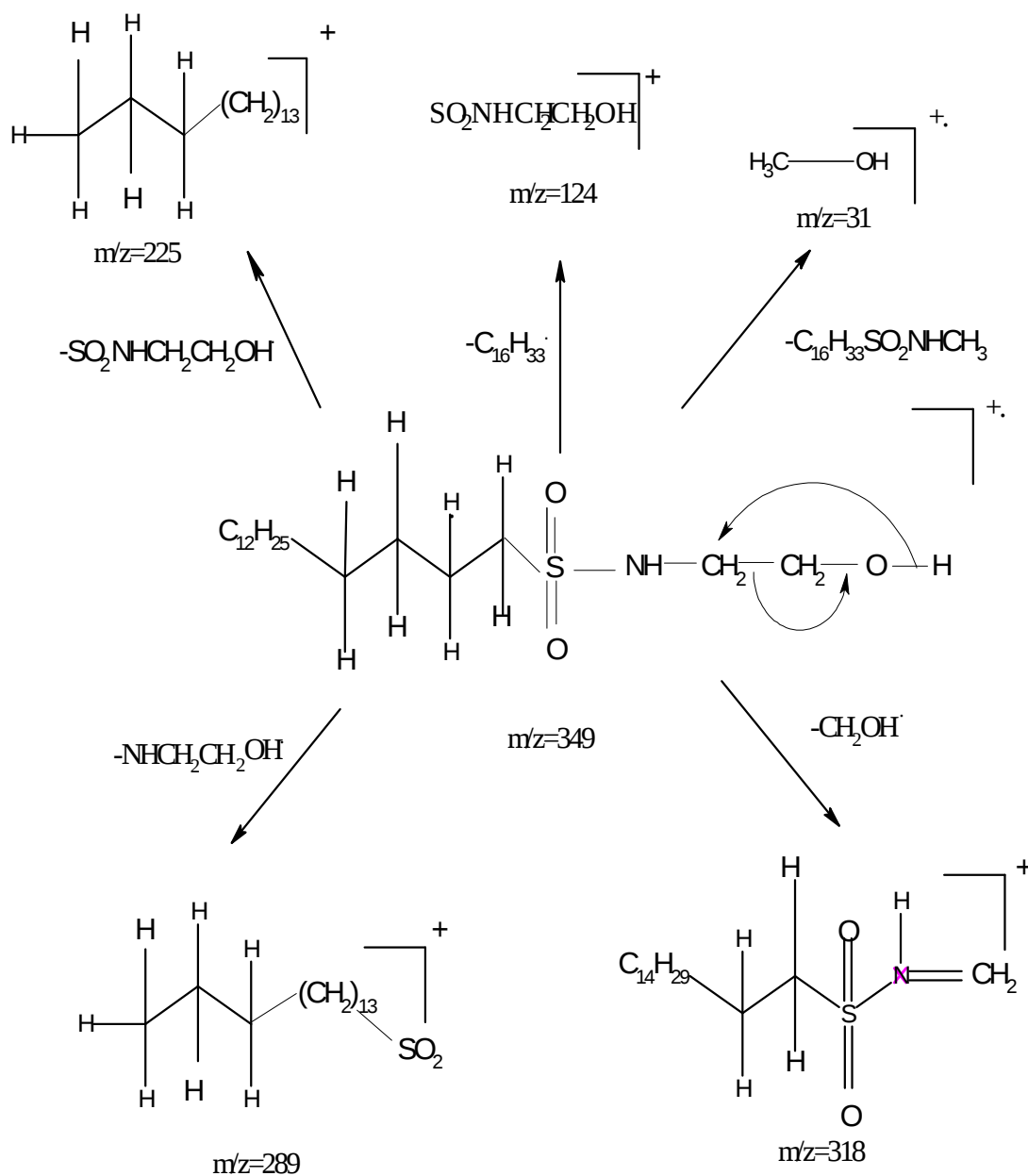


Schéma 3: Proposition de fragmentation du N-éthanol hédécaneulfonamide primaire

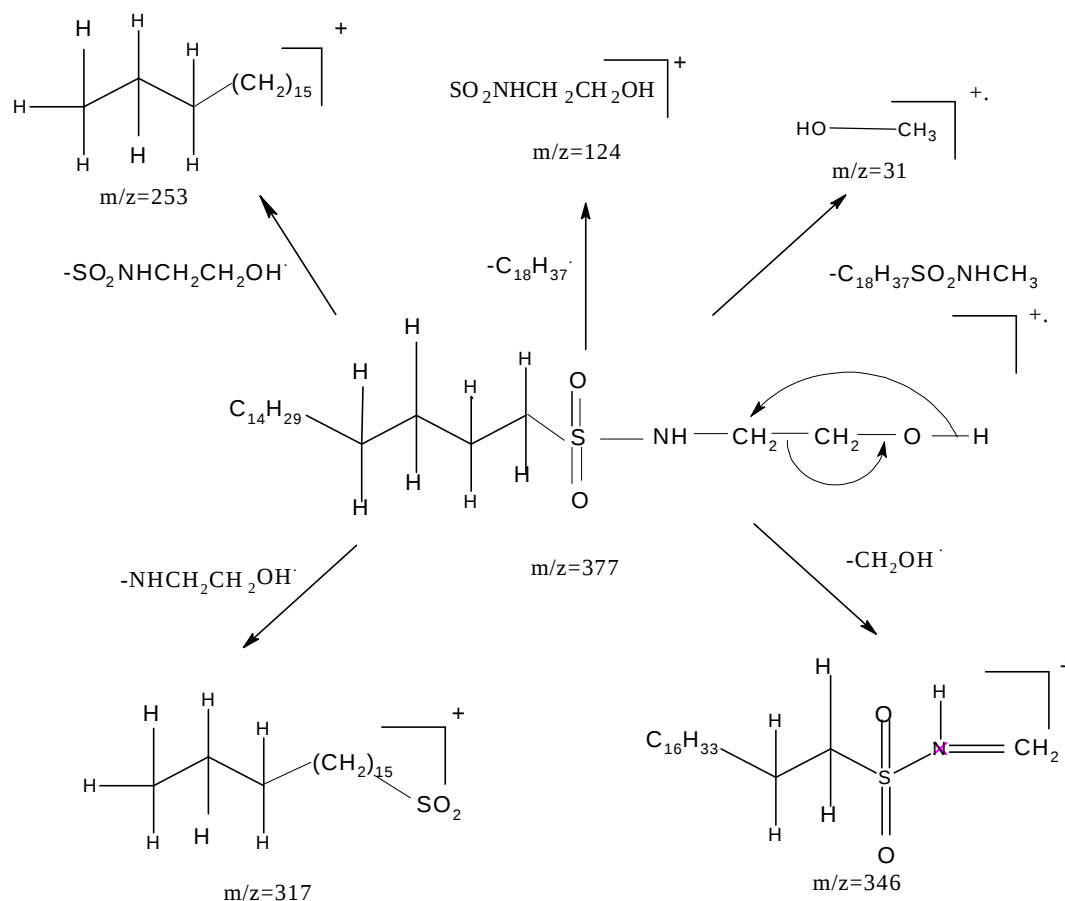


Schéma 4: Proposition de fragmentation du N-éthanol octadécanesulfonamide primaire

II-3 Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire du proton :

L'analyse par R.M.N du proton (figure 9-II, annexe I, page 144) du chlorure de dodécane-1-sulfonyl, réalisée dans du chloroforme deutéré avec le tétraméthylsilane comme standard interne, révèle les résultats suivants (tableau 2-II):

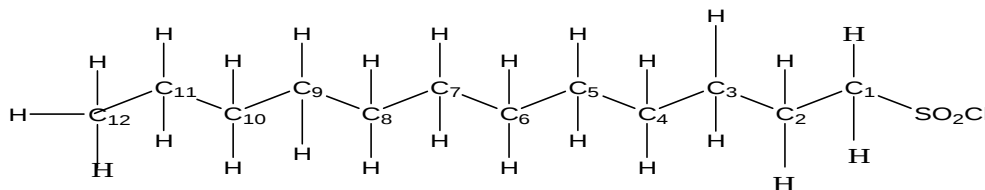
Tableau 2-II: Déplacements chimiques du proton du chlorure de dodécanesulfonyle primaire.

Solvant	Déplacements chimiques (ppm) et type de proton correspondant
CDCl ₃	1.13 (H_d, t, 3H, CH₃) 1.45-1.70 (H, m, 16H, CH₂). 1.75 (H_c, q_i, 2H, CH₂). 2.28 (H_b, q_i, 2H, CH₂). 3.9 (H_a, t, 2H, CH₂).

II-4 Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire du carbone 13 :

L'analyse par R.M.N du ¹³C (Figure 10-II, annexe I, page 144), du chlorure de dodécane-1-sulfonyl réalisée dans les mêmes conditions que la R.M.N du proton, révèle la présence de douze signaux, indiquant la présence de douze types d'atomes de carbone. Les valeurs des déplacements chimiques obtenus sont présentées dans le tableau 3-II:

Tableau 3-II: Déplacements chimiques du ^{13}C du chlorure de dodécane-1-sulfonyle



	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
Résultats expérimentaux (ppm)	65.86	32.28	29.96	29.94	29.82	29.70
	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂
	29.55	29.28	27.97	24.65	23.08	14.52

II-5 Analyse élémentaire:

L'analyse élémentaire du chlorure de dodécane-1-sulfonyle primaire montre les résultats suivants (Tableau 4-II):

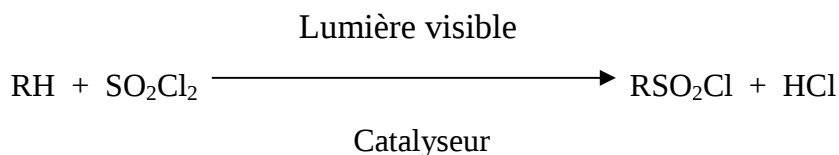
Tableau 4-II: Analyse élémentaire du dodécane-1-sulfonyle

C ₁₂ H ₂₅ SO ₂ Cl	C %	H %	S %
Résultats théoriques	53.61	9.31	11.91
Résultats expérimentaux	53.79	9.43	12.12

III- Synthèse des chlorures d'alcanesulfonyle secondaires :

La réaction de chlorosulfonation des n-paraffines conduit entre autres aux chlorures d'alcanesulfonyle secondaires (RSO₂Cl). Ces derniers sont des intermédiaires réactionnels d'une grande importance, entre autres précurseurs des tensioactifs anioniques et des alcanesulfonamides.

Pour cela, nous avons repris le procédé de chlorosulfonation mis au point au sein de notre laboratoire lors de travaux antérieurs [8]. Il s'agit de substituer le mélange de gaz SO₂ et Cl₂ par un réactif liquide, le chlorure de sulfuryle. L'autre avantage est que ce procédé ne nécessite plus l'utilisation des rayons U.V, puisque la lumière visible permet l'initiation de la réaction moyennant un catalyseur.



III-1 Description du montage expérimental de chlorosulfonation :

Il est constitué d'un ballon en pyrex de 100 ml à 3 cols équipé d'un thermomètre, d'une entrée de gaz, et d'une ampoule à addition à pression constante surmontée d'un réfrigérant. Un cristalliseur contenant un mélange (eau+glace) est prévu pour refroidir éventuellement le ballon. Le réacteur est complété par une ligne d'arrivée d'azote. Cette ligne est constituée de trois flacons laveurs dont deux de sécurité et un contenant de l'acide sulfurique concentré pour le séchage du gaz. L'irradiation est assurée de façon continue par 2 lampes à Tungstène de puissance 150W. Les gaz non réagis et ceux produits par la réaction sont neutralisés par une solution de soude concentrée à la sortie du réacteur.

III-2 Mode opératoire :

0.345 mole de n-alcane (dodécane, tétradécane, hexadécane, octadécane) préalablement distillé à pression atmosphérique est introduit dans le ballon réactionnel. 0.172 mole de chlorure de sulfuryle, fraîchement distillé sous courant d'azote jusqu'à obtention de fractions incolores, est introduit dans l'ampoule à addition à pression constante. Le catalyseur est introduit dans le réacteur. L'installation est purgée à l'azote une demi-heure avant le début de la réaction. La lampe est allumée et l'addition goutte à goutte du chlorure de sulfuryle commence. A la fin de la réaction, l'installation est purgée à l'azote pendant une demi-heure. Le produit issu de la réaction est lavé avec de l'eau distillée, et avec une solution de bicarbonate de soude jusqu'à neutralité des eaux de lavage. Le produit est ensuite analysé directement par chromatographie en phase gazeuse.

III-3 Analyse du mélange réactionnel par chromatographie en phase gazeuse (C.P.G) :

La méthode d'analyse choisie pour la détermination de la composition du mélange issu de la photolyse est la chromatographie en phase gazeuse. L'analyse par CPG des chlorures du dodécanesulfonyl révèle la présence de deux groupes de pics (figure 11-II, annexe I, page 145). Le premier est constitué du n-dodécane non réagi et des composés chlorés. Le second groupe est composé des six pics correspondant aux 6 isomères de position du chlorure de dodécanesulfonyl.

L'analyse chromatographique a été réalisée en deux étapes, d'abord une analyse en isotherme à 180°C des composés chlorés, puis en programmation de température jusqu'à 210°C pour l'analyse des produits chlorosulfonés.

Les isomères en position 1 ont été identifiés par injection croisée du chloro-1-dodécane et chlorure de dodécane-1-sulfonyl préparés par voie de synthèse.

III-4 Analyse des isomères de position des chlorures d'alcanesulfonyl par GC-MS/EI :

III-4-1 Analyse des isomères de position du chlorure dodécanesulfonyl par GC-MS/EI :

Afin de confirmer les résultats précédents, l'analyse par GC-MS en mode impact électronique a été utilisée comme méthode d'analyse des isomères de position pour les chlorures de dodécanesulfonyl. Contrairement aux chlorures, l'ensemble des chlorures de dodécanesulfonyl ont pu être séparés sauf pour les isomères 5 et 6.

Les spectres de masse obtenus lors de l'analyse par GC-MS en mode I.E (figures 12-II et 13-II, annexe I, page 146, 147), révèlent l'absence du pic de l'ion moléculaire $[C_{12}H_{25}SO_2Cl]^+$ à m/z 268 pour tous les isomères. Par contre, le pic à m/z 233 et qui correspond au départ du chlore, et donc à la rupture de la liaison S-Cl pour donner le fragment $[C_{12}H_{25}SO_2]^+$ est présent pour tous les isomères. La rupture de la liaison C-C à différentes positions de la chaîne linéaire du fragment $C_{12}H_{24}^+$ à m/z 168 donne lieu à des pics à m/z 97, 83 et 55 qui correspondent aux fragments respectifs $C_7H_{13}^+$, $C_6H_{11}^+$ et $C_4H_7^+$ indiquant la présence d'une chaîne hydrocarbonée linéaire au

sein de la molécule. Une proposition de fragmentation est présentée pour expliquer les pics les plus importants observés (schéma 5).

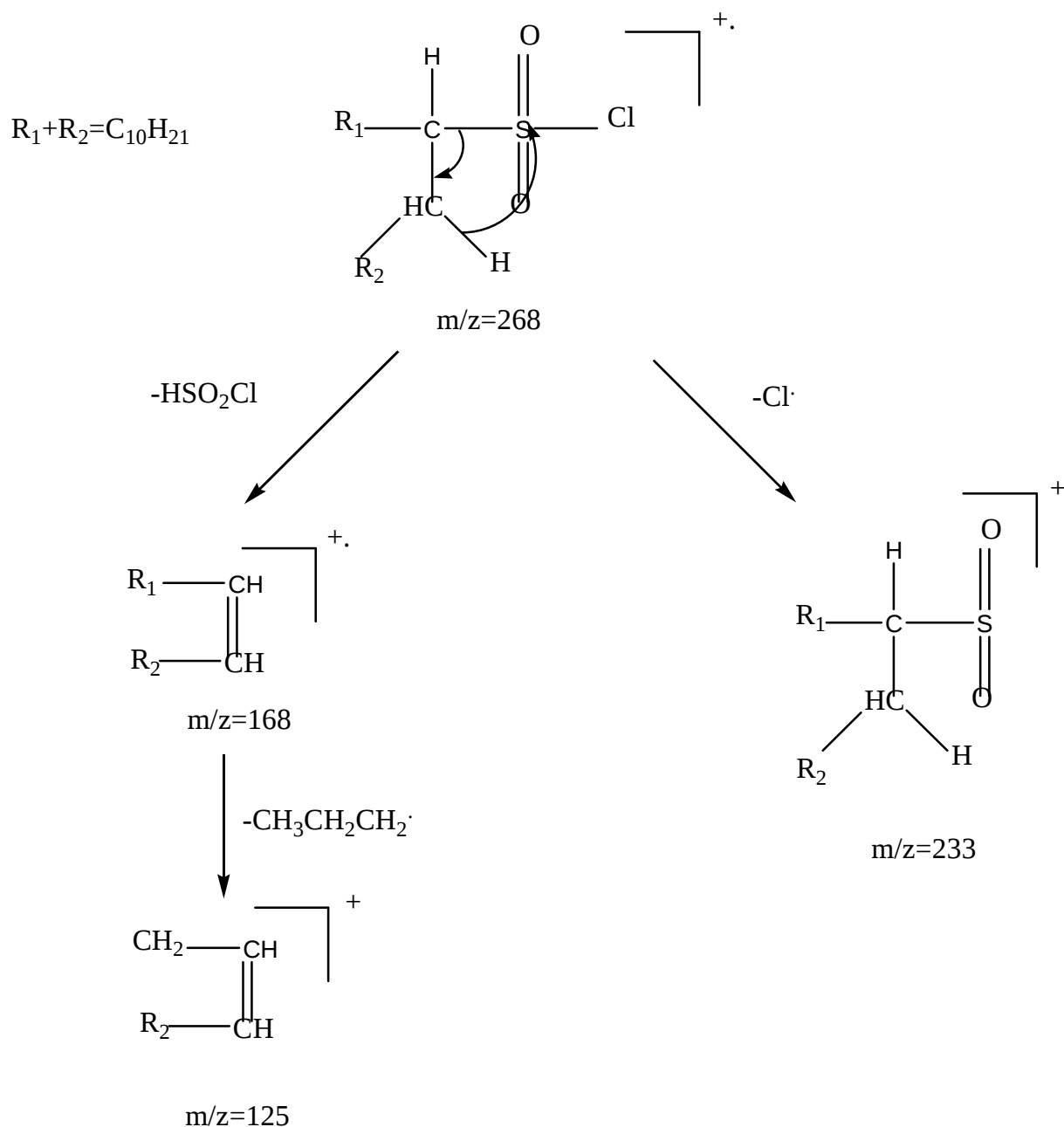


Schéma 5: Proposition de fragmentation des chlorures de dodécanesulfonyle secondaires

L'analyse des chlorures d'alcanesulfonyl par GC-MS en C_{14} , C_{16} , C_{18} doit être précédée par leur dérivation en sulfonamides.

III-4-2 Synthèse des N-éthanol alcanesulfonamides secondaires :

Les conditions expérimentales sont similaires à celles utilisées pour la synthèse du N-éthanol alcanesulfonamide primaire. Le produit résultant est dans ce cas deux phases, une phase inférieure, et une phase supérieure comportant le produit attendu. La phase supérieure est récupérée, puis l'éther est évaporé menant à un liquide jaune.

III-4-2-1 Analyse des isomères de position des chlorures d'alcanesulfonamides par GC-MS/EI :

a- Analyses du N-éthanol tétradécane, hexadécane et octadécanesulfonamides :

L'analyse des N-éthanol tétradécane, hexadécane et octadécanesulfonamides secondaires a été réalisée par GC-MS en mode I.E (figures 14-II-26-II, annexe I, page 148-160). Il est remarqué la présence pour tous les isomères les pics à qui correspondent aux fragments $[RSO_2NHCH_2]^+$ et $[RSO_2]^+$.

Les pics qui correspondraient aux fragments R sont présents sur les spectres de masse de tous les isomères sauf pour l'isomère en position 1 où ils sont absents.

Il est repéré également les pics à m/z 85, 71 et 57 qui correspondraient respectivement aux fragments $[C_6H_{13}]^+$, $[C_5H_{11}]^+$ et $[C_4H_9]^+$, indiquant ainsi la présence de la chaîne hydrocarbonée linéaire au sein de la molécule. Une proposition de fragmentation est présentée pour expliquer les pics les plus importants [3, 6] (schéma 6, 7, 8). L'identification du spectre relatif à l'isomère primaire a été réalisée par comparaison avec les spectres des N-éthanol tétradécane, hexadécane et octadécane-1-sulfonamides synthétisés séparément.

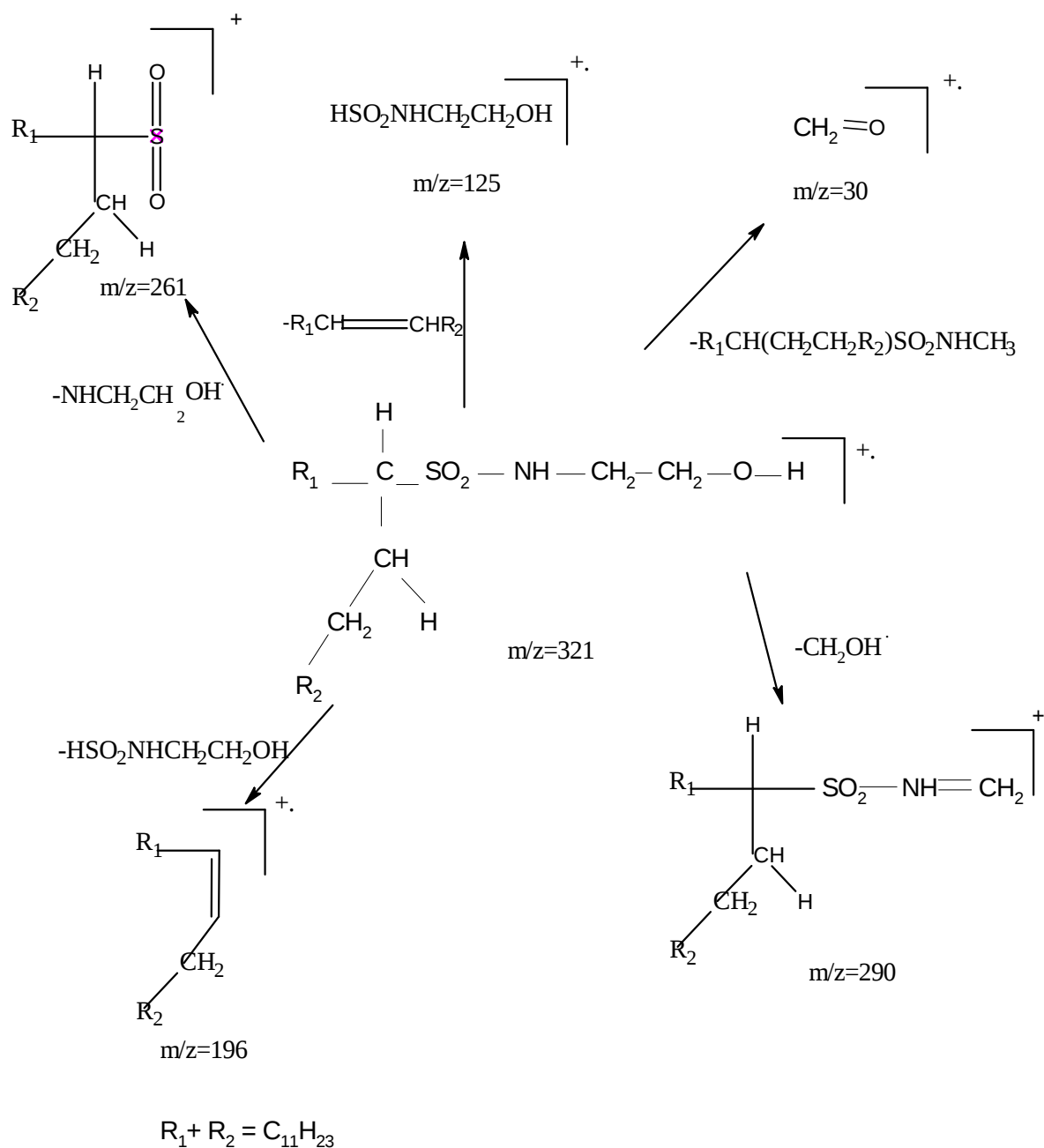


Schéma 6: Proposition de fragmentation des N-éthanol tétradécanesulfonamides secondaires

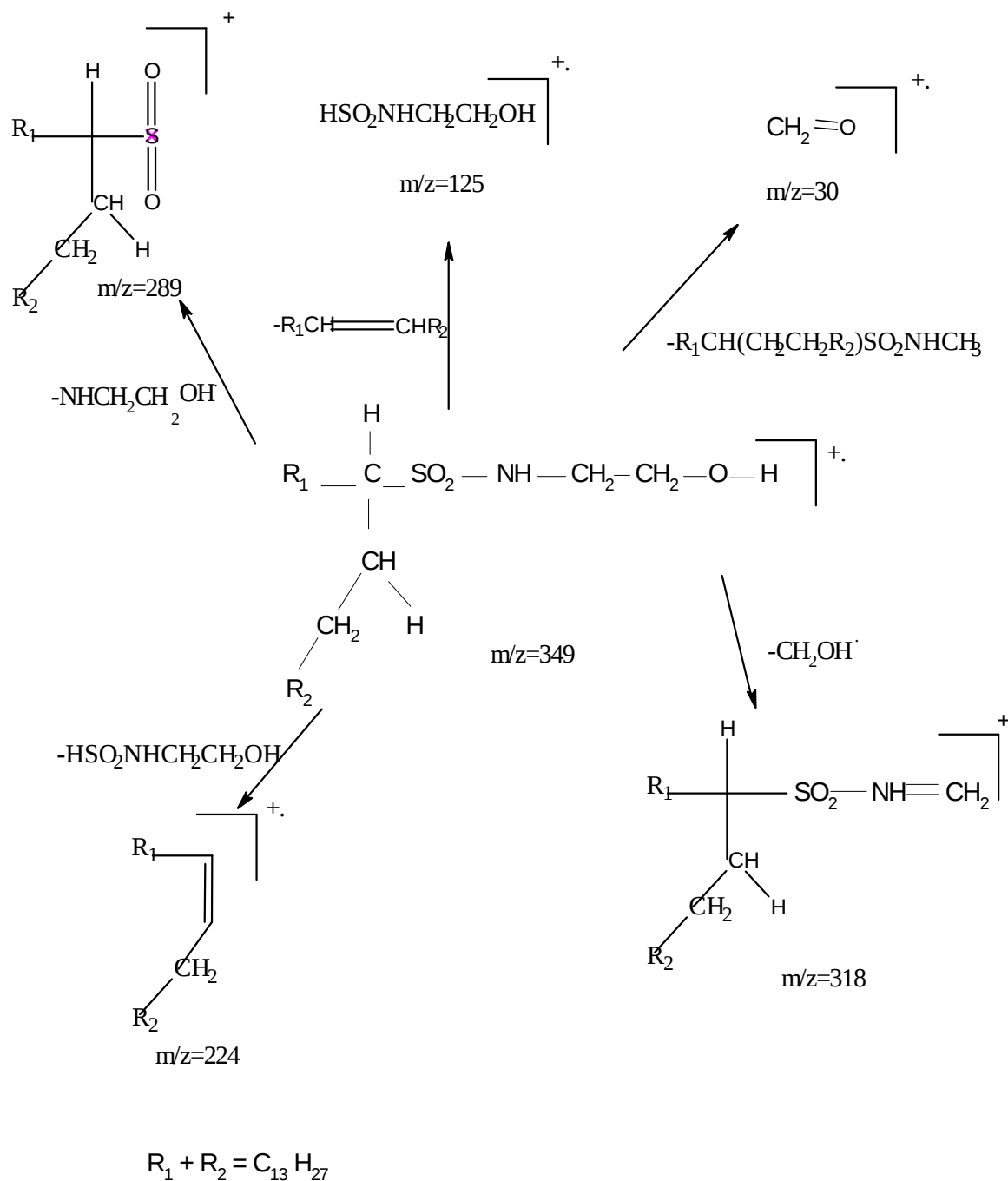


Schéma 7: Proposition de fragmentation des N-éthanol hexadécanesulfonamides secondaires

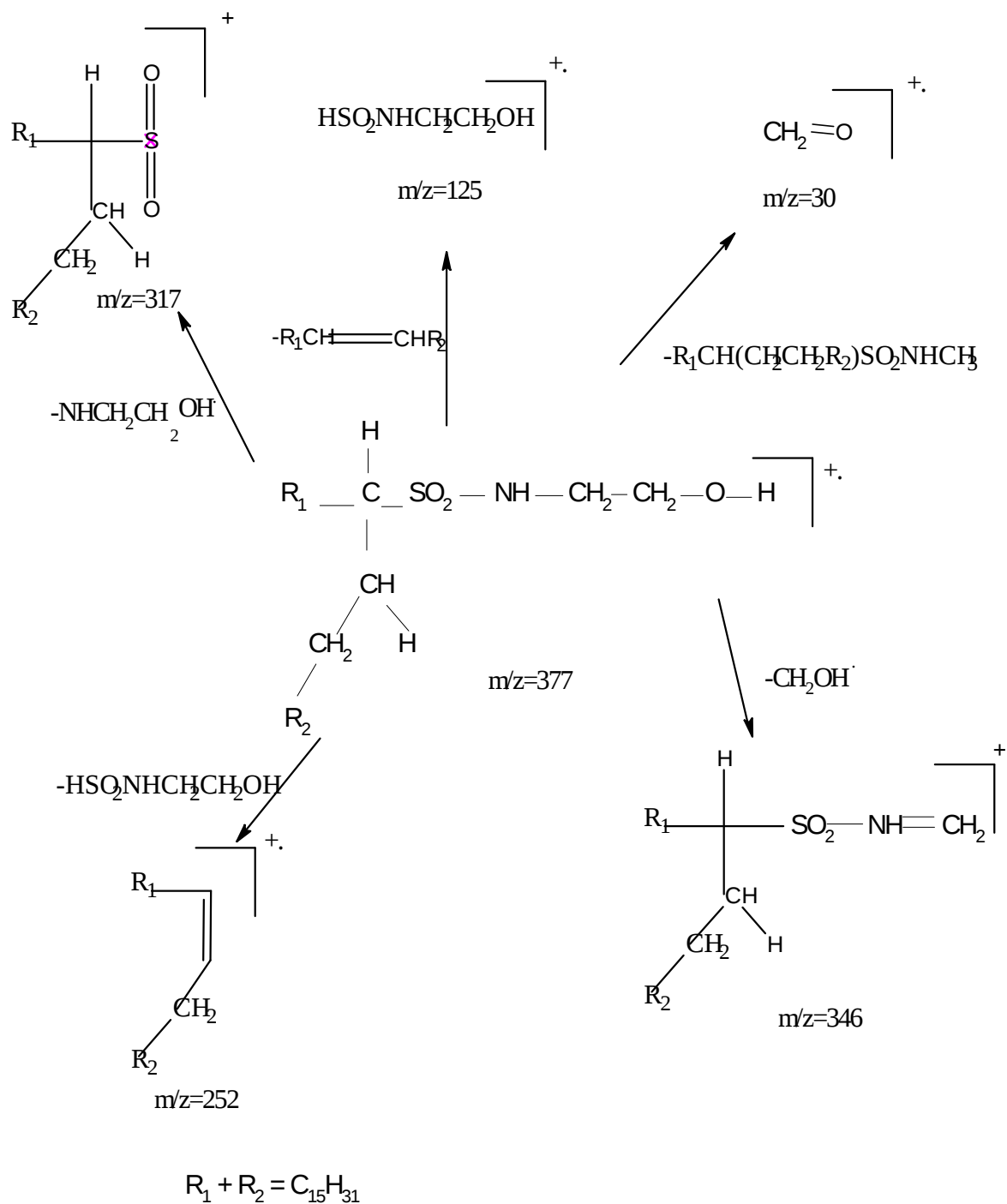


Schéma 8: Proposition de fragmentation des N-éthanol octadécane-sulfonamides secondaires

Le mélange réactionnel issu de la photochlorosulfonation des n-alcanes est constitué des chlorures d'alcanesulfonyle, accompagnés des chloroalcanes et du n-alcane non réagi. L'étape suivante consiste à séparer les chlorures d'alcanesulfonyle du mélange réactionnel.

III-5 Séparation des chlorures d'alcanesulfonyle secondaires du mélange réactionnel :

La procédure suivie est l'extraction liquide-liquide en utilisant un solvant sélectif tel que l'acétonitrile [8]. Toutefois d'après la littérature [9a, 9b, 10], l'addition d'un volume égal d'un solvant apolaire tel que l'hexane, pentane ou éther de pétrole est recommandé afin de diluer le milieu avant l'extraction pour éviter la formation d'émulsions.

Les phases d'acétonitrile sont rassemblées à la fin et lavées avec de l'hexane, pour éliminer toute trace d'hydrocarbure. Le schéma 9 illustre les différentes étapes effectuées jusqu'à l'obtention des chlorures d'alcanesulfonyle et leur transformation en sulfonamides.

L'analyse par C.P.G de la phase polaire révèle la présence des chlorures d'alcanesulfonyle et quelques traces de chloroalcanes. Ces derniers sont inévitablement entraînés par l'acétonitrile.

L'analyse de la phase apolaire par C.P.G, révèle la présence exclusive des chloroalcanes et de l'alcane qui n'a pas réagi. Pour compléter les résultats de l'analyse par C.P.G, des analyses par I.R ont été réalisées. Les phases polaires d'acétonitrile sont rassemblées et l'acétonitrile évaporé. Une fraction jaune est recueillie. L'analyse de cette fraction par I.R révèle la présence des deux bandes caractéristiques d'absorption du groupement SO_2 à 1175 et à 1335 cm^{-1} . Elles correspondent bien à celle citées par la littérature, relatives aux groupements SO_2 dans les chlorures d'alcanesulfonyle [11]. Elles sont absentes dans les phases apolaires.

Les extraits de la phase apolaire sont collectés et l'analyse de celles-ci par I.R montre la présence des deux bandes caractéristiques d'absorption de la liaison C-Cl à 680-710 cm^{-1} en accord avec les données de la littérature [11]. Cette analyse confirme

bien, que la phase apolaire est essentiellement constituée de chloroalcanes et du n-alcane non réagi.

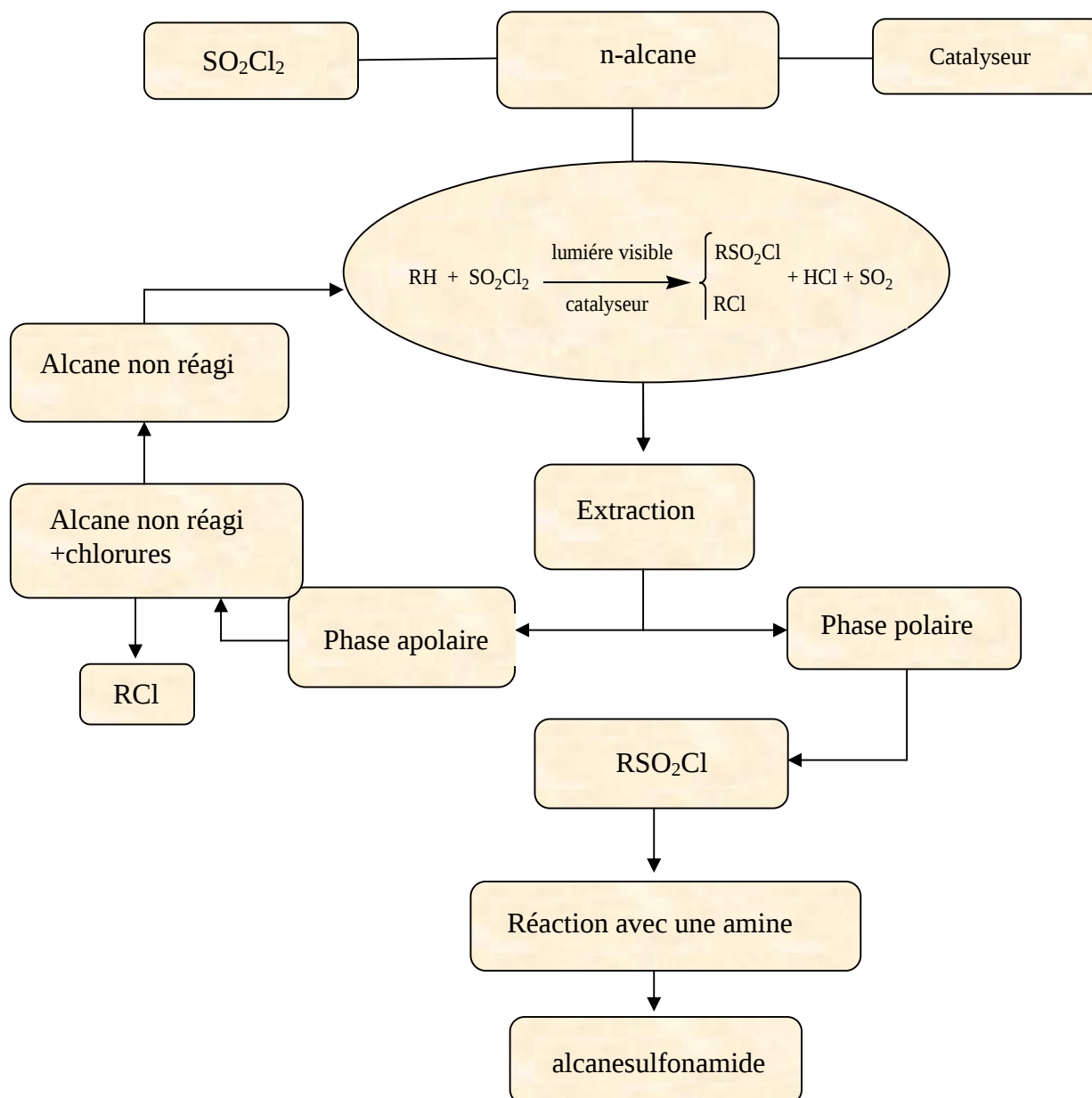


Schéma 9 : Différentes étapes du processus expérimental

Les chlorures d'alcanesulfonyle ainsi obtenus sont dérivés en sel d'acide alcanesulfonamido acétates de sodium.

B- SYNTHÈSE DES SELS D'ACIDES ALCANESULFONAMIDO ACÉTATES DE SODIUM PRIMAIRES ET SECONDAIRES :

L'objectif est de greffer une chaîne lipophile sur un acide aminé. Les acides aminés sont des molécules polyfonctionnelles. Ils possèdent plusieurs groupements réactifs, dont les principaux sont les amines primaires et acides carboxyliques. Sous forme basique, les fonctions amines ont une réactivité plus élevée vis-à-vis des réactifs sulfonylés. Le greffage de la longue chaîne par une réaction de N-sulfonation semble donc être la méthode de greffage la plus facile à mettre en œuvre. Son principe consiste à condenser un acide aminé en l'occurrence la glycine, avec un chlorure de sulfonyle en milieu alcalin (pH 10-12) (schéma 10).

De même, afin d'étudier l'influence de la longueur de la chaîne lipophile sur les propriétés des tensioactifs, nous avons utilisé quatre chlorures de sulfonyle à 12, 14, 16 et 18 atomes de carbone [12, 13]. Les tensioactifs obtenus sont des molécules anioniques, en raison de la présence des fonctions carboxylates terminales.

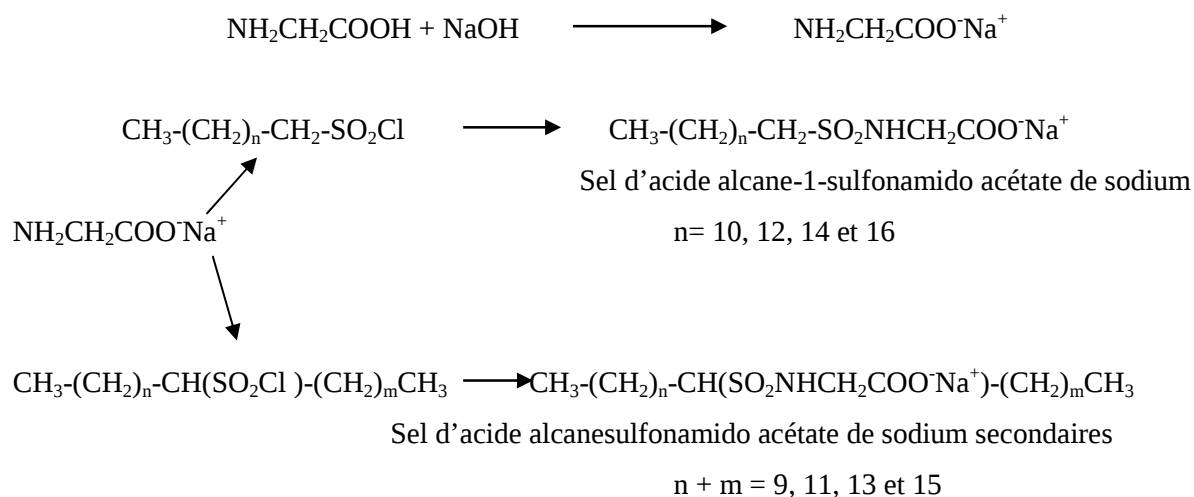


Schéma 10

I- Synthèse des sels d'acides alcanesulfonamido acétates de sodium primaires:

Mode Opératoire :

5.58 mmoles de glycine sont traitées avec 15 ml de NaOH à 10%. On ajoute ensuite goutte à goutte, sous agitation magnétique à 0°C, une solution de 1.86 mmoles de chlorure d'alcane-1-sulfonyle (C₁₂-C₁₈) dilué dans 10 ml de dichlorométhane. A la fin de l'addition, le mélange est chauffé à reflux pendant 1 heure. Le mélange refroidi, est filtré. On obtient alors un solide blanc. Le produit est ensuite purifié par recristallisation dans l'éther de pétrole. Les rendements obtenus sont bons (tableau 5-II).

II- Analyse des sels d'acides alcanesulfonamido acétates de sodium primaires:

Les produits ont été essentiellement analysés par Infra-Rouge, RMN ^1H et ^{13}C , et par LC-MS. Les résultats obtenus sont résumés comme suit :

II-1 Analyse par Infra-Rouge :

L'exploitation de l'analyse par I.R. (figure 27-II, 28-II, 29-II et 30-II annexe I, page 161-162) du solide blanc préparé en pastille KBr, montre les deux bandes d'absorption du groupement sulfonamide $-\text{SO}_2-\text{NH}$ et du groupement carboxylate COO^- (tableau 5-II) :

Tableau 5-II: Rendement et bandes caractéristiques d'absorption en I.R du groupement $-\text{SO}_2-\text{NH}$ et du groupement COO^- .

Produits	Bandes caractéristiques	Fonctions caractéristiques	Rendement %
Ia ₁	1374.8cm ⁻¹ 1181.7 cm ⁻¹ 3467.9 cm ⁻¹ 1659.8 cm ⁻¹ 1592 cm ⁻¹	SO ₂ -NH N-H COO ⁻	88
Ib ₁	1391 cm ⁻¹ 1180 cm ⁻¹ 3330 cm ⁻¹ 1600cm ⁻¹ 1590 cm ⁻¹	SO ₂ -NH N-H COO ⁻	79
Ic ₁	1335 cm ⁻¹ 1175 cm ⁻¹ 3335 cm ⁻¹ 1600cm ⁻¹ 1590cm ⁻¹	SO ₂ -NH N-H COO ⁻	86
Id ₁	1365 cm ⁻¹ 1188 cm ⁻¹ 3355 cm ⁻¹ 1600cm ⁻¹ 1590cm ⁻¹	SO ₂ -NH N-H COO ⁻	88

I_{a1}: sel d'acide dodécane-1-sulfonamido acétate de sodium;

I_{b1}: sel d'acide tétradécane-1-sulfonamido acétate de sodium;

I_{c1}: sel d'acide hexadécane-1-sulfonamido acétate de sodium;

I_{d1}: sel d'acide octadécane-1-sulfonamido acétate de sodium;

II-2 Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire du Proton et du carbone 13 :

Les spectres RMN du ^1H (figures 31-II, 32-II, 33-II, 34-II, annexe I, page 163-166) et du ^{13}C (figures 35-II, 36-II, 37-II, 38-II, annexe I, page 167-168) ont été réalisés sur un appareil JOEL fonctionnant à une fréquence de 400 MHz pour le proton et 100 MHz pour le carbone 13. Les déplacements chimiques δ sont mesurés en ppm. Les déplacements chimiques des spectres RMN ^1H et ^{13}C sont représentés dans les tableaux 6-II et 7-II. Pour une meilleure lecture des familles de produits, nous avons choisi de numéroter les atomes de carbone et d'hydrogène en commençant par le groupe méthyle. La structure des sels d'acide alcanesulfonamido acétates de sodium est représentée dans les schémas 11 et 12.

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C sont similaires pour chaque série des sels d'acides alcanesulfonamido acétate de sodium. Dans ce travail, nous n'avons pas cherché à attribuer la totalité des signaux de la chaîne lipophile, car il nous a semblé plus intéressant d'étudier la réponse des noyaux autour de la liaison amide.



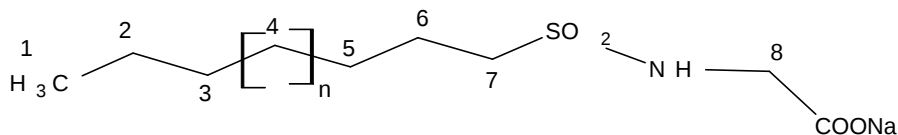
$n=9, 11, 13, 15$ pour les chaînes contenant, 12, 14, 16, 18 atomes de carbones, respectivement

Schéma 11 : Représentation des sels d'acides alcanesulfonamido acétate de sodium

Tableau 6-II : Attribution des signaux des spectres RMN ^1H des sels d'acides alcanesulfonamido acétate de sodium (DMSO-D6)

Produits	Déplacement chimique (ppm) et type de proton correspondant
I _{a1}	0.854(3H, t, CH ₃ , 1) ,1.238 (18H, m, CH ₂ , 2), 1.53 (2H, q _i , CH ₂ , 3), 2.36 (1H, t, NH, 5), 2.50 (2H, t, CH ₂ , 4), 3.37 (2H, d, CH ₂ , 6)
I _{b1}	0.854(3H, t, CH ₃ , 1) ,1.239 (22H, m, CH ₂ , 2), 1.53 (2H, q _i , CH ₂ , 3), 2.36 (1H, t, NH, 5), 2.504 (2H, t, CH ₂ , 4), 3.34 (2H, d, CH ₂ , 6)
I _{c1}	0.853(3H, t, CH ₃ , 1) ,1.236 (26H, m, CH ₂ , 2), 1.533 (2H, q _i , CH ₂ , 3), 2.363 (1H, t, NH, 5), 2.502 (2H, t, CH ₂ , 4), 3.36 (2H, d, CH ₂ , 6)
I _{d1}	0.854(3H, t, CH ₃ , 1) ,1.236 (30H, m, CH ₂ , 2), 1.52 (2H, q _i , CH ₂ , 3), 2.35 (1H, t, NH, 5), 2.504 (2H, t, CH ₂ , 4), 3.34 (2H, d, CH ₂ , 6)

Les abréviations utilisées pour nommer les figures sont : s (singulet), d (doublet), t (triplet), m (multiplet), q_i (quintuplet).



n=6, 9, 11, 13 pour les chaîne contenant, 12, 14, 16, 18 atomes de carbones, respectivement

Schéma 12 : représentation des sels d'acides alcanesulfonamido acétate de sodium pour les spectres RMN ^{13}C

Tableau 7-II : Attribution des signaux des spectres RMN ^{13}C des sels d'acides alcanesulfonamido acétate de sodium (DMSO-D6)

Produits	Déplacement chimique (ppm) et type de carbone correspondant
I _{a1}	14.52(1), 22.66(2), 25.66(3), 29.00 à 39.83 (4), 40.04 (5), 40.25 (6), 52.11 (7), 40.46 (8)
I _{b1}	14.52 (1), 22.53(2), 25.69(3), 29.02 à 40.07 (4), 40.28 (5), 40.50 (6), 52.13 (7), 40.70 (8)
I _{c1}	14.52 (1), 22.65(2), 25.69(3), 29.02 à 40.07 (4), 40.28 (5), 40.49 (6), 52.13 (7), 40.70 (8)
I _{d1}	14.52 (1), 22.66(2), 25.71(3), 29.03 à 40.07 (4), 40.28 (5), 40.50 (6), 52.14 (7), 40.70 (8)

II-3 Analyse par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC-MS/ES) :

L'analyse des sels d'acides alcanesulfonamido acétates de sodium primaires a été réalisée par LC-MS en ionisation électrospray en mode négatif (ESI-).

II-3-1 Analyse du sel d'acide dodécanesulfonamido acétate de sodium primaire :

L'ionisation par électrospray en mode négatif du sel d'acide dodécanesulfonamido acétate de sodium (figure 39-II, annexe I, page 169) conduit à la formation de l'ion moléculaire $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{COONa}]^-$ à m/z 329 et à deux ions quasi moléculaires $[\text{M}-\text{H}]^-$ et $[\text{M}-2\text{H}]^-$ qui correspondraient respectivement aux deux pics m/z 328 et m/z 327. Une proposition de fragmentation est présentée pour expliquer les pics les plus importants observés [3, 6] (schéma 13).

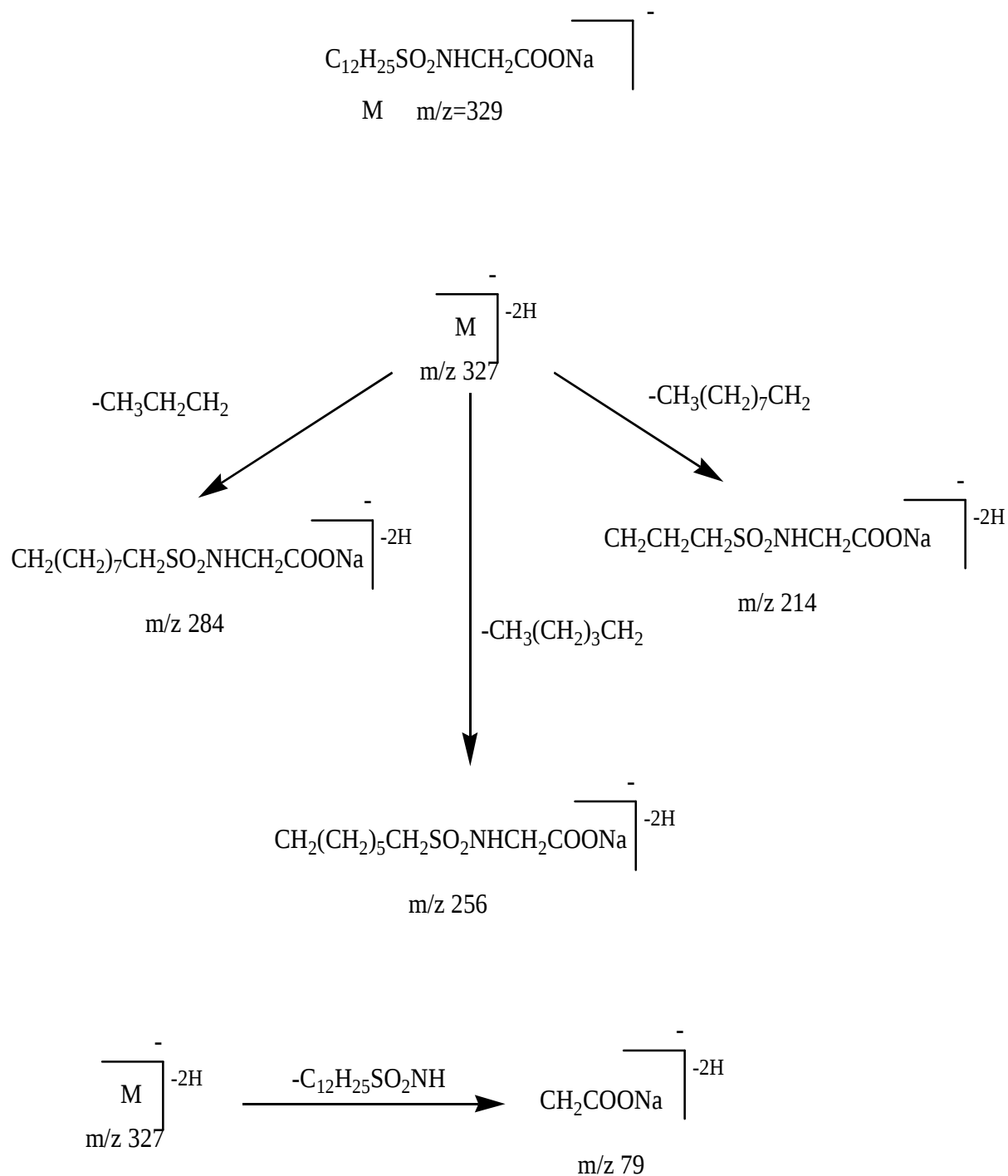


Schéma 13: Proposition de fragmentation du sel d'acide dodécanesulfonamido acétate de sodium primaire

II-3-2 Analyse du sel d'acide tétradécanesulfonamido acétate de sodium primaire:

Il est remarqué sur la figure 40-II (annexe I, page 169) la présence du pic de l'ion moléculaire à m/z 357. On remarque par ailleurs la présence du pic de base à m/z 163 qui correspondrait au fragment $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{SO}_2]^-$. Il est noté également la présence des pics à m/z 177, 191 et 219 et qui correspondraient aux fragments $[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_2]^-$, $[\text{C}_9\text{H}_{19}\text{SO}_2]^-$ et $[\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{SO}_2]^-$. Le pic à m/z 81 est présent sur le spectre de masse. Ce pic correspondrait au fragment $[\text{CH}_2\text{COONa}]^-$. Une proposition de fragmentation est présentée pour expliquer les pics les plus importants [3, 6] (schéma 14).

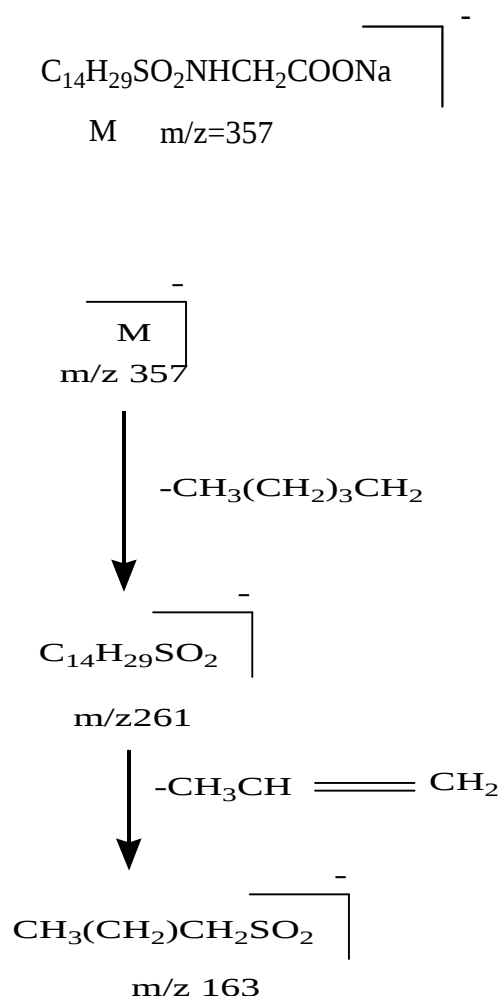


Schéma 14: Proposition de fragmentation du sel d'acide tétradécanesulfonamido acétate de sodium primaire

II-3-3 Analyse du sel d'acide hénadécanesulfonamido acétate de sodium primaire :

Il est remarqué dans la figure 41-II (annexe I, page 170) la présence du pic de l'ion quasi moléculaire à m/z 383 et qui correspondrait à $[M-2H]^-$. On remarque par ailleurs la présence du pic de base à m/z 304. Et qui correspondrait au fragment $[C_{16}H_{33}SO_2NH]^-$. Il est relevé également la présence des pics à m/z 257, 339 et 285 et qui correspondraient aux fragments $[M-H-(CH_3(CH_2)_5CH_2)]^-$, $[M-H-(CH_3(CH_2)_3CH_2)]^-$ et $[M-3H-(CH_3CH_2CH_2)]^-$. Le pic à m/z 81 est présent sur le spectre de masse. Ce pic correspondrait au fragment $[CH_2COONa]^-$.

II-3-4 Analyse du sel d'acide octadécanesulfonamido acétate de sodium primaire :

La figure 42-II (annexe I, page 170) montre la présence du pic de l'ion moléculaire à m/z 413 et qui correspondrait à $[C_{18}H_{37}SO_2NHCH_2COONa]^-$. On remarque également la présence du pic de base à m/z 331 qui correspondrait au fragment $[M-H-(CH_2COONa)]^-$. Le pic à m/z 80 est présent sur le spectre de masse. Ce pic correspondrait au fragment $[M-H-(C_{18}H_{37}SO_2NH)]^-$. Une proposition de fragmentation est présentée pour expliquer les pics les plus importants [3, 6] (schéma 15).

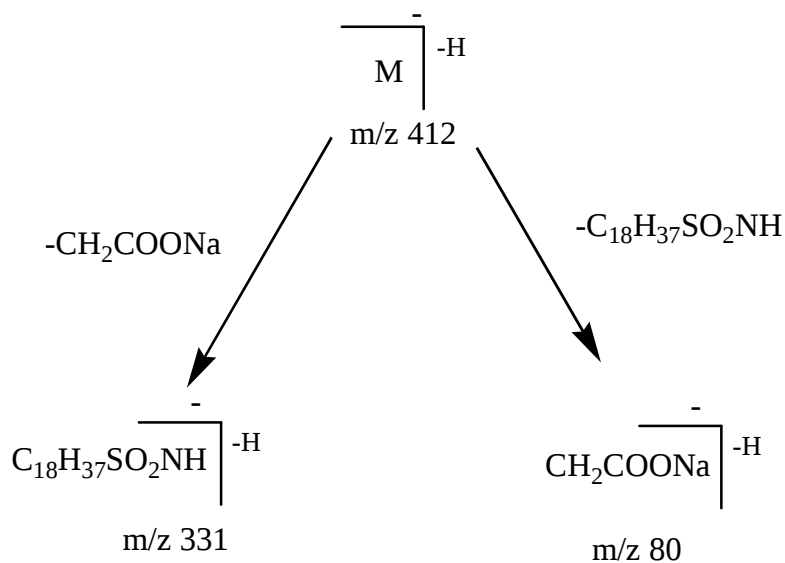


Schéma 15: Proposition de fragmentation du sel d'acide octadécanesulfonamido acétate de sodium primaire

III- Synthèse des sels d'acides alcanesulfonamido acétates de sodium secondaires :

Les conditions expérimentales sont similaires à celles utilisées pour la synthèse des sels d'acide d'alcanesulfonamido acétates de sodium primaires [12, 13]. Un solide blanc est récupéré et la purification du produit est effectuée par recristallisation dans l'éther de pétrole. Les rendements obtenus pour la synthèse des sels d'acides alcanesulfonamido acétates de sodium secondaires sont aussi bons que ceux obtenus avec les primaires (tableau 8-II).

IV- Analyse des sels d'acides alcanesulfonamido acétates de sodium secondaires:

Nos produits ont été essentiellement analysés par Infra-rouge, et par LC-MS. Les résultats obtenus sont résumés comme suit :

IV-1 Analyse par Infra-Rouge :

L'exploitation de l'analyse par I.R. du solide blanc réalisé en pastille KBr (figure 43-II, 44-II et 45-II et 46-II, annexe I, page 171-172), montre les deux bandes d'absorption du groupement sulfonamide $-\text{SO}_2-\text{NH}$ et du groupement carboxylate COO^- . Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 8 :

Tableau 8-II: Bandes caractéristiques d'absorption du groupement $-\text{SO}_2-\text{NH}$ et du groupement COO^- .

Produits	Bandes caractéristiques	Fonctions caractéristiques	Rendement %
Ia	1375.8 cm^{-1} 1183.7 cm^{-1} 3480.9 cm^{-1} 1600.8 cm^{-1} 1592 cm^{-1}	SO_2-NH N-H COO^-	85
Ib	1385 cm^{-1} 1183 cm^{-1} 3350 cm^{-1} 1600 cm^{-1} 1590 cm^{-1}	SO_2-NH N-H COO^-	75
Ic	1335 cm^{-1} 1175 cm^{-1} 3325 cm^{-1} 1600 cm^{-1} 1590 cm^{-1}	SO_2-NH N-H COO^-	87
Id	1365 cm^{-1} 1188 cm^{-1} 3355 cm^{-1} 1600 cm^{-1} 1590 cm^{-1}	SO_2-NH N-H COO^-	89

I_a: sels d'acides dodécanesulfonamido acétates de sodium secondaires;

I_b: sels d'acides tétradécanesulfonamido acétates de sodium secondaires;

I_c: sels d'acides hénadécanesulfonamido acétates de sodium secondaires;

I_d: sels d'acides octadécanesulfonamido acétates de sodium secondaires;

IV-2 Analyse par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC-MS/ES) :

L'analyse des sels d'acide alcanesulfonamido acétates de sodium secondaires a été réalisée par LC-MS en ionisation électrospray en mode négatif (ESI-).

IV-2-1 Analyse des sels d'acides hénadécanesulfonamido acétates de sodium secondaires :

A l'examen du spectre de masse obtenu (figure 47-II, annexe I, page 173), il est remarqué la présence du pic de l'ion moléculaire $[C_{16}H_{33}SO_2NHCH_2COONa]^-$ à m/z 385 et il est repéré également le pic de l'ion quasi moléculaire à m/z 383 qui correspondrait à $[M-2H]^-$. On remarque aussi la présence du pic de base à m/z 303, il correspondrait au fragment $[M-H-(CH_2COONa)]^-$. Le pic à m/z 339 est présent sur le spectre de masse. Ce pic correspondrait au fragment $[M-3H-(CH_3(CH_2)_3CH_2)]^-$.

IV-2-2 Analyse des sels d'acides d'octadécanesulfonamido acétates de sodium secondaires :

Il est remarqué sur la figure 48-II (annexe I, page 173) la présence du pic de l'ion moléculaire $[C_{18}H_{37}SO_2NHCH_2COONa]^-$ à m/z 413 et du pic de l'ion quasi moléculaire à m/z 411 qui correspond à $[M-2H]^-$. On remarque également la présence du pic de base à m/z 206, et qui correspondrait au fragment $[CH_2=CH(CH_2)_3SO_2NHCH_2COO]^-$. Il est remarqué également la présence des pics à m/z 367 et m/z 332 qui correspondraient respectivement aux fragments $[M-CH_2COONa]^-$ et $[M-3H-(CH_3CH_2CH_2)]^-$.

Il est à relever que l'analyse par LC-MS/ES a permis de visualiser les pics correspondant à l'ion moléculaire de tous les composés analysés. Ce résultat a permis de confirmer la structure des sels d'acide alcanesulfonamido acétates de sodium synthétisés.

Par ailleurs, Il est à souligner qu'une grande similitude existe entre les spectres de masse des isomères primaires obtenus par voie de synthèse chimique et les isomères secondaires obtenus par photochlorosulfonation.

Conclusion :

A l'issue de ce travail, un procédé de synthèse a été mis au point, pour la préparation des sels d'acides alcanesulfonamido acétates de sodium primaires et secondaires, à partir des chlorures d'alcanesulfonyle primaires et secondaires, en une seule étape.

Les composés synthétisés ont été analysés par les méthodes spectroscopiques d'analyse, à savoir, l'IR, RMN du ^1H et du ^{13}C et la spectrométrie de masse en ionisation électrospray en mode négatif. Les rendements obtenus pour la synthèse de nos produits sont bons, et varient entre 75% et de 89%. Les sels d'acides alcanesulfonamido acétates de sodium ainsi synthétisés devraient présenter des propriétés de surface selon la littérature [14-22]. Nous présentons dans le chapitre suivant la détermination de l'activité de surface des alcanesulfonamides synthétisés.

Bibliographie:

- [1]- G. J. M Vanderberck and J. G. M Luijlen, Org. Synt., Vol.4, 882, **1963**.
- [2]- S. N. Bhattacharya, J. Chem. Soc. (c), 1265 **1968**.
- [3]- Silverstein and Bussler, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 5th ed., John Wiley and Sons, New York, **1991**.
- [4]- Vogel's, "Textbook of Practical Organic Chemistry", 5th ed, Longmann, New York, **1989**.
- [5]- G. Socrates, "Infrared Characteristic Group Frequencies ", 1st ed., John Wiley and Sons, New York, **1980**.
- [6]- T. Okazaki, H. Kataoka, N. Muroi and M. Makita, J. Of Chromatogr., 276, **1989**.
- [7]- F. Asinger, "Paraffin's Chemistry and Technology", 1st ed., Pergamon Press, New York, **1968**.
- [8] - a- A. Tazerouti, "Thèse de Doctorat d'Etat", U.S.T.H.B, Alger, **1994**.
b- A. Tazerouti, S. Rahal and J. Ph. Soumillion, J. Chem. Res., 1101-1119, **1994**.
c- H. Azira, "Thèse de Magister", U.S.T.H.B, Alger, **1997**.
d- N. Assassi, "Thèse de Magister", U.S.T.H.B, Alger, **1999**.
e- H. Azira, N. Assassi, A. Tazerouti, J. Surfactants Detergents, 6, 1, **2003**.
f- N. Assassi, H. Azira, A. Tazerouti, J. Surfactants Detergents, 9, 249-259, **2006**.
- [9]- a- C. D. Kennedy, U. S. P .O, 3 746 759, **1973**.
b- C. D. Kennedy, U. S. P. O, 3 755 439, **1973**.
- [10]- J. Ross, D.J. Potter, U. S. P.O, 2 424 420, **1947**.
- [11]- A.D. Cross, "Introduction for Practical IR Spectroscopy ", 6th ed., John Wiley and Sons, New York, **1980**.
- [12]- Mousli R., Tazerouti A., J. Surf. Det., 10 :279-285, **2007**
- [13]- Mousli R., Tazerouti A., J. Surf. Det., 14 :65-72, **2011**
- [14]- K. Biemann, "Mass spectrometry, Organic Chemical Applications", ed. McGraw-Hill Book Company, New York, **1962**.

- [15]- O.C. Kerfoot, A.J. Lundeen, C.D. Kennedy, U. S. P. O., 3 808 272, **1974**.
- [16]- A. M. Schwartz, J. W. Perry, " Surface Active Agents and Detergents", Knieger R.E. Publisching Company, New York, **1977**.
- [17]- A. M. Braum, M. Th. Maurette, E. Oliveros, " Technologie Photochimique ", Presses Polytechniques Romandes, **1983**.
- [18]-W. Rui, Z. Liammeng, W. Chonghui, Journal of Technology-Materials Science Edition, 24, 2: 292-294, **2009**.
- [19]- Hans-Joachim Lehmler, Chemosphere 58: 1471-1496, **2005**.
- [20]- Hans-Joachim Lehmler, Rama Rao, Journal of Fluorine Chemistry 128: 595-607, **2007**.
- [21]-Guo-Lili, Li-Qiang Zhemg, Journal of Fluorine Chemistry 130: 674-681, **2009**.
- [22]- W. M. Linfield, K. A. Roseman, Journal of American Oil Chemists' Society, 4: 254-258, **1972**.

Chapitre III
Propriétés physico-chimiques
des sels d'acides alcanesulfonamido acétates de sodium

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les chlorures d'alcanesulfonyle, sous forme d'un mélange d'isomères secondaires et primaires, réagissent avec la glycine en présence d'hydroxyde de sodium pour donner de nouveaux agents tensioactifs anioniques de formule générale $R-SO_2-NH-CH_2-COONa$ (où R est C_{12} , C_{14} , C_{16} , et C_{18}). Dans ce chapitre nous présenterons les résultats du comportement micellaire de ces nouveaux tensioactifs synthétisés, à savoir les sels d'acides alcanesulfonamido acétates de sodium [1] ainsi que leur pouvoir moussant. Les résultats obtenus seront comparés à ceux de deux échantillon commerciaux, à savoir l'alkyl benzene sulfonate de sodium (LAS) et le dodécyl sulfate de sodium (SDS) [1, 2].

Nous débuterons ce chapitre par un bref rappel sur les propriétés des tensioactifs à savoir l'adsorption aux interfaces et l'auto association en solution ou micellisation. Il est en effet bien établi que de ces propriétés fondamentales découlent de nombreuses applications des tensioactifs [3-6].

A- LES TENSIOACTIFS ET LEURS PROPRIÉTÉS

I- Propriétés physico-chimiques

I-1 Définition et approche phénoménologique de la tension superficielle d'un liquide

La tension de surface ou tension superficielle est un phénomène qui résulte des forces intermoléculaires (liaisons hydrogène, forces de Van der Waals ou interactions dipôle-dipôle) qui agissent sur les molécules de la surface, et celles à l'intérieur du liquide [5, 6] (Figure 1-III).

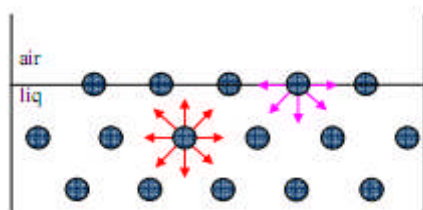


Figure 1-III. Forces intermoléculaires s'exerçant au sein d'un liquide et à sa surface.

Les forces intermoléculaires, d'intensité égale dans toutes les directions, maintiennent des distances bien définies entre les molécules, qui malgré tout se déplacent librement au sein du liquide. En revanche à la surface du liquide, les molécules vont subir l'action d'une force vers l'intérieur du liquide. Afin de conserver un équilibre, l'interface va alors générer une tension élastique tout le long de la surface. La propriété de l'interface qui lui permet d'exercer cette tension est appelée la tension de surface γ . On parle de tension de surface ou tension superficielle dans le cas d'une interface liquide-gaz et tension interfaciale dans le cas d'une interface liquide-liquide. La surface d'un liquide est la limite entre deux phases, habituellement entre le liquide et l'air ou sa propre vapeur. La stabilité de l'interface, en l'absence de champ gravitationnel, implique que si l'aire interfaciale augmente, l'énergie libre augmente également. Cette exigence conduit à la définition de la tension superficielle γ à la surface du liquide comme la différentielle de l'énergie libre G par rapport à l'aire A , à température, volume et composition constants [7]:

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,V} \quad (1)$$

La tension superficielle s'exprime en joules/m². Cependant, il est recommandé de l'exprimer en dynes/cm ou mN/m.

I-2 Comportement des tensioactifs dans l'eau

La structure amphiphile des molécules tensioactives induit une très forte tendance à migrer aux interfaces. En effet, la double affinité des tensioactifs avec la phase aqueuse et la phase organique, ou l'air, conduit à créer une accumulation de molécules amphiphiles dans cette zone interfaciale. Ce comportement particulier des surfactants engendre alors une modification des propriétés de surface du liquide. En milieu aqueux, si on ajoute une substance soluble dans la solution, on observe une variation positive ou négative de la tension de surface. Si le composé engendre une diminution de la tension superficielle, il sera alors dit tensioactif. L'abaissement de cette grandeur est attribué au film monomoléculaire constitué entre les deux phases non miscibles. Examinons le cas d'une interface eau/air. Dans un premier temps, les molécules de

surfactants s'accumulent à la surface du liquide et de cette manière, entraînent un abaissement de la tension superficielle (Figure 2a-III). Au fur et à mesure que l'on augmente la concentration en tensioactifs dans la solution, ceux-ci s'organisent préférentiellement à la surface, la tête hydrophile au contact de l'eau et la chaîne lipophile à l'extérieur, de façon à former une monocouche compacte [8] (Figure 2b-III). Puis au-delà d'une certaine concentration, appelée concentration micellaire critique (CMC), le liquide est saturé en tensioactifs monomères. Ceux-ci n'ont plus d'autre alternative que d'adopter la conformation la plus stable en formant des micelles [9] (Figure 2c-III).

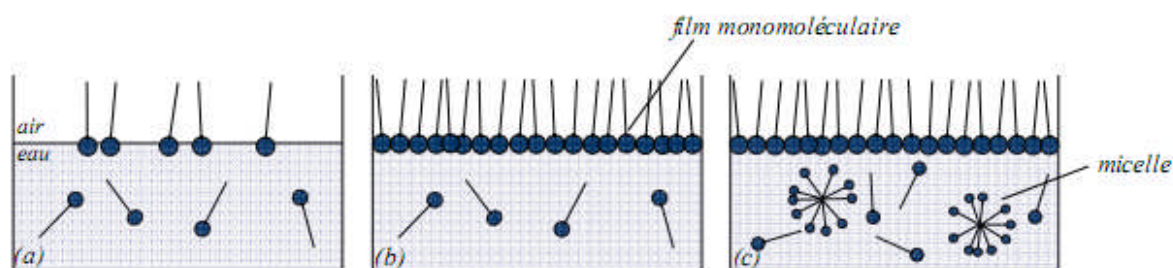


Figure 2-III. Comportement des tensioactifs en milieu aqueux – phénomène de micellisation.

Les micelles sont de petits assemblages de tensioactifs dans un liquide, mesurant entre 1 nm et 10 nm. Elles sont généralement sphériques mais peuvent être ellipsoïdales ou cylindriques. Il existe deux types de micelles [8, 10, 11]:

- les micelles "directes" dont les têtes polaires sont orientées vers l'extérieur, au contact d'une solution aqueuse (Figure 3a-III).
- les micelles "inverses" où les têtes polaires sont dirigées vers le cœur hydrophile, avec les chaînes hydrophobes au contact du corps gras (Figure 3b-III).

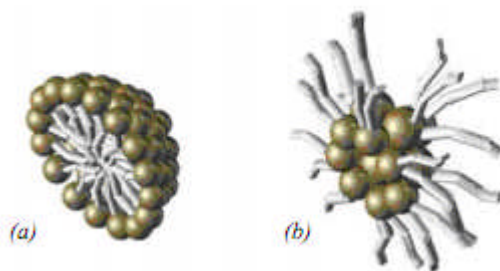


Figure 3-III. Les différentes sortes de micelles: micelles directes (a) et micelles inverses (b).

I-3 Concentration Micellaire Critique (CMC)

Comme nous l'avons indiqué précédemment, la concentration micellaire critique (CMC) est une grandeur physique qui caractérise le potentiel tensioactif d'un composé. Elle peut être déterminée par plusieurs méthodes parmi lesquelles nous avons choisi une méthode consistant à mesurer les tensions superficielles en fonction de la concentration. Ces tensions sont déterminées par une méthode statique, la méthode de Wilhelmy. Son principe repose sur le comportement de la surface du liquide en fonction de la quantité de tensioactif qu'il contient. Sur le plan expérimental, on plonge une lame de platine (lame de Wilhelmy) de surface connue, liée à une microbalance, dans une solution de tensioactif afin de mouiller l'intégralité de la lame. On remonte ensuite celle-ci jusqu'à ce que l'extrémité inférieure affleure exactement la surface du liquide (Figure 4-III).

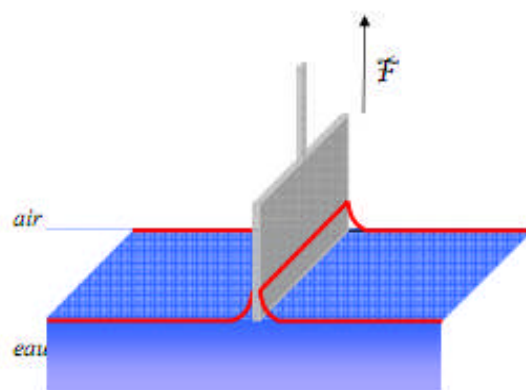


Figure 4-III. Schéma illustrant la mesure de la tension superficielle selon la méthode de Wilhelmy.

À cet instant, la force F exercée sur la lame pour équilibrer la balance (Figure 5-III) est obtenue par la relation :

$$\boxed{F = p \cdot \gamma \cdot \cos \theta} \quad (2)$$

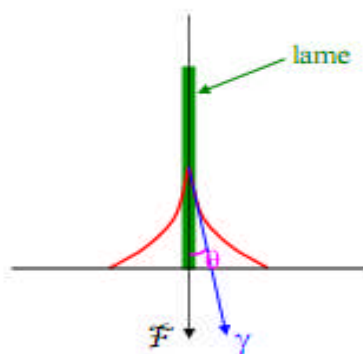


Figure 5-III. Illustration des forces s'exerçant sur la lame de platine lors d'une mesure.

p = périmètre de la lame (cm)

γ = tension superficielle (dyne/cm)

θ = angle formé par la lame et la tangente du ménisque

Cette méthode s'applique uniquement pour un mouillage parfait (θ nul). Dans ce cas, la relation (2) s'écrit :

$$\boxed{F = p \cdot \gamma} \quad (3)$$

La tension superficielle se calcule donc d'après la relation 4:

$$\gamma = \frac{F}{p} = \frac{m \cdot g}{p} \quad (4)$$

p = périmètre de la lame

m = masse lue au moment où la lame affleure le liquide

g = accélération de la pesanteur

Une fois que l'on a obtenu la grandeur de surface γ (pour une concentration donnée), on trace la courbe de variation de la tension de surface en fonction du logarithme décimal de la concentration du tensioactif en solution. Cette courbe, dont l'allure est représentée dans la figure 6-III, permet de déterminer graphiquement la CMC, propre à chaque composé étudié.

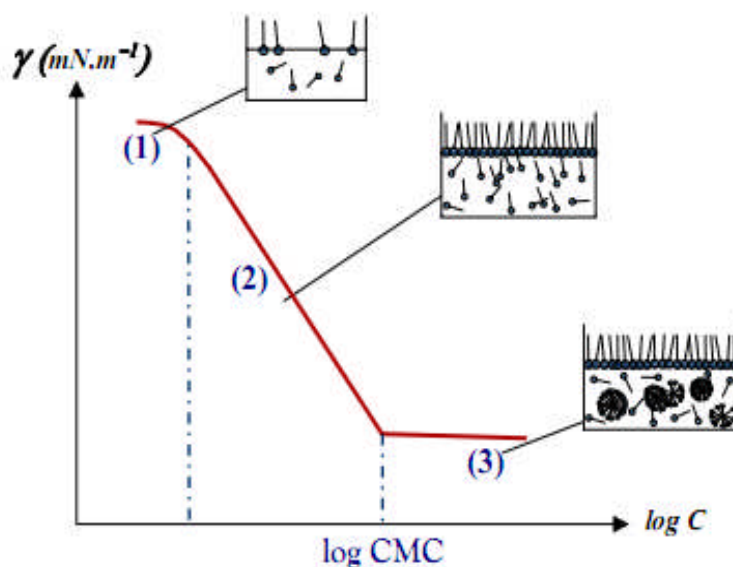


Figure 6-III. Courbe de tension de surface en fonction de $\log C$ d'un tensioactif dans l'eau.

(C : concentration en tensioactifs en solution ; γ : tension superficielle).

Les parties (1) et (2) de la courbe illustrent l'équilibre entre les monomères en solution et la monocouche de surface. La partie (1), rarement visible sur les courbes expérimentales car les concentrations en tensioactifs sont très faibles, correspond au remplissage progressif de la surface par les tensioactifs, sous forme d'une monocouche, jusqu'à saturation. Dans la partie (2), la surface est saturée et les tensioactifs, de plus en plus nombreux au sein du liquide, exercent une pression pour accéder à la surface. C'est cette pression, exercée à l'intérieur du liquide, qui engendre une diminution de la tension de surface de manière linéaire. Enfin, la partie (3) traduit un équilibre entre les monomères en solution, la monocouche de surface et les micelles formées à l'intérieur du liquide. La concentration à laquelle les micelles commencent à se former est appelée concentration micellaire critique (CMC) et se situe au point de discontinuité de la courbe.

Signalons que la CMC est une caractéristique des agents de surface en solution au dessus de laquelle l'apparition de micelles provoque une variation brusque de certaines propriétés physico-chimiques tels que le pouvoir solubilisant, détergent, et émulsifiant, d'où l'importance de la détermination de la CMC [3, 7, 12, 13].

I-4 Les facteurs influençant la CMC

Parmi les paramètres influençant la CMC, on distingue ceux liés à la structure du tensioactif, ceux liés à la présence d'électrolyte ou de composés organiques et ceux liés à l'évolution de la température.

I-4-1 La structure du tensioactif :

❖ La longueur de la chaîne alkyle

Sur une série de tensioactifs, l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle implique une diminution de la CMC car les tensioactifs deviennent plus hydrophobes. Ce phénomène a été introduit par Klevens [7, 14, 15] et est représenté par l'équation (5):

$$\text{Log CMC} = a.nC+b \quad (5)$$

a et b sont des constantes

nC est le nombre d'atomes de carbone de la chaîne hydrophobe.

❖ Nature de la tête polaire

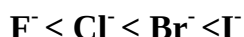
En règle générale, les tensioactifs ioniques possèdent des CMC plus élevées que celles des tensioactifs non ioniques pour un groupement hydrophobe équivalent. Ainsi, pour une chaîne alkyle dodécyle, les CMC des tensioactifs ioniques sont de l'ordre de 10^{-2} M alors que celles des tensioactifs non ioniques sont de l'ordre de 10^{-4} M. Les tensioactifs zwitterioniques possèdent, en revanche, des CMC légèrement plus petites que celles des tensioactifs ioniques [15].

❖ Nature des contre-ions

La valeur de la CMC d'un tensioactif reflète le degré de liaison entre la micelle et ses contre-ions. Ce degré de liaison est d'autant plus renforcé que la charge du contre-ion est élevée et que sa polarisabilité est faible. Ainsi, augmenter cette liaison entraîne une diminution de la CMC car la proximité plus forte du contre-ion diminue les répulsions électrostatiques entre les têtes polaires des tensioactifs. A titre d'exemple, pour un tensioactif anionique donné, l'ordre des valeurs de CMC est le suivant [15]:



Dans le cas d'un tensioactif cationique, l'ordre des valeurs de CMC est le suivant :



I-4-2 Electrolytes ou additifs organiques

L'addition de sel peut induire deux effets sur la CMC. Un effet « salting out » qui va diminuer la CMC et un effet « salting in » qui va l'augmenter. Ces effets ont été introduits par Mukerjee [16] en 1967 puis étudiés notamment par Ray [17] et Dahanayake [18]. Ils correspondent à la propriété d'un ion à ordonner ou désordonner l'organisation des molécules d'eau autour du tensioactif. Par exemple, l'ion F^- a un large rapport charge sur rayon. Il est facilement hydraté et ordonne les molécules d'eau autour de lui entraînant une diminution des molécules d'eau libres.

L'hydratation du tensioactif diminue donc et sa CMC aussi. A contrario, l'ion SCN^- possède un petit rapport charge sur rayon et désorganise la structure des molécules d'eau entre-elles entraînant une augmentation des molécules d'eau libres. L'hydratation du tensioactif augmente donc et sa CMC aussi. Les mêmes observations peuvent être faites sur les cations. L'effet total d'un électrolyte correspond donc à la somme approximative de ces effets.

I-4-3 La température

L'augmentation de la température entraîne une diminution de l'hydratation des têtes polaires favorisant la micellisation. En règle générale, l'élévation de la température induit, tout d'abord, une diminution de la CMC jusqu'à un minimum puis une nouvelle augmentation. L'optimum de CMC se situe autour de 25°C pour les tensioactifs ioniques [19, 20] et de 50°C pour les tensioactifs non ioniques [7, 21].

II- Aspect thermodynamique de l'équilibre de micellisation

Selon le modèle de Tanford [22], l'enthalpie libre standard de micellisation qui s'écrit $\Delta G_m^0 = \mu_m^0 - \mu_1^0$ peut être exprimée sous forme de deux facteurs selon la relation (6) :

$$\Delta G_m^0 = \mu_m^0 - \mu_1^0 = U_m^0 - \mu_1^0 + W_m^0 \quad (6)$$

Où $U_m^0 - \mu_1^0$ représentent l'effet hydrophobe et W_m^0 l'énergie de répulsion des têtes hydrophiles entre elles dans le cas des tensioactifs ioniques. Ce terme sera négligé dans le cas de tensioactifs non ioniques.

Le terme U_m^0 est proportionnel au volume V de la chaîne carbonée, lui-même représenté en fonction du nombre de carbones de la chaîne. On peut donc écrire le terme $U_m^0 - \mu_1^0$ selon la relation suivante:

$$U_m^0 - \mu_1^0 = -8.82 - 2.94 (n_c - 2) + 10.5 (a_N - 0.21) + C \quad (7)$$

où a_N représente l'aire par molécule de surfactant, qui est une constante pour un nombre d'agrégation N donné, n_c le nombre de carbones de la chaîne aliphatique et C une constante traduisant le faible rôle

du groupement CH_2 directement relié à la tête hydrophile dans l'hydrophobicité de la chaîne.

En rejoignant les facteurs constants, on obtient une relation générale linéaire (8) traduisant une proportionnalité entre l'enthalpie libre de micellisation et le nombre de carbones de la chaîne aliphatique.

$$\Delta G_m^0 = \alpha \cdot n_c + \beta \quad (8)$$

Le terme α représentant l'enthalpie libre de micellisation par groupement CH_2 et β une constante.

Cela signifie que dans une série homologue de tensioactifs, l'accroissement du nombre de CH_2 de la chaîne alkyle entraîne une augmentation de l'enthalpie libre ΔG_m^0 s'expliquant par le fait que plus la chaîne aliphatique est longue, plus il faudra fournir de l'énergie pour extraire un tensioactif monomère de la micelle.

Sachant qu'à l'équilibre de micellisation, on a $\Delta G_m^0 = 2.3 RT \log \text{CMC}$ (9), alors on a une relation linéaire entre le nombre de carbones de la chaîne hydrophobe d'un tensioactif et la valeur de sa CMC. Cette expression peut se représenter par le graphe suivant (Figure 7-III).

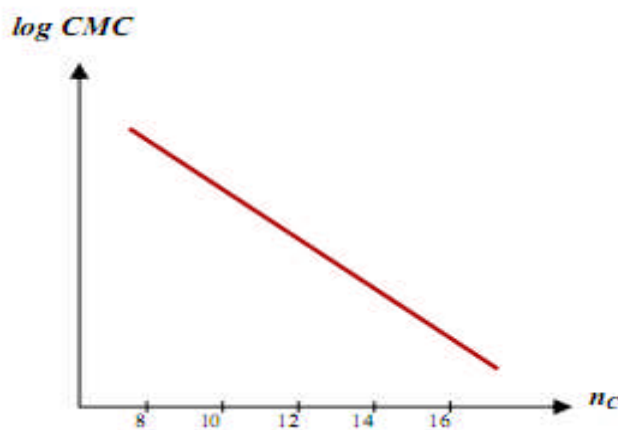


Figure 7-III : Représentation graphique traduisant la relation entre log CMC et la longueur de la chaîne carbonée

Ainsi, comme le montre le graphe, plus le nombre de carbones aliphatiques augmente, plus la valeur de la CMC diminue.

B: PARTIE EXPÉRIMENTALE :**I- MESURE DES PROPRIETES DE SURFACE DES SELS D'ACIDES ALCANESULFONAMIDO ACETATES DE SODIUM PRIMAIRES ET SECONDAIRES****I-1 Tension de surface (γ) et concentration micellaire critique (CMC)**

La concentration critique pour la formation de micelles peut être déterminée par différentes méthodes. Ces méthodes sont basées sur la mesure des propriétés physiques tels que : la conductivité spécifique équivalente, la diffusion de lumière, la viscosité....

Cependant la méthode la plus utilisée est la mesure de la tension superficielle [7, 23].

Les mesures de tension de surface en fonction de la concentration en tensioactifs sont effectuées sur les tensioactifs obtenus précédemment à partir de l'acide aminé, ainsi que sur le dodécylsulfate de sodium (SDS) et l'alkylbenzene sulfonate de sodium (LAS) qui servent de référence en tant que tensioactifs anioniques commerciaux.

En effet le SDS est un tensioactif anionique commercial largement utilisé en industrie pharmaceutique et dans les domaines cosmétique et alimentaire en tant qu'agent émulsifiant ou dispersant. Il se présente sous forme de cristaux blancs solubles dans l'eau (0,1 M à 20°C). Sa formule développée est représentée en Figure 8-III.

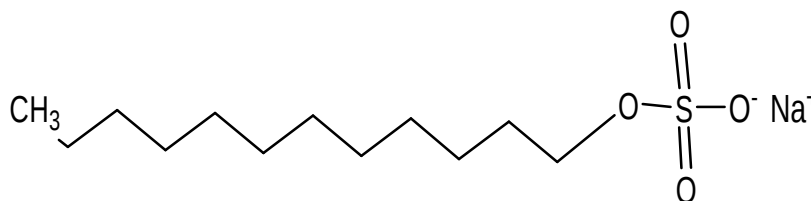


Figure 8-III. Formule développée du SDS

Le L.A.S est un tensioactif anionique commercial et fortement biodégradable, caractérisé par une faible toxicité et considéré comme non nocif vis-à-vis de la peau et les tissus. Il peut donc être employé directement pour formuler les détergents à usage

ménager et industriel. Il se présente sous forme de cristaux blancs solubles dans l'eau. Sa formule développée est représentée en Figure 9-III.

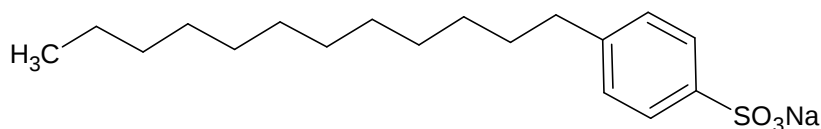


Figure 9-III. Formule développée du LAS

I-1-1 Principe de mesure de la tension superficielle :

Afin de mesurer la tension superficielle, les méthodes statiques semblent être les plus adaptées. On compte parmi celle-ci, l'ascension capillaire, la méthode de la goutte et la méthode par arrachement.

Cette dernière méthode consiste à plonger une lame de platine dans un liquide et à mesurer la force verticale exercée sur cette lame lors d'un déplacement vertical à la surface du liquide. Le poids du ménisque est directement proportionnel à la valeur de la tension superficielle du liquide étudié. La mesure de cette force se fait actuellement à l'aide de microbalances électroniques [24, 25].

I-1-2 Procédure expérimentale:

Mode opératoire:

L'appareil utilisé est un tensiomètre (TD 2000 PROLABO) muni d'une lame en platine très fine et parfaitement mouillable. On prépare pour chaque tensioactif une série de solutions aqueuses à différentes concentrations variant entre 10^{-2} M et 10^{-5} M. Pour cela une solution mère a été préparée et des dilutions ont été effectuées par ajout d'eau distillée. Pour réaliser la mesure, on plonge la lame en platine dans la solution préparée, on attend que l'équilibre soit atteint, puis on retire lentement la lame. On remarque la formation d'un film sur les parois de la lame. Le tensiomètre affiche des valeurs, et la tension superficielle est la valeur maximale obtenue juste à la rupture du

film. La lame est rincée à l'éthanol puis séchée à haute température après chaque utilisation.

II- PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES SELS D'ACIDES ALCANESULFONAMIDO ACETATES DE SODIUM PRIMAIRES ET SECONDAIRES :

II-1 Mesure de la tension superficielle et détermination de la CMC :

Afin d'étudier l'activité de surface de sulfonamides synthétisés, et de déterminer leurs concentrations micellaires critiques, nous nous sommes proposés de suivre l'évolution de la tension superficielle γ en fonction de la concentration des solutions aqueuses de ces alcanesulfonamides.

L'ensemble des valeurs des tensions superficielles obtenues nous a permis de tracer les courbes isothermes γ en fonction du logarithme des concentrations de chaque agent de surface. La valeur de la C.M.C est déterminée par la cassure de la courbe $\gamma = f(\log c)$. Les courbes obtenues pour les différents produits sont reportées sur les figures 10-III à 17-III.

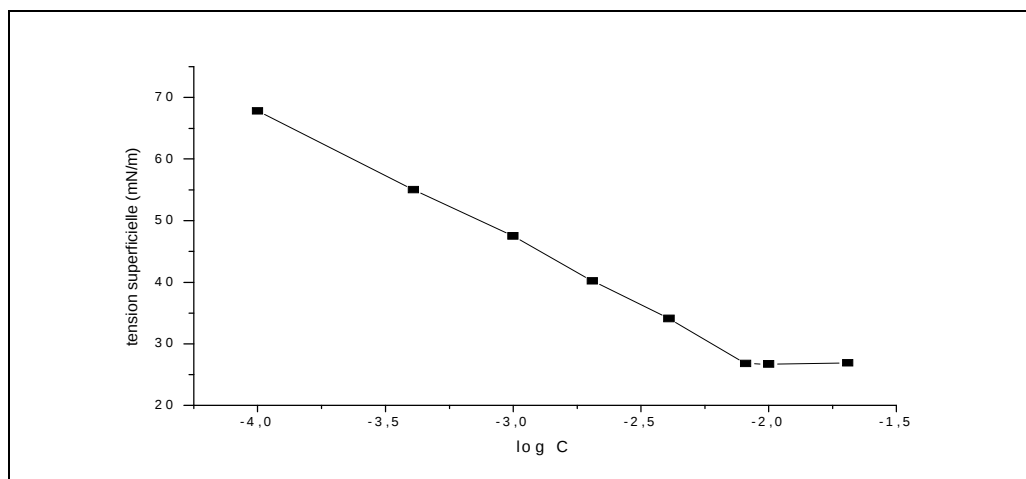


Figure 10-III: Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en sel d'acide dodécane-1-sulfonamido acétate de sodium à 50°C

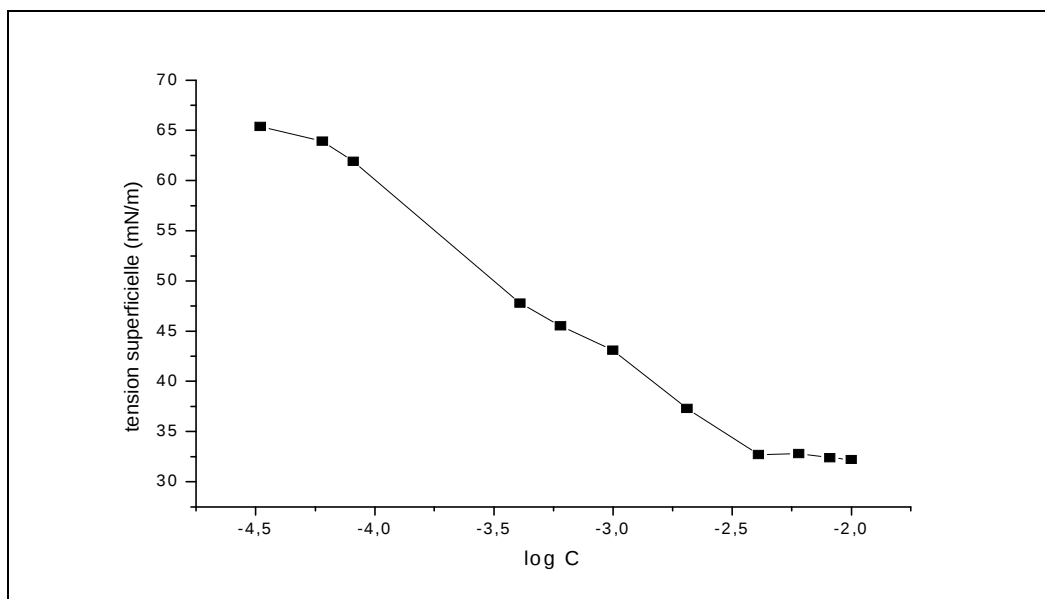


Figure 11-III: Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en sel d'acide tétradécane-1-sulfonamido acétate de sodium à 50°C

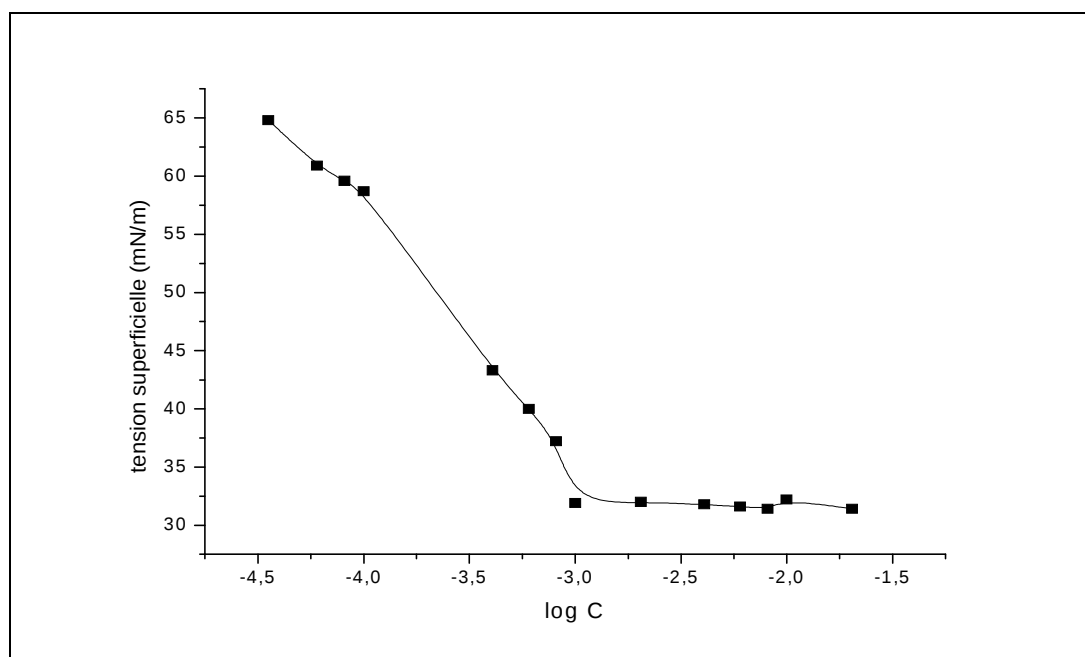


Figure 12-III: Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en sel d'acide hexadécane-1-sulfonamido acétate de sodium à 50°C

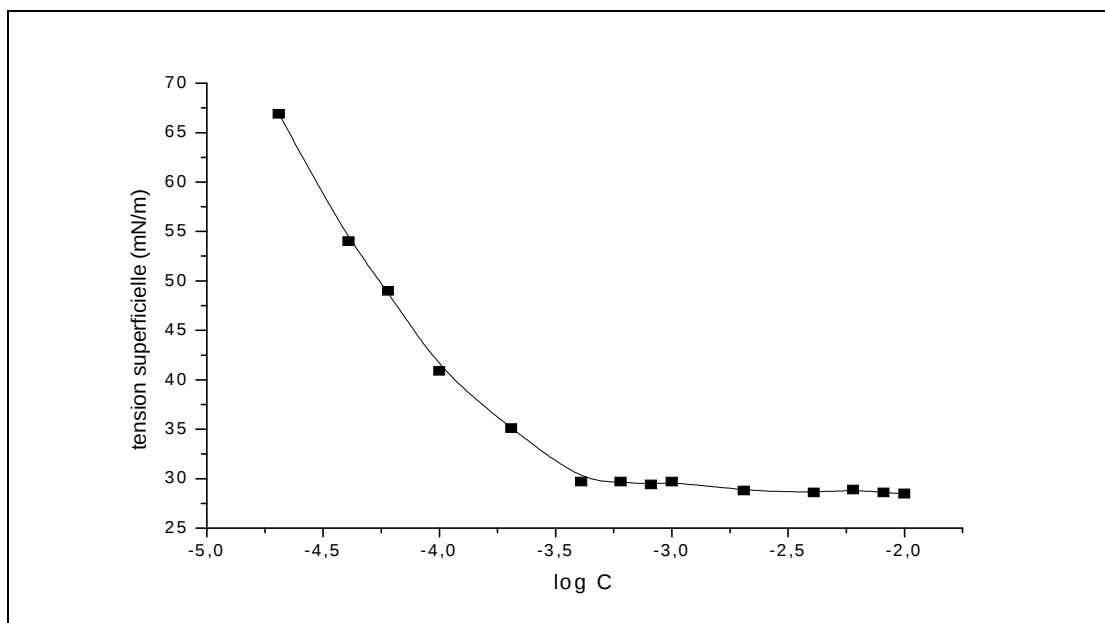


Figure 13-III: Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en sel d'acide octadécane-1-sulfonamido acétate de sodium à 50°C.

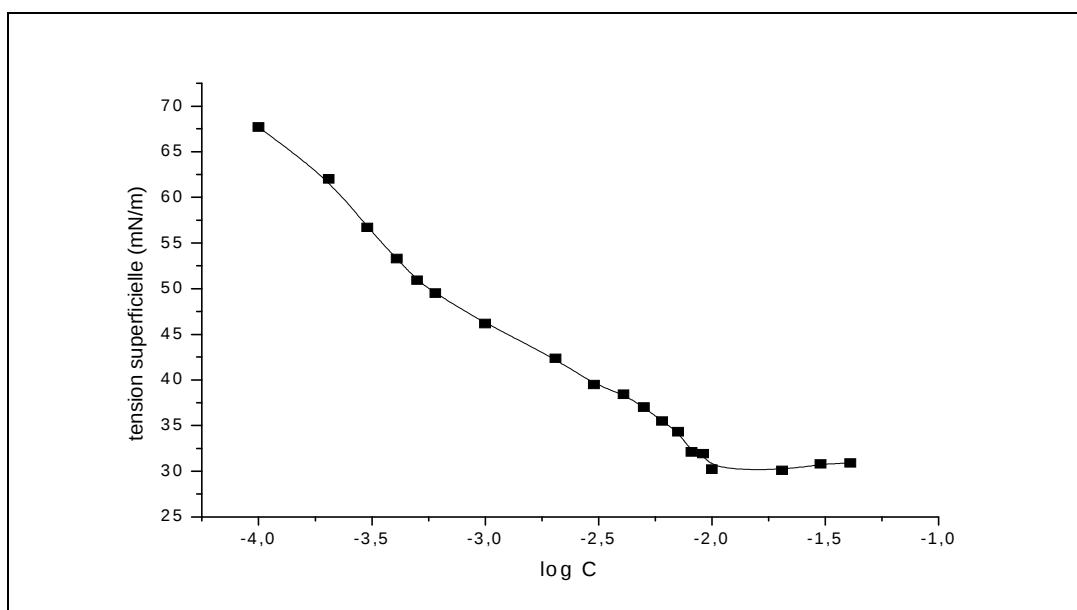


Figure 14-III: Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en sel d'acide dodécanesulfonamido acétates de sodium secondaires à 25°C

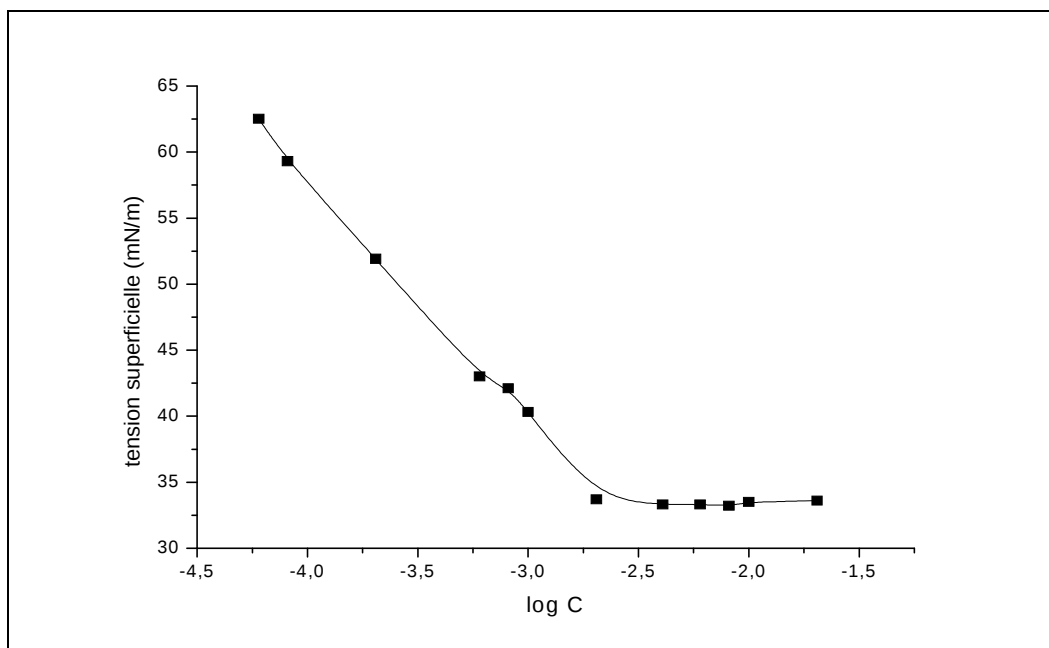


Figure 15-III: Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en sel d'acide tétradécane-sulfonamido acétates de sodium secondaires à 25°C

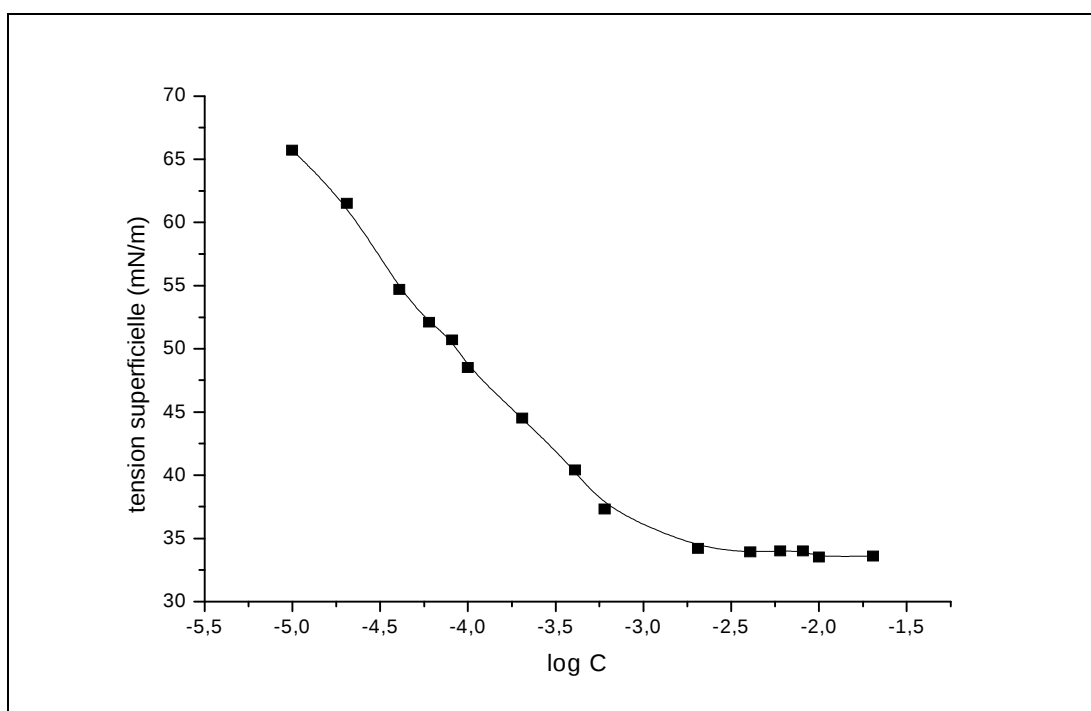


Figure 16-III: Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en sel d'acide hexadécane-sulfonamido acétates de sodium secondaires à 25°C

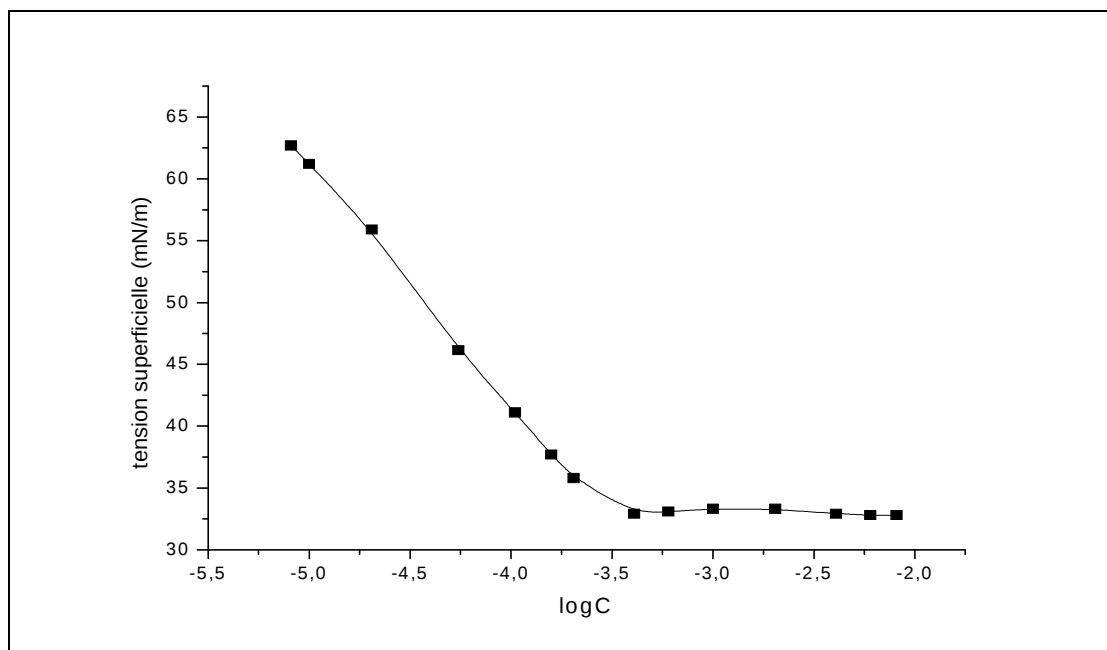


Figure 17-III: Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en sel d'acide octadécanesulfonamido acétates de sodium secondaires à 25°C

L'allure des courbes des sels d'acides alcanesulfonamido acétate de sodium secondaires et primaires est classique, et est d'une grande similitude avec celles obtenues pour des agents tensioactifs en général [3, 26, 27, 28]. On remarque que la tension superficielle décroît linéairement en fonction du logarithme décimal de la concentration jusqu'à certaines valeurs où elle atteint un pallier et reste constante malgré l'ajout de l'agent de surface. Cette stabilité de la tension indique un changement de structure dans la solution qui se traduit par la formation de micelles. Le fait que les courbes de tension superficielle s'aplatissent au-delà de la C.M.C est dû à l'inaptitude des micelles comme telles à diminuer la tension superficielle. Elles agissent simplement comme réservoirs de molécules ou d'ions actifs [3, 26, 29, 30].

Par ailleurs, il est connu que la présence d'impuretés dans les tensioactifs, est détectée par un minimum dans la courbe de la tension superficielle en fonction de la concentration dans la région de la C.M.C [26, 30, 31]. L'absence de ce minimum dans les courbes obtenues pour nos produits reflète la pureté de ces derniers.

D'autres propriétés intéressantes peuvent être obtenues à partir des courbes $\gamma = f(\log C)$, notamment l'excès superficiel et par conséquent l'aire effective occupée par une molécule d'alcanesulfonamido acétate de sodium à la surface [1].

II-1-a Application de la relation de Gibbs: détermination de l'excès superficiel

Le changement de la tension superficielle par dissolution de certains produits provient du fait que ces solutés s'adsorbent à la surface de ces solutions [32]. L'isotherme d'adsorption de Gibbs peut s'écrire sous sa forme générale :

$$\Gamma = \frac{-1}{RT} \frac{\partial \gamma}{\partial \ln A} \quad (10)$$

Où γ représente la tension superficielle, Γ et A sont respectivement l'excès superficiel ou quantité adsorbée à la surface et l'activité de l'espèce ionique en solution.

R et T sont respectivement la constante molaire des gaz (8.315 J/mol.K) et la température absolue [7, 32].

L'équation de Gibbs permet le calcul de l'excès superficiel des molécules de tensioactifs adsorbées à l'interface. En absence de sel pour un tensioactif totalement ionisé, l'excès superficiel est donné par l'équation (11) :

$$\Gamma = \frac{-1}{4.606 RT} \frac{\partial \gamma}{\partial \log C} \quad (11)$$

Les pentes des droites $\gamma = f(\log C)$ obtenues juste avant la CMC à partir des figures 10-III à 17-III correspondant à la densité de surface maximale $\frac{\partial \gamma}{\partial \log C}$, les excès superficiels peuvent alors être calculés à partir de l'équation (11).

L'inverse de Γ , divisé par le nombre d'Avogadro donne l'aire effective en ($\text{\AA}^2$) d'une molécule de tensioactif à l'interface eau-air [12, 33] :

$$A = \frac{10^{16}}{N} \quad (13)$$

A: aire de la molécule à l'interface ($\text{\AA}^2$)

N : nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

Γ : excès de surface par unité de surface ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$)

II-1-b Résultats :

A partir des courbes des figures 10-III à 17-III, les valeurs des CMC ont été déterminées, et les excès superficiels et les aires d'une molécule à l'interface calculés pour tous les échantillons des sels d'acides alcanesulfonamido acétates de sodium primaires et secondaires préparés ainsi que celles des échantillons commerciaux. Les résultats sont regroupés dans le tableau I-III.

Tableau 1-III : Propriétés et paramètres d'adsorption de tensioactifs anioniques dans l'eau pure

Compounds	T (°C)	CMC (mol/l)	γ_{CMC} (mN/m)	$\Gamma \times 10^{10}$ (mol/cm ²)	A (A° ² /molec)
I _{a1}	50	8.31 10 ⁻³	27	1.7	98.3
I _{b1}	50	3.98 10 ⁻³	33	1.5	108.5
I _{c1}	50	1.77 10 ⁻³	32	1.5	111.4
I _{d1}	50	3.31 10 ⁻⁴	30	1.4	114.5
I _a	25	1.08 10 ⁻²	31	2.3	72.8
I _b	25	2.2 10 ⁻³	33	1.9	88.8
I _c	25	1.2 10 ⁻³	34	1.6	105.8
I _d	25	3.01 10 ⁻⁴	33	1.3	127.7
SAS[24]	45	1.00 10 ⁻³	29	2.5	66.7
SDS[24]	45	8.20 10 ⁻³	/	3.4	49.0

I_{a1}: sel d'acide dodécane-1-sulfonamido acétate de sodium;

I_{b1}: sel d'acide tétradécane-1-sulfonamido acétate de sodium;

I_{c1}: sel d'acide hexadécane-1-sulfonamido acétate de sodium;

I_{d1}: sel d'acide octadécane-1-sulfonamido acétate de sodium;

I_a: sels d'acides dodécanesulfonamido acétates de sodium secondaires;

I_b: sels d'acides tétradécanesulfonamido acétates de sodium secondaires;

I_c: sels d'acides hexadécanesulfonamido acétates de sodium secondaires;

I_d: sels d'acides octadécanesulfonamido acétates de sodium secondaires;

SAS : Alcanesulfonates de sodium ;

D'après les graphes obtenus, ces composés abaissent efficacement la tension superficielle de l'eau. Elle passe en effet d'une valeur de 73 mN/m à $\gamma_{\text{palier}} = 30$ mN/m en moyenne pour les sels d'acides alcanesulfonamido acétates de sodium primaires, et à $\gamma_{\text{palier}} = 33$ mN/m en moyenne pour les sels d'acides alcanesulfonamido acétates de sodium secondaires.

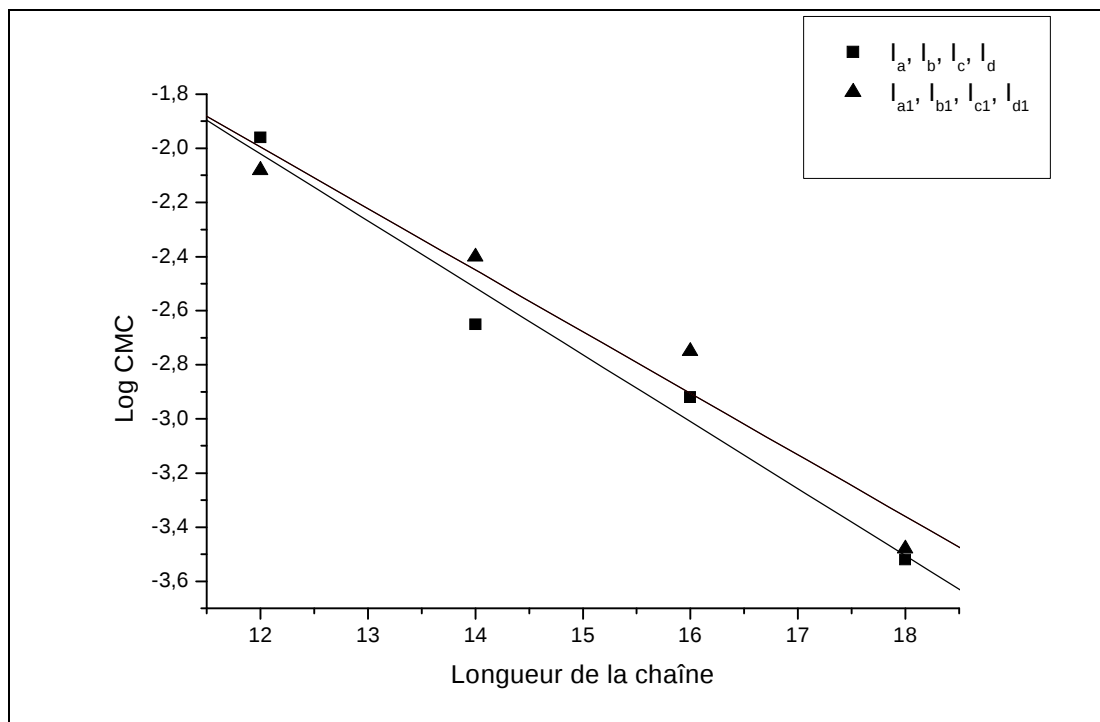


Figure 18-III : variation de la concentration micellaire critique en fonction de la longueur de la chaîne des sels d'acides alcanesulfonamido acétates de sodium secondaires et les sels d'acides alcanesulfonamido acétates de sodium primaire.

En ce qui concerne l'évolution de la CMC en fonction du nombre de carbones de la partie hydrophobe, on peut constater que la courbe $\text{Log CMC} = f(nC)$, où n correspond au nombre de carbones des chaînes hydrophobes (figure 18-III) a une variation parfaitement linéaire avec un excellent coefficient de corrélation R^2 comme le montre les équations suivantes :

$$I_a, I_b, I_c \text{ et } I_d : \log \text{CMC} = -0.247 N - 1.9 \quad R^2 = 0.987$$

$$I_{a1}, I_{b1}, I_{c1} \text{ et } I_{d1} : \log \text{CMC} = -0.227 N - 1.87 \quad R^2 = 0.977$$

Ce graphe montre clairement que le comportement de nos tensioactifs en solution aqueuse est identique à celui des tensioactifs en général [8, 27] dans le sens où l'augmentation du nombre de carbones sur la chaîne aliphatique entraîne une diminution linéaire de la valeur de la CMC, et ceci que ce soit pour les tensioactifs primaires ou secondaires.

Comme le montre le tableau 1, l'augmentation de la longueur de la chaîne hydrophobe conduit à la couverture complète de la solution par les molécules adsorbées à des faibles concentrations. Il en ressort également que l'aire occupée par une molécule de tensioactif change avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée, et on remarque que plus la chaîne alkyle est longue plus l'aire de la molécule occupée à la surface de la solution est grande. Ce résultat n'est pas prévu, car il est bien connu que la surface minimale occupée par un tensioactif ionique classique à la surface de l'eau est déterminée, en partie, par une compétition entre les forces de Vander Waals entre les chaînes hydrocarbonées et les interactions répulsives (par exemple électrostatique ou hydratation) entre les têtes polaires.

Par conséquent, une augmentation de la longueur de la chaîne hydrocarbonée a comme conséquence une diminution de l'aire occupée par une molécule adsorbée à la surface d'une solution aqueuse [34].

On constate dans le tableau 1 que l'aire occupée par une molécule augmente avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée pour les deux séries de tensioactifs. Ce serait dû au fait que l'équilibre des forces conduisant à l'organisation des tensioactifs sulfonamides à la surface des solutions aqueuses est donc différent de l'équilibre des forces régissant l'ensemble des tensioactifs classiques à la surface des solutions aqueuses [35].

On peut également constater que les valeurs de l'air moyenne (A) des sulfonamides secondaires sont inférieures à celles des tensioactifs primaires ayant la même longueur de chaîne. Bien que les mesures ne sont pas réalisés à la même température, cela indiquerait que les molécules des tensioactifs secondaires sont plus

serrées à l'interface eau/air que les primaires, à cause éventuellement de la ramification des isomères secondaires de ces sulfonamides.

Ainsi, la taille et la structure du tensioactif s'avère importante dans la détermination de la surface occupée par un tensioactif à l'interface, à la fois pour les isomères primaires et secondaires.

II-2-ETUDE DES PROPRIETES MOUSSANTES

II-2-1 Evaluation et détermination des propriétés moussantes :

Grâce d'une part à leur adsorption aux interfaces, et d'autre part à la possibilité qu'ils ont de donner des micelles, les tensioactifs présentent un certain nombre de propriétés intéressantes. Ces propriétés se traduisent par différents pouvoirs [3, 27, 30, 32b, 36], tels les pouvoirs mouillant, émulsionnant, solubilisant, détergent, ... et moussant.

En ce qui concerne le pouvoir moussant, il est défini comme étant le " degré d'aptitude à former de la mousse". La mousse est " l'ensemble de cellules gazeuses séparées par des lames minces de liquide, et formée par la juxtaposition de bulles que donne un gaz dispersé dans un liquide ".

Les mousses de différentes stabilités sont généralement rencontrées dans beaucoup de processus industriels et dans nos activités ménagères de tous les jours [27, 30, 32b, 37, 38, 39]. Il y a plusieurs publications traitant les problèmes de mousse en utilisant de nombreux systèmes d'agents tensioactifs. Cependant, malgré ces efforts, il n'existe ni une théorie générale expliquant le mécanisme de leur stabilité ni un test généralement admis permettant une détermination fiable et une évaluation de la mousse formée par les différents agents tensioactifs. Ceci est dû au fait que la mousse est un système gaz-liquide compliqué dont les propriétés sont déterminées, par des adsorptions non équilibrées aux interfaces gaz-solution [38-40]. En considérant la stabilité de la mousse, il y a deux sortes de systèmes de mousse [38- 41] :

- (1) Métastable ou 'sèche': cette mousse possède une longue vie, des minutes, des heures ou même des jours.

- (2) Instable ou 'mouillée' : cette mousse possède une courte vie, des secondes ou peu de minutes certainement. Ce sont les cas de limitation, et il y a des transitions entre ces systèmes alternatifs.

La mousse se prête à de nombreuses applications dans des secteurs aussi divers que l'agroalimentaire, les cosmétique, la pharmacie, le génie civil,...[34]. Au contraire, elles constituent parfois un sous-produit nuisible qu'il faut empêcher ou éliminer [38, 42]. En effet, les mousses sont souhaitables dans certaines applications telles que la lutte contre les incendies, certains cosmétiques et détergents (les shampooings par exemple)... Elles sont par contre préjudiciables lors du traitement des eaux usées, l'extraction du pétrole, revêtement de surfaces et lave vaisselle automatique [43]. Ainsi, la présence de mousse dans un produit ou un procédé peut être ou non souhaitable [14]. Dans de nombreux procédés industriels, il est souvent utile d'ajouter des agents tensioactifs qui peuvent montrer certains types d'activité de surface sans produire beaucoup de mousse, par exemple, dans la fabrication du papier ou teintures pour textile. Par conséquent, dans de tels processus des tensioactifs peu ou non moussants sont utilisés [12]. Il est donc essentiel d'évaluer les propriétés moussantes des solutions de sulfonamides synthétisés, vu que les conséquences bénéfiques ou néfastes du moussage sont importantes dans les applications de nombreux produits formulés.

II-2-2 Les différentes méthodes de détermination du pouvoir moussant :

Pour caractériser les propriétés de différents systèmes de mousse, diverses méthodes sont disponibles. Dans toutes ces méthodes, déterminer le pouvoir moussant revient à mesurer la hauteur de mousse formée [5, 27, 30, 32b, 37-41].

Quelle que soit la méthode utilisée, la sensibilité des mousses à la présence d'impuretés est telle que pour que la mesure puisse être reproductible, elle doit être effectuée avec une eau dont la pureté et la tensioactivité soient bien définies et dans un appareillage parfaitement propre.

Les méthodes qui ont été proposées pour la mesure de pouvoir moussant sont très nombreuses:

- La méthode par battage [5, 37, 41]: consiste à battre une solution d'agents de surface dans une éprouvette graduée à l'aide d'un disque perforé. Cette méthode fait l'objet d'une norme allemande (DIN 53-902, 1956). Les résultats sont généralement reproductibles.
- La méthode par agitation [37]: fait appel à des agitateurs à hélice ou à turbine et se différencie par le type d'agitateur, leur vitesse de rotation et la présence ou non de chicanes. Cette méthode donne des résultats reproductibles à condition que le composé produise peu de mousse (par exemple les poudres à laver le linge).
- La méthode par insufflation d'air [6, 30, 37, 41, 44] : dans ces méthodes, la mousse est créée par introduction d'air au fond du récipient contenant la solution, par l'intermédiaire d'une plaque poreuse ou verre fritté par exemple.

A partir du moment où le produit testé a une stabilité de mousse suffisante, le volume de mousse créé est égal au volume d'air injecté. Ces méthodes conduisent à des pouvoirs moussants insuffisamment différenciés. Par contre, elles sont utiles pour la mesure de la stabilité des mousses. L'inconvénient majeur de ces méthodes est lié à la difficulté de nettoyage de la plaque poreuse utilisée pour l'injection de l'air, sans modification progressive de sa porosité.

- Dans la méthode de Bartsh (secouage) [5, 37-39], une certaine quantité de solution placée dans un cylindre est vigoureusement secouée ou inversée un nombre de fois fixe. Le volume initial de la mousse après secouage et son affaiblissement en fonction du temps, sont mesurés.
- Dans la méthode de Ross-Miles [5, 37, 38, 39, 41], un volume déterminé de solution à tester tombe au travers d'un orifice de diamètre calibré dans un tube gradué muni d'une double enveloppe contenant un certain volume de la même solution. On détermine le pouvoir moussant en notant les hauteurs des mousses produites et on détermine aussi la stabilité de la mousse en notant l'affaiblissement de la hauteur de la mousse en fonction du temps. Cette méthode donne une bonne reproductibilité pour la détermination du pouvoir moussant et de la stabilité de la mousse des agents de surface.

Les méthodes de Bartsh (secouage) [5, 37, 38, 40] et de Ross-Miles (test versant) sont les tests les plus communément appliqués pour la comparaison du pouvoir moussant et de la stabilité des solutions tensioactives. Les avantages majeurs de ces méthodes et la raison de leur large application sont liés à leur simplicité. Les tests de Bartsh et de Ross-Miles présentent le même inconvénient fondamental, et qui est lié à la quantité et la vitesse du gaz introduit dans le système qui n'est pas contrôlé. Par contre, pour les méthodes pneumatiques [38, 39] on a un bon contrôle de la quantité et la vitesse du gaz présent dans le système. Ces méthodes consistent à faire passer dans la solution moussante à l'aide d'un verre fritté un courant d'air à pression réglable pour provoquer la mousse dans le milieu à tester. La pression du gaz introduit est fonction de la capacité moussante de la solution. Cependant ces méthodes sont plus compliquées, et elles peuvent être laborieuses, et peuvent être difficilement appliquées comme procédures standards pour des systèmes donnant des mousses de différente stabilité [38, 39]. Il n'y a aucune méthode normalisée et uniforme au moyen de laquelle toute sorte de mousse peut être caractérisée en employant les mêmes paramètres.

Dans notre travail, nous avons utilisé la méthode de Bartsh pour sa simplicité. Elle est beaucoup moins laborieuse et le matériel est disponible au sein de notre laboratoire. On présente également :

- (i) Une évaluation du pouvoir moussant des solutions de différents tensioactifs synthétisés.
- (ii) Une évaluation de la stabilité de la mousse formée c. à. d, le volume de la mousse en fonction du temps.
- (iii) Et une comparaison des propriétés moussantes de nos agents tensioactifs avec celles de l'alkylbenzenesulfonate de sodium et le dodecylsulfate de sodium.

II-2-3 Procédure expérimentale pour la mesure des propriétés moussantes :

Nous avons examiné les propriétés moussantes des produits synthétisées précédemment par un simple test d'agitation pour identifier les tensioactifs qui posséderaient un pouvoir moussant. Les résultats obtenus ont montré que les sels

d'acides alcanesulfonamido acétates de sodium secondaires possédaient des propriétés moussantes. Ils ont été évalués à une température de 25°C. Par contre pour les primaires, il a été difficile d'évaluer leurs propriétés moussantes à T=50°C. Comme le pouvoir moussant d'une solution est son degré d'aptitude à former de la mousse, il comprend en fait deux propriétés : la formation de la mousse caractérisée par la hauteur initiale de mousse (moussabilité), et sa stabilité au cours du temps [7, 34]. Celles-ci sont tributaires de nombreux facteurs tels que la structure moléculaire du tensioactif, le solvant utilisé, la température mais aussi la concentration de l'espèce active [45].

On prépare pour chaque tensioactif une série de solutions aqueuses à différentes concentrations variant entre 10^{-2} M jusqu'à la concentration où il y a affaiblissement de la mousse. Pour cela une solution mère a été préparée et des dilutions ont été effectuées par ajout d'eau distillée. La solution est mise dans un cylindre gradué. Le cylindre contenant la solution est renversé un total de 10 fois à une vitesse de 1 tour par 2 secondes. La mousse produite (en mm) est mesurée immédiatement et à chaque instant jusqu'à affaiblissement du volume de la mousse. Pour tous les produits testés, nous avons déterminé :

- (i) Le pouvoir moussant, c. à. d la hauteur de la mousse mesurée immédiatement après agitation pour chaque concentration.
- (ii) La stabilité de la mousse, c. à. d le changement de la hauteur de la mousse en fonction du temps [39].

Pour l'estimation de la stabilité de la mousse, certains auteurs mesurent la hauteur de la mousse produite immédiatement après arrêt de l'agitation mécanique et après 1 mn [39].

D'autres ont exprimé la stabilité de la mousse par le temps requis à la durée de la moitié de la hauteur de la mousse initiale ($t_{1/2}$ ou demi vie) [38, 46], pour éviter de longues mesures d'affaissement de la hauteur de mousse, le paramètre R_5 est proposé. Il représente le rapport de la hauteur de la mousse après 5 min à la hauteur initiale [37, 38, 47, 48]. La hauteur de la mousse initiale h_0 et la hauteur résiduelle, h_5 , après 5 min

sont mesurées pour tous les surfactants. Le rapport de mousse résiduel R_5 (%) est calculé comme suit :

$$R_5 = 100 (h_5 / h_0) \quad [39]$$

II-2-4 Propriétés moussantes des sels d'acides alcanesulfonamido acétates de sodium synthétisés :

II-2-4-a Pouvoir moussant :

Il est raisonnable de considérer la hauteur de la mousse initiale comme premier paramètre caractérisant la formation de la mousse. L'évolution de la hauteur de la mousse initiale en fonction des concentrations des sels d'acides alcanesulfonamido acétate de sodium secondaires, du LAS et du SDS est illustrée sur la figure 19-III.

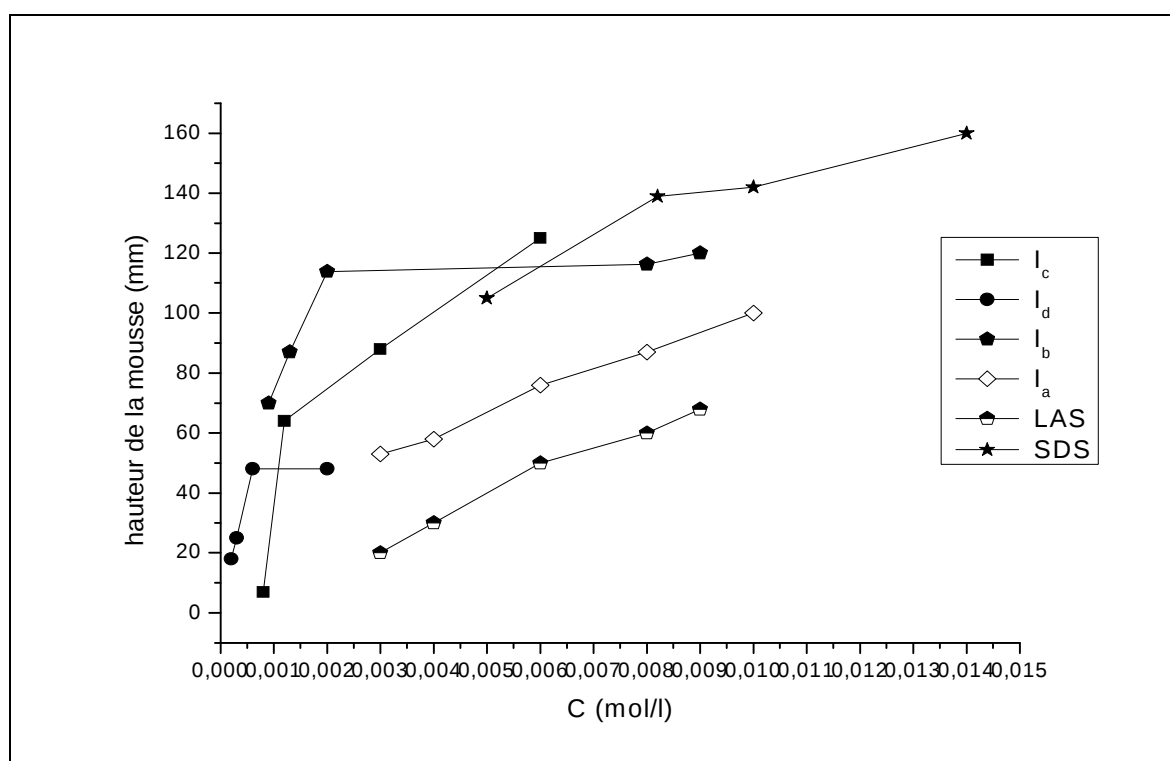


Figure 19-III : Hauteur de mousse initiale en fonction de la concentration des sels d'acides alcanesulfonamido acétates de sodium, du LAS et du SDS à 25°C

Au voisinage de la CMC, il y a un changement de pente. Ceci est en accord avec la littérature, où il est indiqué que dans la plupart des mousses, la concentration du surfactant est voisine de la CMC [12, 48, 49]. Le pouvoir moussant augmente avec la

concentration, même au delà de la CMC, contrairement à une idée répandue selon laquelle on observe un maximum au voisinage de la CMC [7, 33]. En fait, on a toujours intérêt à utiliser les agents moussants à des concentrations supérieures à leur CMC [42]. Les faibles valeurs de h_0 au dessous de la CMC peuvent être expliquées par le fait que l'interface eau-air ne contienne pas des quantités suffisantes de tensioactifs pour stabiliser la mousse [39]. Les résultats obtenus montrent que les sels d'acides alcanesulfonamido acétates de sodium secondaires synthétisés possèdent un bon pouvoir moussant, comparable à celui du LAS. Le SDS est utilisé dans les mêmes conditions comme agent moussant de référence. Comme attendu, la plus grande moussabilité est obtenue pour le SDS : en effet, ce dernier est connu pour son bon pouvoir moussant [50], il forme des mousses métastables [37]. Comparés au SDS, la hauteur de mousse formée par les sulfonamides synthétisés en est très proche, ce qui montre la capacité de nos composés à former de la mousse. A des concentrations proches ou supérieures à la CMC le sel d'acide hénadécane sulfonamido acétate de sodium montre un meilleur pouvoir moussant que les autres tensioactifs synthétisés. La formation de mousse est influencée par l'adsorption du tensioactif à l'interface eau-air [51]. Afin de produire des mousses, la concentration minimale requise d'un agent de surface doit correspondre à la formation d'une monocouche saturée à la surface des bulles. La quantité de tensioactif adsorbée atteint sa valeur maximale Γ_m à une certaine concentration C_m . La valeur de C_m peut être identifiée à la concentration micellaire critique et sert à quantifier le potentiel des tensioactifs comme agents moussants [50]. L'évolution de la hauteur de mousse en fonction de la longueur de chaîne carbonée des sels d'acide alcanesulfonamido acétates de sodium secondaires est illustrée dans la figure 20. La hauteur de la mousse est mesurée avec la méthode de bartsch [39] à certaines concentrations, dans notre cas à 6.10^{-3} mole/l. D'après la figure 20, on remarque que la longueur de chaîne de la queue hydrophobe a un effet sur le pouvoir moussant en comparant les isomères (I_a à I_d). I_d possède la meilleure capacité de formation de micelles parmi les quatre tensioactifs, mais un faible pouvoir moussant par rapport aux autres sulfonamides (figure 20-III), ce qui est probablement dû à sa faible solubilité dans l'eau [6].

Pour une série de tensioactifs homologues, le pouvoir moussant passe par un maximum lorsque la longueur de la chaîne hydrocarbonée augmente [6]. On peut souligner qu'il y a un maximum de mousse pour les sulfonamides ayant une longueur de chaîne correspondant au tensioactif I_c (C₁₆), montrant une meilleure capacité de moussage que les autres tensioactifs (figure 20). Le même comportement a été signalé par Quack J. pour les alcanesulfonates de sodium (SAS), où le meilleur pouvoir moussant a été observé pour C₁₅-C₁₆ [27].

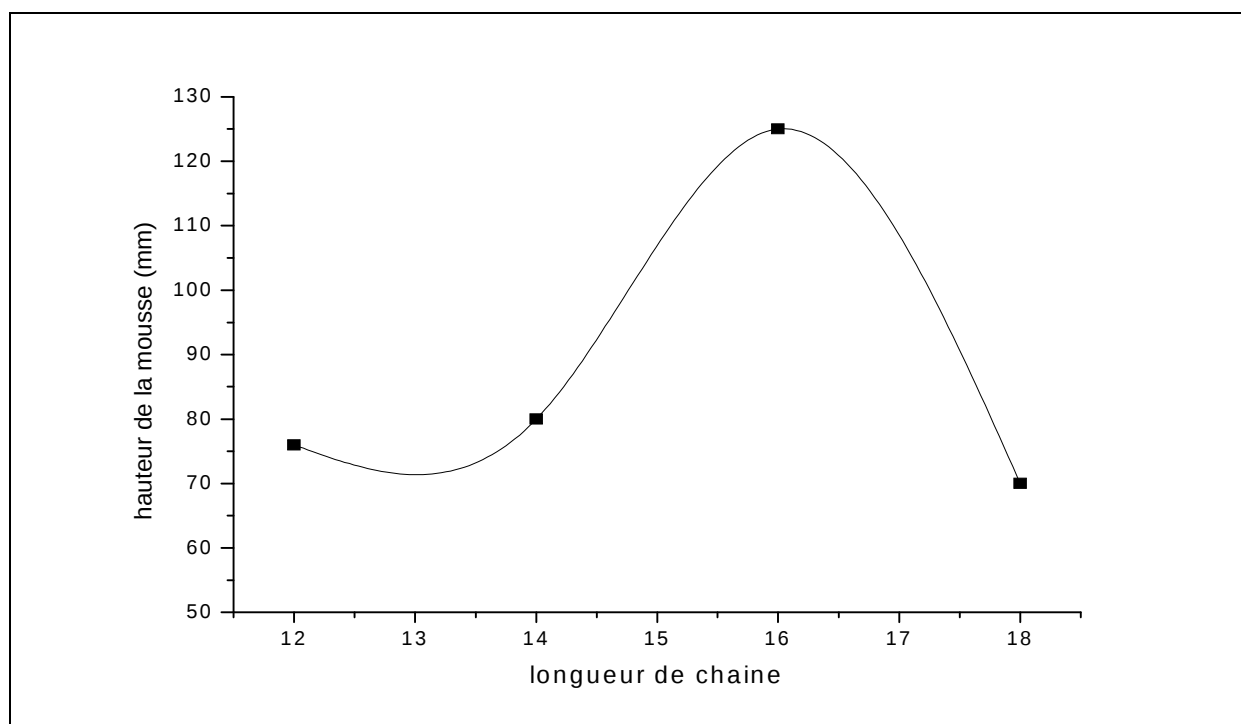


Figure 20-III: Hauteur de la mousse formée en fonction de la longueur de chaîne des sels d'acides d'alcanesulfonamido acétates de sodium à 25°C

II-2-4-b Stabilité de la mousse :

Le contrôle de la stabilité de la mousse est important dans toutes les applications, qu'il s'agisse d'empêcher la dégradation de la mousse formée ou d'éviter la formation de mousse excessive. Dans tous les cas, l'évolution de la mousse au cours du temps constitue un moyen de quantifier la stabilité de cette dernière [7].

La mousse est un système thermodynamiquement instable qui est typiquement produite par agitation mécanique. Quand la mousse est laissée au repos, elle se délabrera, et le taux d'affaiblissement est une mesure de la stabilité de la mousse. Le changement de la hauteur h de la mousse en fonction du temps t est montré sur les figures 21-III à 26-III pour les solutions de sels d'acides alcanesulfonamido acétates de sodium, du LAS et du SDS et dans le domaine de concentration étudié. Elles représentent les variations initiales de la dépendance $h = f(t)$ pendant des périodes jusqu'à 250 minutes. Il est observé que l'allure des courbes sur les figures sont similaires, traduisant une bonne stabilité au cours du temps pour chaque concentration. Il a également été observé pour les produits étudiés qu'à une étape définie de la vie de mousse, un choc de pression est causé par la rupture d'un film simple menant par conséquent, à une rupture immédiate d'un grand nombre de cellules voisines de mousse. Ces éclats, menant à la formation des poches gazeuses à l'intérieur de la mousse, sont fortement aléatoires et donc la reproductibilité des mesures sont comparativement moyennes pour les faibles concentrations. Cependant, à une concentration élevée de nos tensioactifs, le film de mousse ne cause pas la destruction des films voisins. Donc, la formation de telles poches gazeuses n'a pas été observée aux concentrations élevées de nos produits, et la reproductibilité des mesures était meilleure. Par contre à une faible concentration, la mousse se rompt rapidement d'une manière semblable à celle d'une mousse (passagère) humide. Par conséquent, l'interface eau-air ne contient pas de quantité suffisante d'agent tensioactif pour la stabilité de la mousse. Pour cette raison la stabilité de la mousse est faible pour des faibles concentrations. La stabilité de la mousse est mieux reflétée par le rapport de hauteur de mousse résiduel R_5 . Les mousses avec un R_5 de 50% peuvent être considérés comme métastables, tandis que les faibles valeurs de R_5 indiquent des mousses instables [38, 39]. Sur la figure 27-III, les valeurs de R_5 de tous les surfactants étudiés sont portées en fonction de leur concentration. Le R_5 dépend fortement de la concentration pour le SDS, le LAS et les sulfonamides synthétisés. Ces derniers montrent une stabilité dans la région de la CMC et au delà de la CMC. Tous les tensioactifs synthétisés donnent lieu à la formation d'une mousse stable vu que les R_5 calculés sont tous supérieurs à 60%. Les sels d'acides dodécanesulfonamido acétates

de sodium secondaires présentent non seulement un bon pouvoir moussant, mais ils montrent également une bonne stabilité de la mousse. Il est rapporté que la stabilité et la hauteur de la mousse initiale n'ont pas nécessairement la même tendance [42]. Il est intéressant de noter que pour tous les tensioactifs synthétisés, les valeurs de R_5 varient entre 60 et 100%. Ces propriétés sont comparables à celle des LAS et SDS comme cela est attestée par les figures 25-III et 26-III. Par conséquent les mousses formées sont stables.

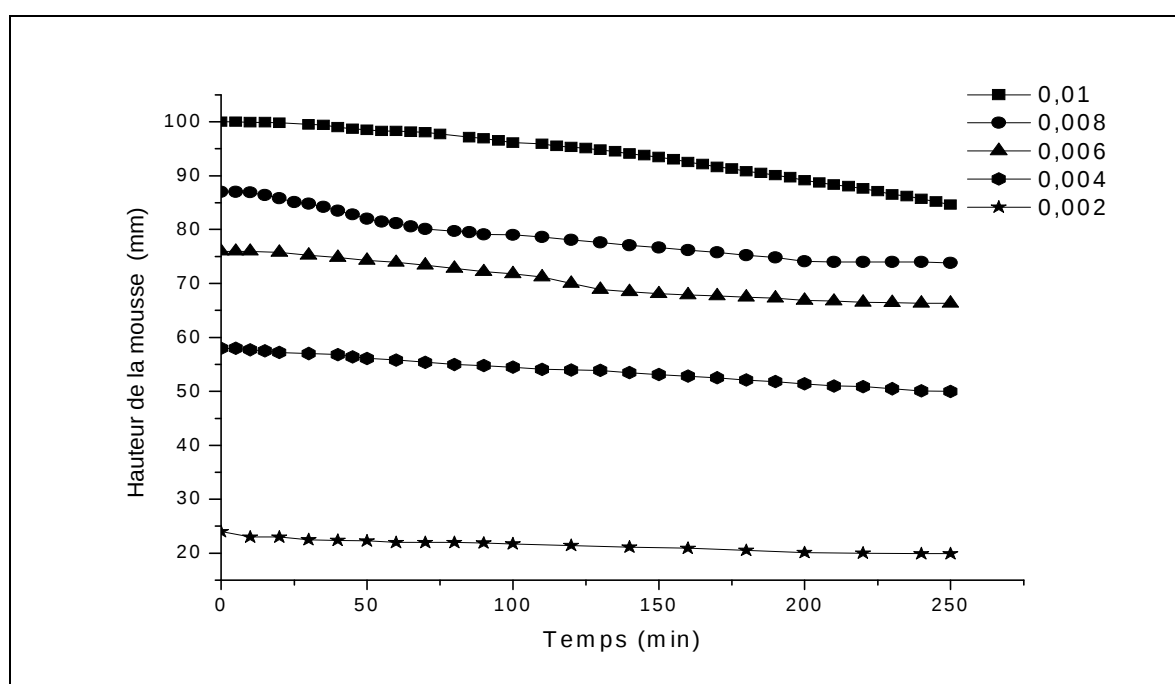


Figure 21-III : Variation de la hauteur de la mousse en fonction du temps pour le sel d'acide dodécanesulfonamido acétate de sodium à 25°C

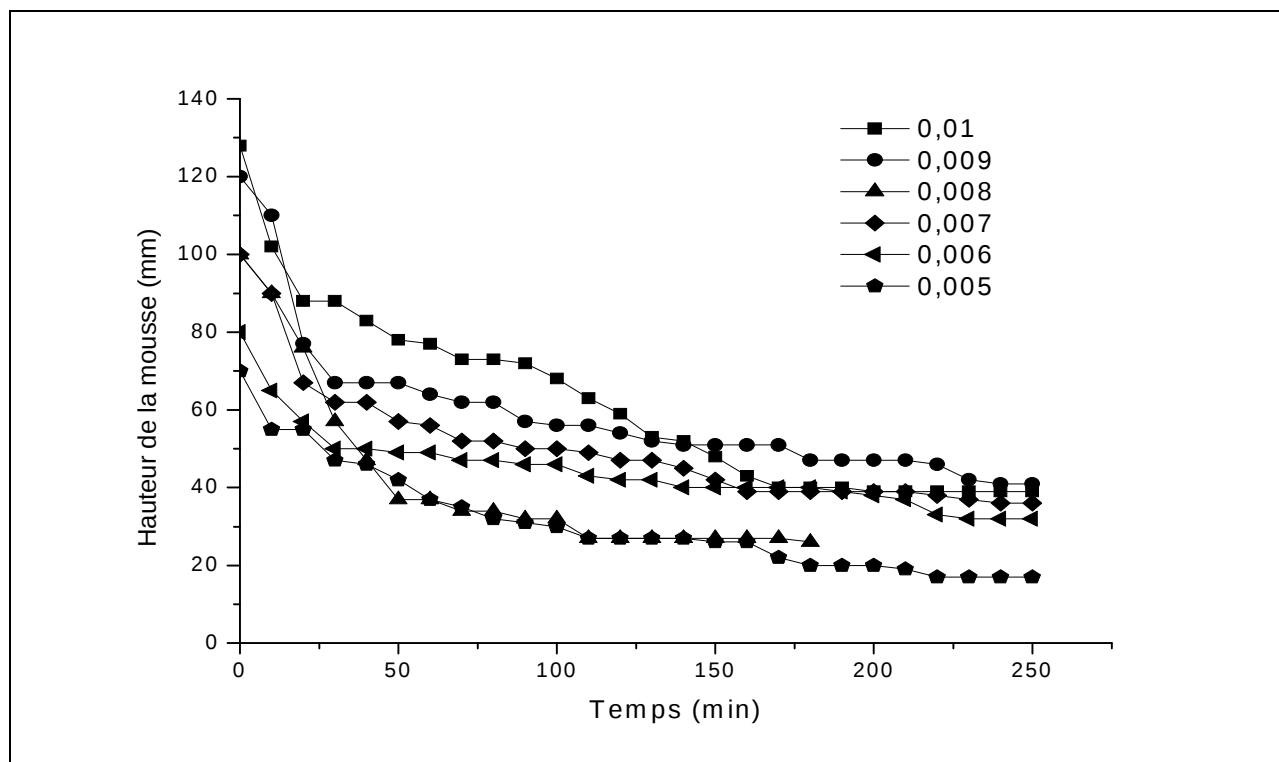


Figure 22-III : Variation de la hauteur de la mousse en fonction du temps pour le sel d'acide tétradécane sulfonamido acétate de sodium à 25°C

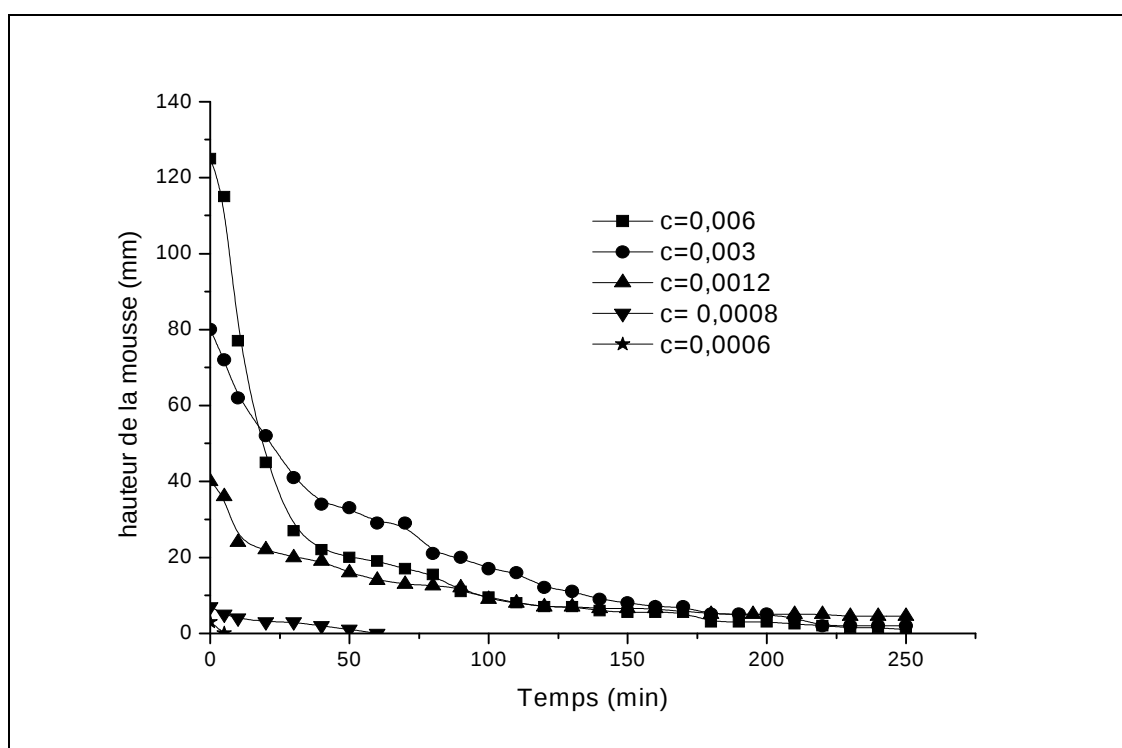


Figure 23-III : Variation de la hauteur de la mousse en fonction du temps du sel d'acide hexadécane sulfonamido acétate de sodium à 25°C

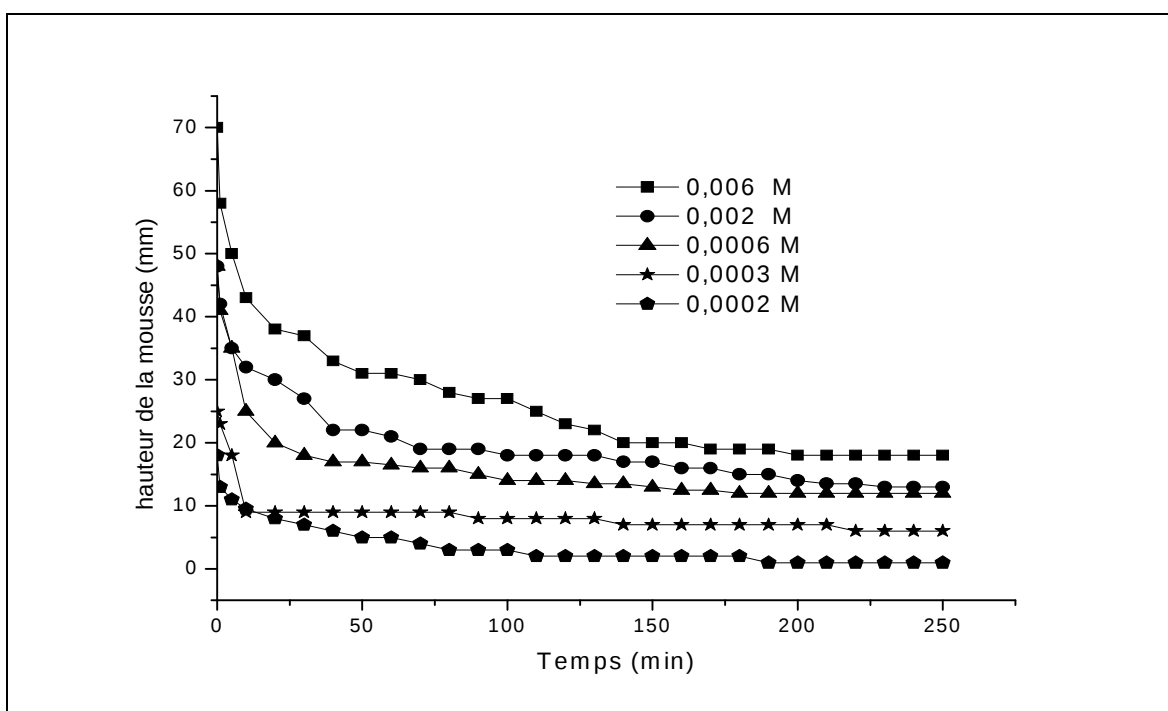


Figure 24-III : Variation de la hauteur de la mousse en fonction du temps du sel d'acide octadécane sulfonamido acétate de sodium à 25°C

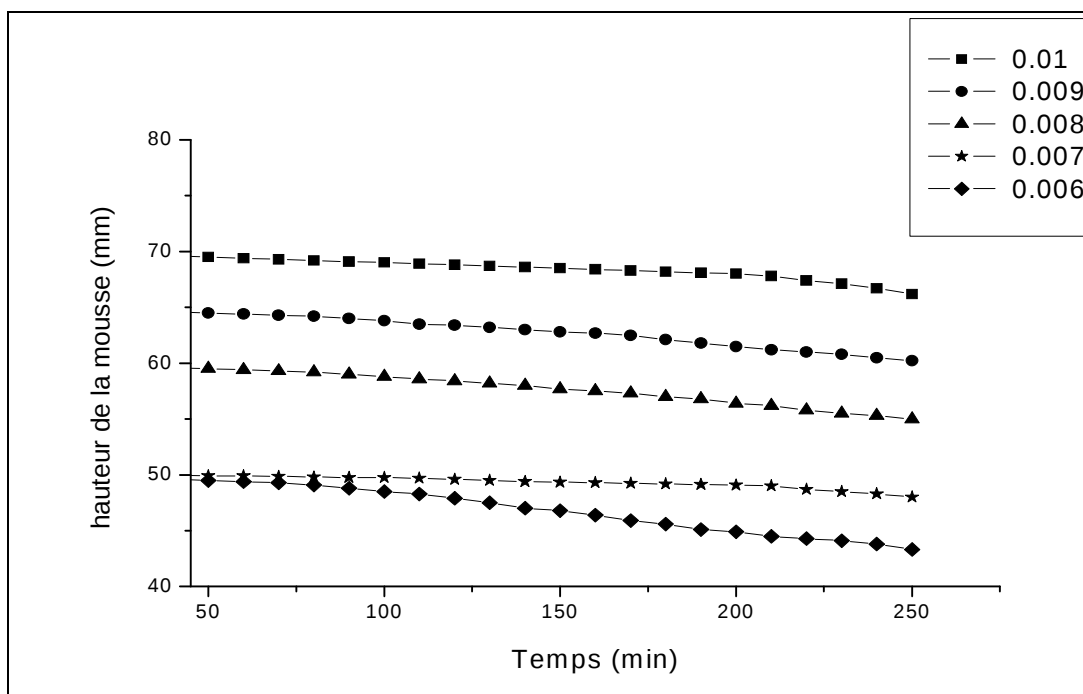


Figure 25-III : Variation de la hauteur de la mousse en fonction du temps pour de l'alkylbenzènesulfonate linéaire à 25°C

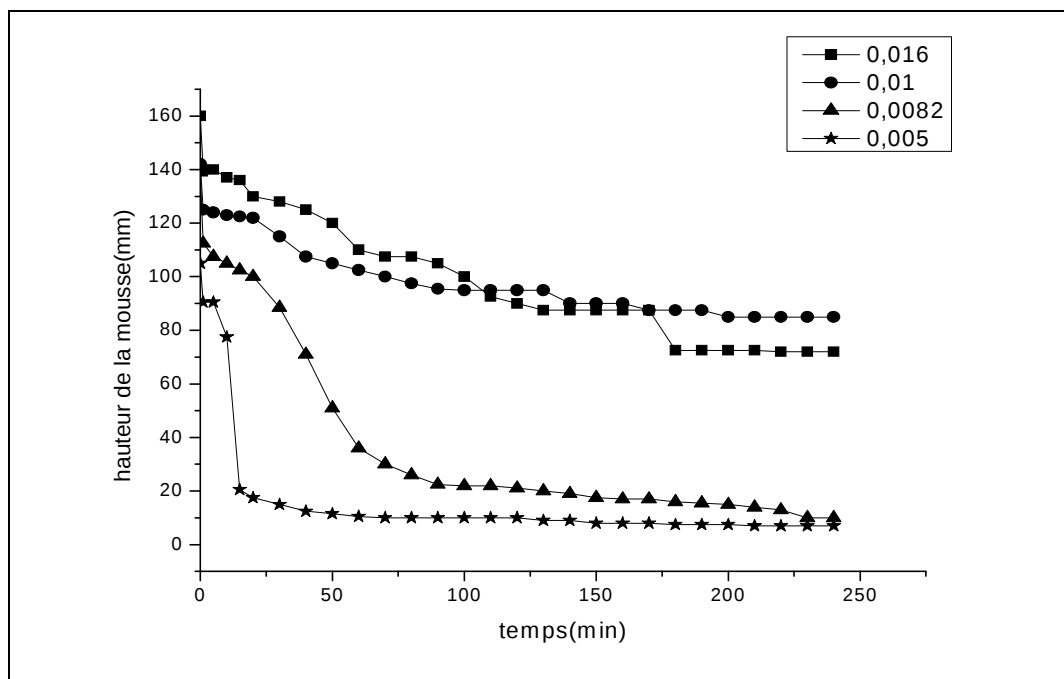


Figure 26-III : Variation de la hauteur de la mousse en fonction du temps du SDS à 25°C

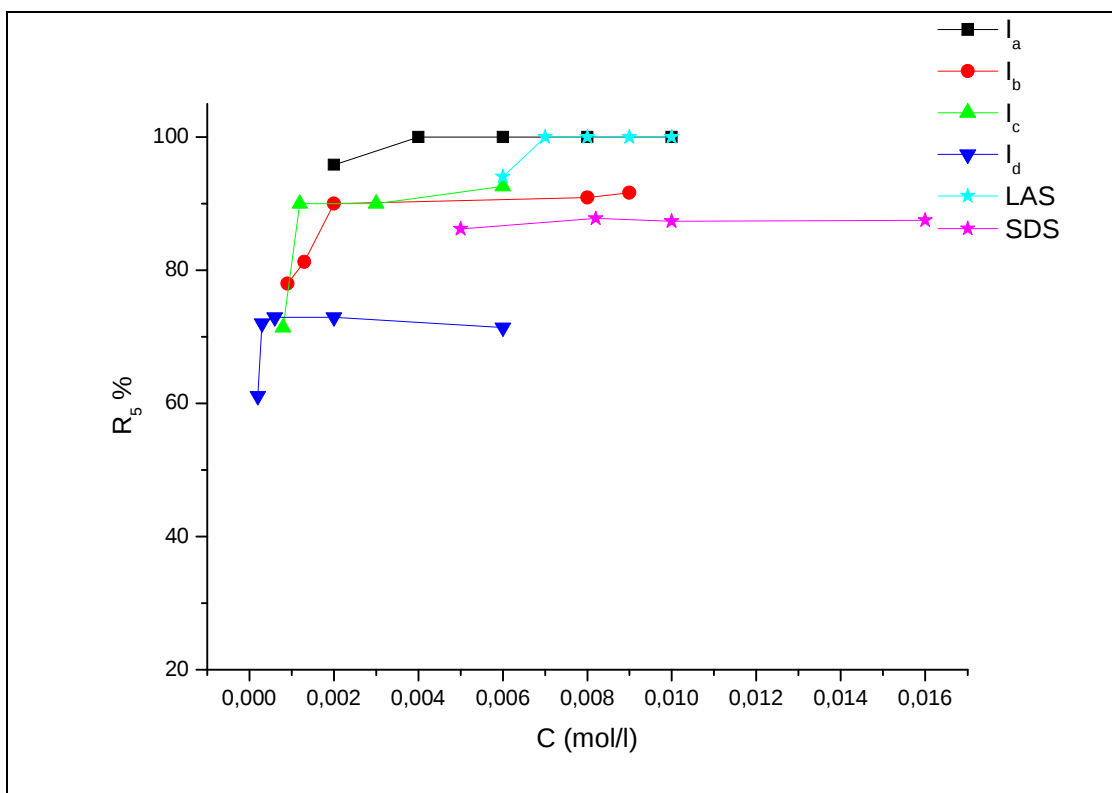


Figure 27-III : Paramètre R_5 en fonction de la concentration des sels d'acides d'alcanesulfonamido acétates de sodium secondaires, LAS et SDS à 25°C.

Conclusion :

Les résultats obtenus montrent le comportement à l'interface eau-air des sels d'acides alcanesulfonamido acétates de sodium primaires et secondaires en utilisant comme alcane (dodécane, tétradécane, hexadécane et octadécane). Les alcanesulfonamides résultant montrent une bonne activité de surface comparable à des échantillons commerciaux et parfois même meilleure à celle du SAS et du SDS. Nous avons montré que les alcanesulfonamides secondaires et primaires synthétisés abaissent efficacement la tension superficielle de l'eau, et forment des micelles comme cela est attesté par le calcul de la concentration micellaire critique. Nous avons également remarqué l'absence de minimum dans les courbes des tensions superficielles en fonction du logarithme des concentrations, ce qui atteste de leur pureté, et de la fiabilité de la méthode de purification de ces sulfonamides.

Nous avons aussi étudié l'évolution de la CMC en fonction du nombre de carbones. Il s'est avéré que le comportement de nos tensioactifs en solution aqueuse est identique à celui des tensioactifs en général dans le sens où l'augmentation du nombre de carbones sur la chaîne aliphatique entraîne une diminution linéaire de la valeur de la CMC.

Nous avons également noté que l'aire occupée par une molécule de tensioactif change avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée: plus la chaîne alkyle est longue plus l'aire de la molécule occupée à la surface de la solution est grande.

Après avoir évalué les propriétés moussantes des sels d'acide alcanesulfonamido acétates de sodium secondaires, nous avons montré que ces derniers possèdent un bon pouvoir moussant, comparable à celui du LAS.

Par ailleurs, nous avons noté que tous les tensioactifs synthétisés donnent lieu à la formation d'une mousse stable vu que les R_5 calculés sont tous supérieurs à 60%.

On peut souligner qu'il y a un maximum de mousse pour les sulfonamides avec une longueur de chaîne correspondant au tensioactif Ic (C_{16}), montrant une meilleure capacité de moussage que les autres tensioactifs.

Bibliographie:

- [1]- Mousli R., Tazerouti A., J. Surf. Det., 14 :65-72, **2011**
- [2]- Mousli R., Tazerouti A., J. Surf. Det., 10 :279-285, **2007**
- [3]- A. M. Schwartz, J. W. Perry, "Surface Active Agents and Detergents", Knieger R.E. publishing Company, New York, **1977**.
- [4]- K. L. Mittal, "Solution Chemistry of surfactants", Plenum Press, New York, **1979**
- [5]- C. Vaution, Labo. Pharma. Probl Techn ; 31, 333, 531-544, **1983**.
- [6]- C. Larpent, Techniques de l'Ingénieur, Traité des Constantes Physico-Chimiques, Doc. K 342-1, **1995**.
- [7]- Rosen M. J., "Surfactants and Interfacial Phenomena", 3rd ed., John Wiley & Sons, New Jersey, **2004**.
- [8]- Holmberg K., Jönsson, Kronberg B., Lindmann B., "Surfactants and polymers in Aqueous Solutions", 2nd edition, John Wiley and Sons, England **2003**.
- [9]- Cabane B., Henon S., "Liquides : Solutions, Dispersions, Emulsions, Gels", Paris, Belin, **2003**.
- [10]- S.A. Baeurle, J. Kroener, J. Math. Chem. 36, 409–421 **2004**.
- [11]- J. M. Seddon, R. H. Templer. *Polymorphism of Lipid-Water Systems*, from the Handbook of Biological Physics, Vol. 1, ed. R. Lipowsky, and E. Sackmann. (c) **1995**.
- [12]- K. Holmberg, "Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry", Vol. 2, John Wiley and Sons, England, **2002**.
- [13]- H. B. Kleven, J. Am. Oil Chem. Soc., 30, 74, **1953**.
- [14]- A. Berthod, Journal de Chimie physique, 80, 5, **1983**.

- [15]- M. J. Rosen, "Surfactant and interfacial phenomena", John Wiley & Sons, Interscience Pub. **1978**.
- [16]- P. Mukerjee, Adv. Coll. Int. Sci., 1, 241, **1967**.
- [17]- A. Ray et G. Némethy, J. Am. Chem. Soc., 93, 6787, **1971**.
- [18]- M. Dahanayake, A. W. Cohen, M. J. Rosen, J. Phys. Chem., 90, 2413, **1986**.
- [19]- C. L. Mesa, J. Phys. Chem., 94, 323, **1990**.
- [20]- K.-H. Kang, H.-U. Kim, K.-H. Lim, Colloids Surf. A, 189, 113, **2001**.
- [21]- D. Balzer et H. Lüders, "Nonionic surfactants Alkyl Polyglucosides", vol. 91, Surfactant Science Series, Marcel Dekker, **2000**.
- [22]- C. Tanford, "The hydrophobic effect", 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, **1980**.
- [23]- Poré J., " Les dispersions Aqueuses, Suspensions, Emulsions, Mousses, Société des publication ", LE CUIR, **1976**.
- [24] Daniel Abegg., Nicolas Calo., Emvuli Mazamay., "Tensiométrie" Chimie analytique, Vol 2, **2008**.
- [25] Jeau-claude Hipeaux "physico-chimie des lubrifiants : Analyse et Essais", Editions Technip, Paris, **1997**.
- [26]- K. S. Birdi, "Handbook of Surface and Colloid Chemistry ", 1st ed. by C. R. C press, New York, **1997**.
- [27]- J. M. Quack and M. Trautmann, "Tenside, Surf. Det.", 6, 281-289, **1985**.
- [28]- A. Lattes, I. Rico, Pour la Science, 173, **1992**.
- [29]- G. Broze, "Handbook of Detergents", 1st ed. by Marcel Dekker, New York, **1998**.
- [30]-D. J. Shaw, "Colloid and Surface Chemistry", 4th ed. by Butterwork and Heineman, **1992**.

[31]- M. J. Rosen, J. Of Colloid and Interface Science, 79, 2, **1981**.

[32]-a- Tsujii K., "Surface Activity-Principles, Phenomena and Applications", ed. Academic press, London **1998**.

b- Chitour S. E., « Physico-chimie des surfaces », Tome 1, 3 Ed, OPU Alger, **2011**.

[33]- Myers D., "Surfactant Science and Technology", 3rd ed., John Wiley and Sons, New Jersey, **2006**.

[34]- Rosen MJ "Surfactants and interfacial phenomena", 2nd edn. Wiley, New York, **1989**.

[35]- Gallardo BS, Metcalfe KL, Abott NL Ferrocenyl, Langmuir 12, 4116-4124, **1996**.

[36]- F. Puisteuse, M. Seiller, "Galenica, Les Système Dispersés", Technique et Documentation Lavoisier, **1983**.

[37]- K. Lunkenheimer, J of Surfactants and Detergents, 6, 1, 69-74, **2003**.

[38]- K. Lunkenheimer, polym. Int. 52, 536-541, **2003**.

[39]- Peter S. Piis Panen, J of Surfactants and Detergents, 7, 2, 161-167, **2004**.

[40]- U. Zoller, "Handbook of Detergents" part A: properties, ed. Marcel Dekker, New York, **1999**.

[41]-Rodriguez Patino J.M.,Conde J. M., Pedroche Jiménez J. J., Carrera Sanchez C., Pizones V., Millan Rodriguez F., Food Hydrocolloids, 21, 5-6, 673, **2007**.

[42]- Unda Carbott De Escobar T., Canselier J. P., Cahiers de Formulation, Vol. 9,139, **2000**.

[43]-Myers D., "Surface, interfaces, and Colloids: Principles and Applications", 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, **1999**.

- [44]- R. S.Sandler, L.Hemlock, U. S. P. O., 0 371 271 B1, **1989**.
- [45]- Rosen M. J., Zhu Z. H., J. Am. Oil Chem. Soc., Vol. 65, no. 4, 663, **1988**.
- [46]- Schick M. J., and Beyer E. A., J. Am. Oil Chem. Soc., Vol. 4, 66, **1963**.
- [47]- Tamura T., Kaneko Y., Ohama M., J. Colloid. Interf. Sci., 173, 493, **1995**.
- [48]- Pugh R. J., Adv. In Colloid and interf. Sci., 64, 67, **1996**.
- [49]- Kroschwitz J. I., "Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 4th edition, John Wiley and Sons, New York, **1994**.
- [50]- Babak V., Cahiers de Formulation vol. 9, 18, **2000**.
- [51]-Wang H. R., Chen K. M., Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspect, 281, 190, **2006**.

Chapitre IV
Synthèse et
caractérisation des
N-alkyl alcanesulfonamido éthanol

Introduction :

Une molécule tensioactive se définit par la présence conjointe d'une partie hydrophile et d'une partie hydrophobe, qui lui donne son caractère amphiphile (schéma 1). C'est l'antagonisme de cette structure qui lui confère ses propriétés particulières.

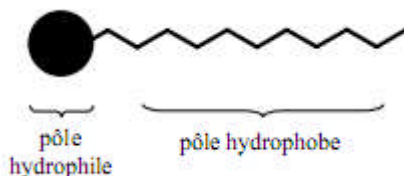
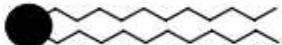
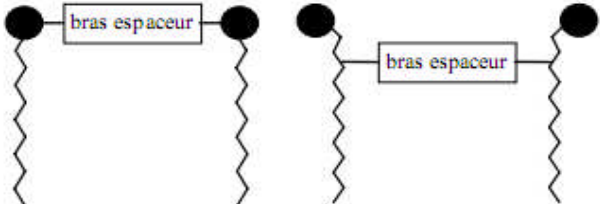


Schéma 1. Représentation schématique d'un tensioactif.

Dans la littérature [1, 2, 3, 4], on rencontre diverses structures de tensioactifs, variant notamment selon la nature de la partie hydrophile qui peut être cationique, anionique, zwitterionique ou non ionique. La partie hydrophobe, quant à elle, est le plus souvent sous forme d'une chaîne aliphatique de longueur variable, ramifiée ou non.

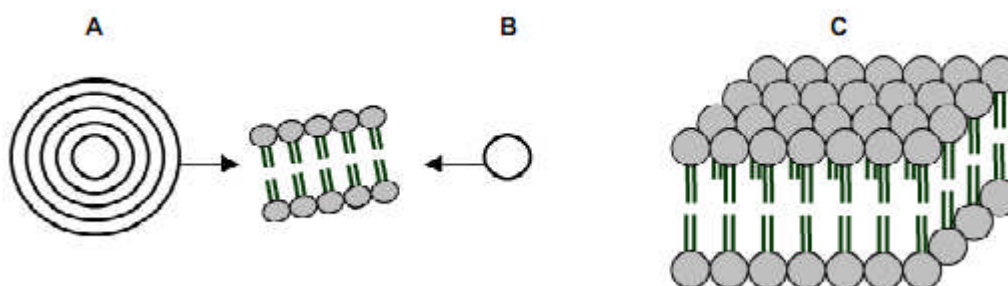
On peut diviser les tensioactifs, appelés aussi surfactants, en plusieurs catégories en fonction de leur structure (nombre et disposition des pôles hydrophiles et hydrophobes au sein de la molécule). La structure la plus courante nommée tensioactif monocaténaire est celle comportant une tête hydrophile et une chaîne hydrophobe. On rencontre des tensioactifs possédant plusieurs chaînes hydrophobes greffées sur la même tête hydrophile (tensioactifs bicaténaires et tricaténaires), mais aussi plusieurs têtes hydrophiles reliées à une ou plusieurs chaînes hydrophobes appelés tensioactifs bolaformes ou géminés (Tableau 1-IV).

Tableau 1-IV. Les différents types de tensioactifs.

<i>structure du tensioactif</i>	<i>nom</i>
	monocaténaire
	bicaténaire
	tricaténaire
	bolaforme simple chaîne
	bolaforme double chaîne
	gémisés

légende :  tête polaire, hydrophile
 chaîne apolaire, hydrophobe

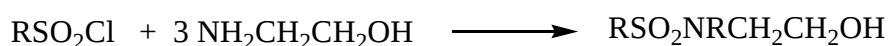
Dans notre travail il s'agit de valoriser les chlorures d'alcanesulfonyle en les transformant en nouveaux types de tensioactifs non ionique bicaténaires de formule générale $R-SO_2-NR-CH_2-CH_2-OH$ (où R est C_{12} , C_{14} , C_{16} , et C_{18}). L'intérêt porté à ces nouveaux tensioactifs est que leur comportement en solution est intéressant à la fois d'un point de vue fondamental et pratique. Leur particularité réside dans leur préférence à la formation de structure en bicouches (schéma 2), contrairement à leurs homologues monocaténaires. Les microstructures ainsi obtenues ont des applications dans des domaines variés, allant de la cosmétique à la détergence, en passant par les systèmes biologiques, comme les cellules membranaires et les bioréacteurs.

**Schéma 2.** Assemblage sous forme de bicouche membranaire des tensioactifs bicaténaires.

Une des conséquences des interactions hydrophobes est l'apparition des premiers agrégats de tensioactif à la CMC afin d'éliminer le contact entre les chaînes alkyles et l'eau. La loi de Traube stipule que l'ajout d'un groupe méthyle à un tensioactif fait diminuer sa CMC [5]. Ainsi, les tensioactifs bicaténaires ont une CMC plus faible que leurs homologues monocaténaires pouvant aller jusqu'à 10^{-10} mM.

I-Synthèse des N-alkyl alcanesulfonamido éthanol secondaires :

Comme noté précédemment, il y a peu d'articles concernant la synthèse de ce type de tensioactif, les plus connus sont des alcanesulfonamides fluorés, qui coûtent relativement chers. Nous nous proposons de synthétiser le N-alkyl alcanesulfonamido éthanol, par l'action de l'éthanolamine sur les chlorures d'alcanesulfonyle secondaires selon le schéma réactionnel suivant :



Mode opératoire:

10 m moles de chlorure d'alcanesulfonyle et 10 ml d'éther sec sont placés dans un ballon tricol. Le ballon est surmonté d'un réfrigérant portant un tube à chlorure de calcium et une ampoule à addition à pression constante contenant 40 m mole d'éthanolamine dans 10 ml d'éther sec, et d'un thermomètre. L'addition se fait goutte à goutte, sous agitation magnétique à 0°C. A la fin de l'addition, le mélange est chauffé à reflux pendant 1 heure 30 mn. Il y a formation de deux phases. Après élimination de la phase étherée un liquide dense de couleur jaune est récupéré et analysé tel quel.

II- Analyse des N-alkyl alcanesulfonamido éthanol secondaires :

Nos produits ont été essentiellement analysés par Infra-rouge, et par GC-MS, et les résultats obtenus sont résumés comme suit :

II-1 Analyse par Infra-Rouge :

L'analyse par I.R. (figures 1-IV, 2-IV, 3-IV, 4-IV, annexe II, page 174 et 175) des produits a été effectuée en pastille KBr et montre les deux bandes d'absorption du groupement sulfonamide $-\text{SO}_2-\text{N}$ et du groupement hydroxyle OH [6, 7]. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 2-IV :

Tableau 2-IV: Bandes caractéristiques d'absorption du groupement $-\text{SO}_2-\text{N}$ et du groupement OH [8, 9]

Produits	Bandes caractéristiques	Fonctions caractéristiques	Rendement %
I_e	1322.6 cm^{-1} 1134.7 cm^{-1} 3300.5 cm^{-1}	SO_2-N OH	88
I_f	1384 cm^{-1} 1141 cm^{-1} 3315 cm^{-1}	SO_2-N OH	84
I_g	1384 cm^{-1} 1141 cm^{-1} 3315 cm^{-1}	SO_2-N OH	83
I_h	1373 cm^{-1} 1144 cm^{-1} 3292.1 cm^{-1}	SO_2-N OH	86

I_e : N-dodécyl dodécanesulfonamido éthanol secondaires ;

I_f : N-tétradécyl tétradécanesulfonamido éthanol secondaires ;

I_g : N-héxadécyl hexadécanesulfonamido éthanol secondaires ;

I_h : N-octadécyl octadécanesulfonamido éthanol secondaires ;

II-2 Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS/EI) :

L'analyse des N-alkyl alcanesulfonamido éthanol secondaires ont été réalisées par GC-MS en mode I.E

II-2-1 Analyse des N-dodécyl dodécanesulfonamido éthanol secondaires :

Les figures 5-IV, 6-IV et 7-IV (annexe II, page 176-178) montrent la présence pour tous les isomères des pics à m/z 262 et à m/z 233 qui correspondent respectivement aux fragments $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_2\text{NHCH}_2]^+$ et $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_2]^+$.

Les pics à m/z 290, m/z 304 et à m/z 318 sont présents sur les spectres de masse. Ces pics correspondraient respectivement aux fragments

$[\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2]^+$, $[\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{SO}_2\text{NHCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2]^+$ et $[\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{SO}_2\text{NHCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2]^+$. On remarque la présence du pic à m/z 417 qui correspondrait au fragment $[\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{SO}_2\text{NHC}_{12}\text{H}_{25}]^+$.

Une proposition de fragmentation est présentée pour expliquer les pics les plus importants [7, 8] (schéma 1).

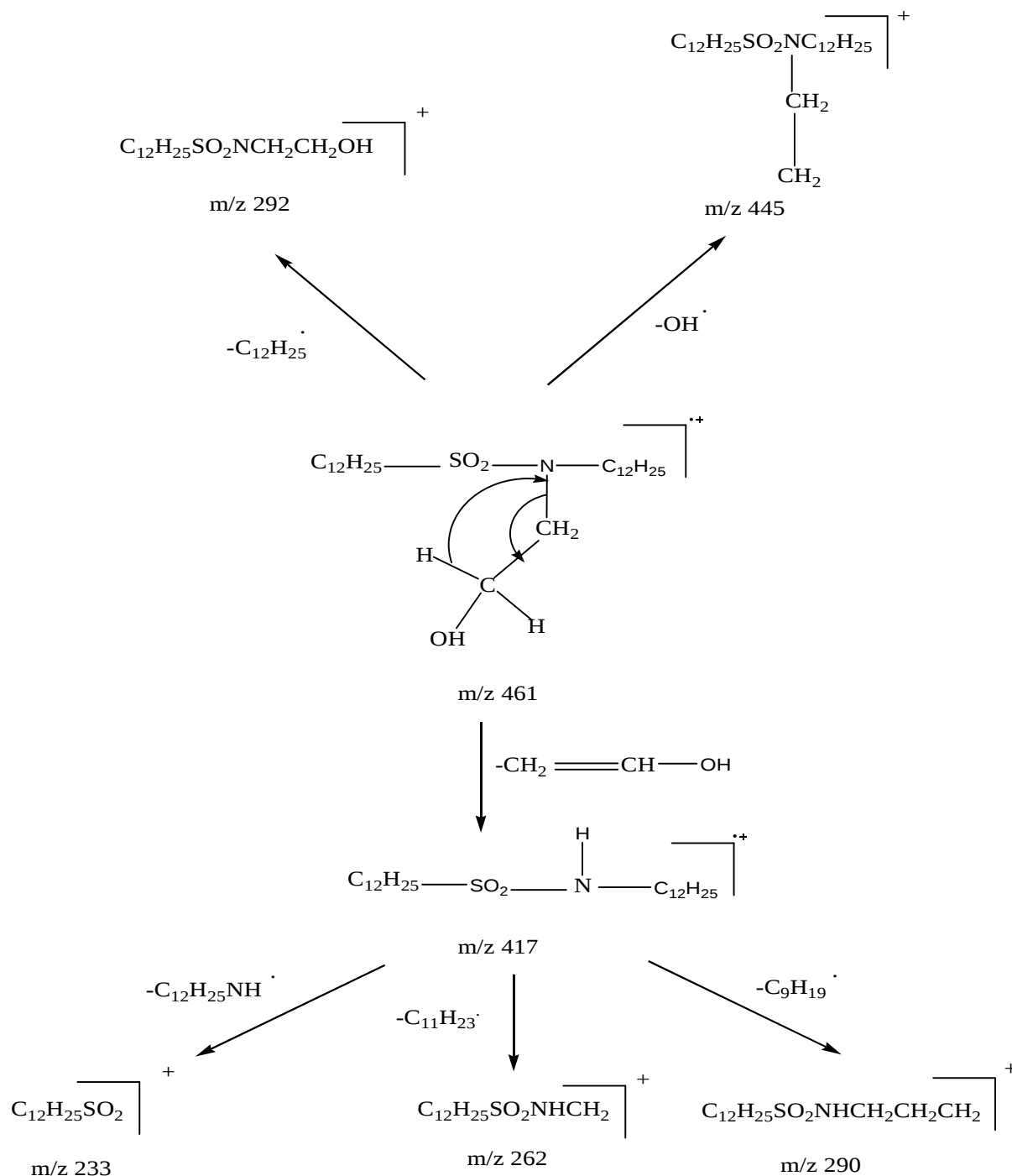


Schéma 1 : proposition de fragmentation des N-dodécyl dodécanesulfonamido éthanol secondaires

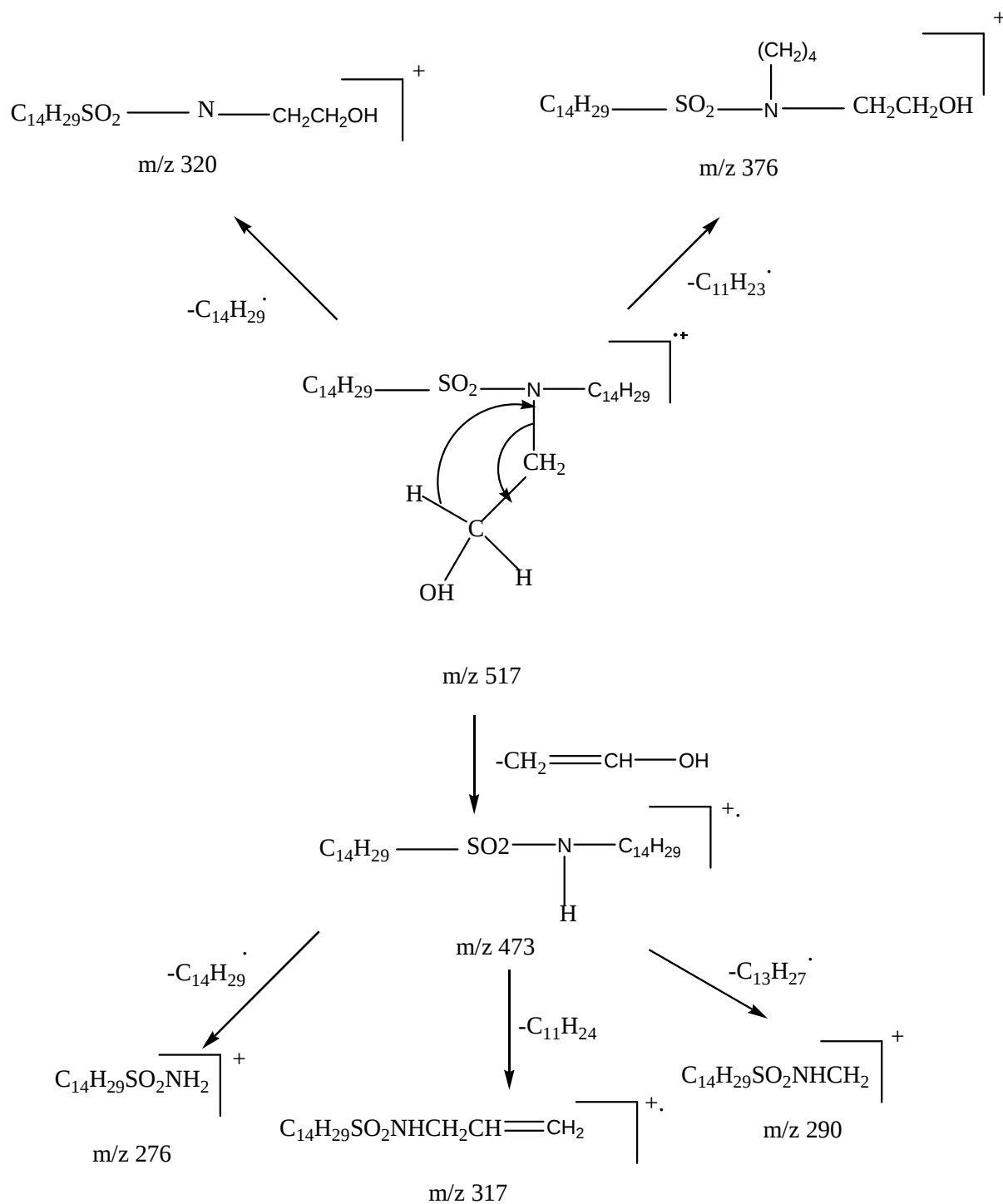


Schéma 2-2 : Proposition de fragmentation du N-tétradécyl tétradécanesulfonamido éthanol secondaires

II-2-3 Analyse des N-héxadécyl héxadécanesulfonamido éthanol secondaires :

Les figures 12-IV, 13-IV, 14-IV et 15-IV (annexe II, page 183-186) montrent la présence du pic à m/z 317 qui correspond au fragment $[C_{16}H_{33}SO_2NHCH_2]^+$.

Une proposition de fragmentation est présentée pour expliquer les pics les plus importants [7, 8] (schéma 3).

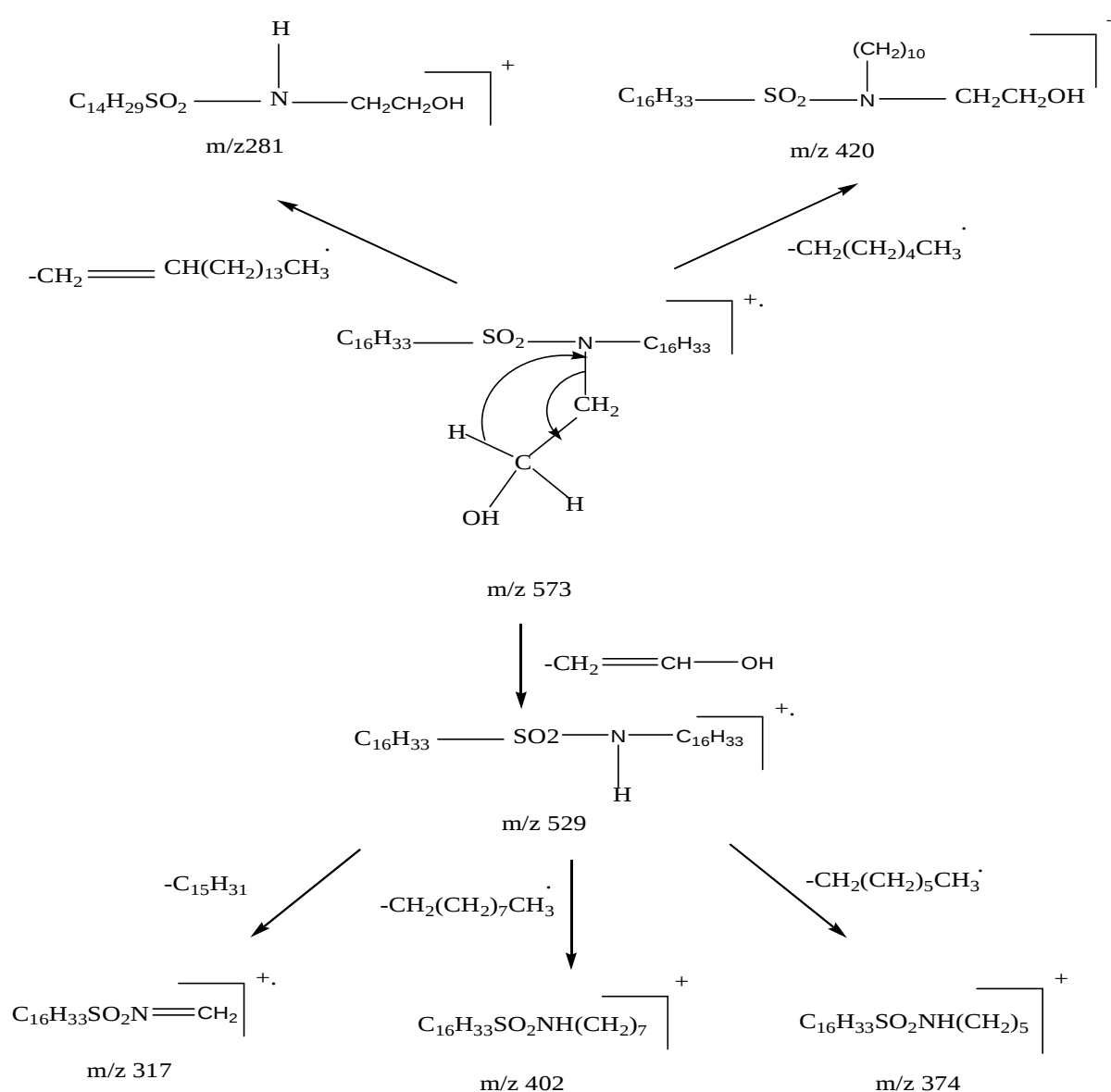


Schéma 3 : Proposition de fragmentation des N-héxadécyl héxadécanesulfonamido éthanol secondaires

II-2-4 Analyse des N-octadécyl octadécanesulfonamido éthanol secondaires :

A l'examen des spectres de masse obtenus (figures 16-IV, 17-IV, 18-IV, 19-IV, 20-IV, annexe II, page 187-191), il est remarqué la présence du pic à m/z 317 et qui correspond au départ du fragment $[\text{NHC}_{18}\text{H}_{37}]^\cdot$, conduisant au fragment $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SO}_2]^\cdot$. Une proposition de fragmentation est présentée pour expliquer les pics les plus importants observés [7, 8] (schéma 4).

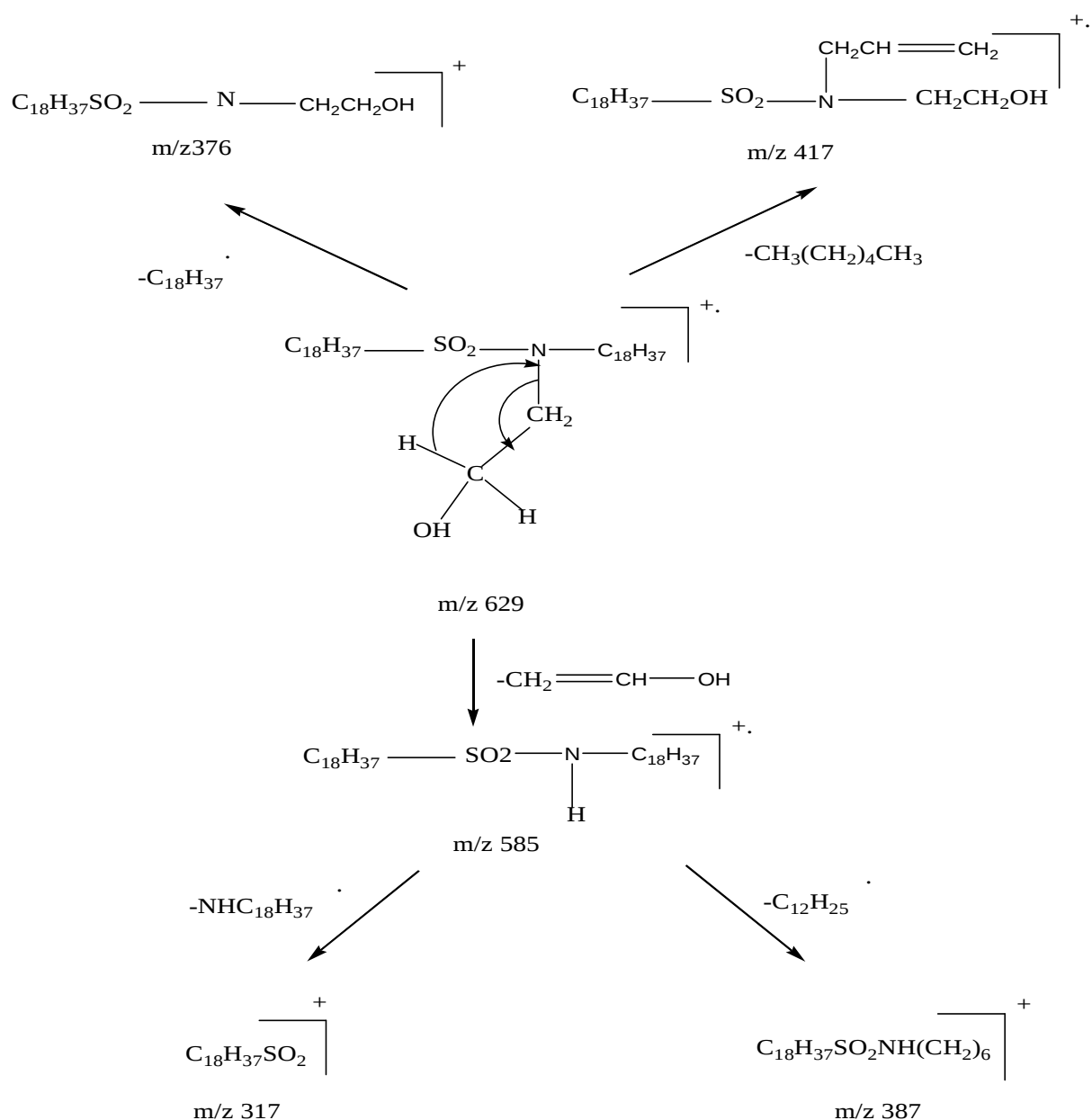
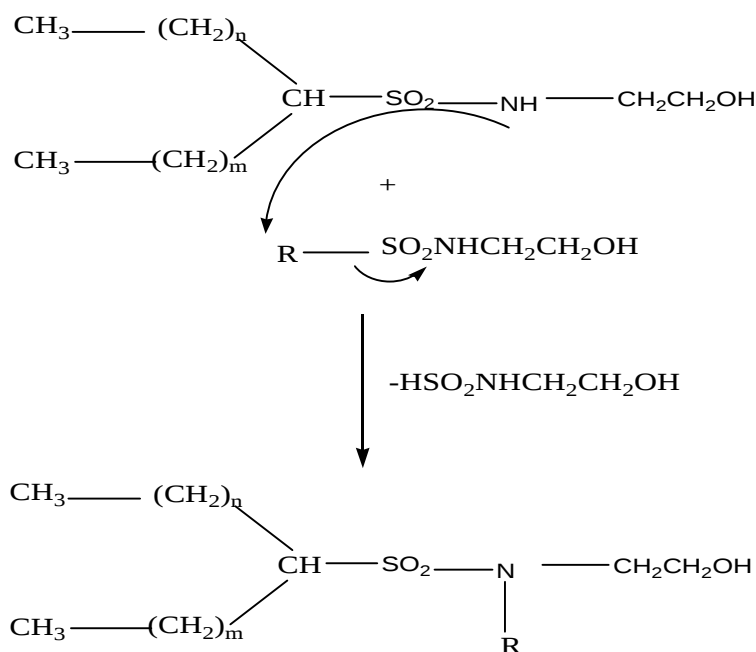


Schéma 4: Proposition de fragmentation des N-octadécyl octadécanesulfonamido éthanol secondaires

D'après les spectres obtenus nous remarquons que pour tous les sulfonamides (C_{12} , C_{14} , C_{16} et C_{18}), il est repéré les pics à m/z 97, 83 et 69 qui correspondent respectivement aux fragments $[C_7H_{13}]^+$, $[C_6H_{11}]^+$ et $[C_5H_9]^+$, indiquant ainsi la présence de la chaîne hydrocarbonée linéaire au sein des molécules.

III- Proposition d'un mécanisme

Suite aux résultats obtenus, les nouveaux tensioactifs à savoir les N-alkyl alcane sulfonamido éthanol sont obtenus par action de l'éthanol sur les chlorures de sulfonyle en une seule étape. Un mécanisme est proposé dans ce qui suit, partant de la formation initiale du N-éthanol sulfonamide qui résulte de l'attaque de l'amine primaire sur le site électrophile du groupement sulfonyle. La deuxième étape consiste en l'attaque de l'azote du groupement sulfonamide d'une molécule de N-éthanol sulfonamide pour donner lieu à la formation du N-alkyl alcanesulfonamido éthanol.



$$n + m = 9, 11, 13 \text{ et } 15$$

Conclusion :

A l'issue de ce travail, un procédé de synthèse a été mis au point, pour la préparation de nouveaux tensioactifs bicaténaire à partir des chlorures d'alcanesulfonyle secondaires, (ou l'alcane est le dodécane, tétradécane, hexadécane et l'octadécane).

Les composés synthétisés ont été analysés par les méthodes spectroscopiques d'analyse, à savoir, l'IR et la spectrométrie de masse en mode impact électronique.

Les rendements obtenus pour la synthèse de nos produits sont bons, et varient entre 83% et de 88%. Ces tensioactifs bicaténaire ainsi synthétisés devraient présenter des propriétés de surface [9, 10, 11]. Nous présentons dans le chapitre suivant la détermination de l'activité de surface de ces nouveaux alcanesulfonamides.

Bibliographie:

- [1]- A. M. Schwartz, J. W. Perry, "Surface Active Agents and Detergents", Knieger R.E. publishing Company, New York, **1977**.
- [2]- K. L. Mittal, "Solution Chemistry of surfactants", Plenum Press, New York, **1979**
- [3]- C. Vaution, Labo. Pharma. Probl Techn ; 31, 333, 531-544, **1983**.
- [4]- C. Larpent, Techniques de l'Ingénieur, Traité des Constantes Physico-Chimiques, Doc. K 342-1, **1995**.
- [5]- K. Tsujii, in Surface Activity : Principles, Phenomena and Applications, Academic Press, San Diego, **1998**.
- [6]- A.D. Cross, "Introduction for Practical IR Spectroscopy ", 6th ed., John Wiley and Sons, New York, **1980**.
- [7]- Silverstein and Bussler, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 5th ed., John Wiley and Sons, New York, **1991**.
- [8]- K. Biemann, "Mass spectrometry, Organic chemical Applications", ed. Mc Graw-Hill Book Company, New York, **1962**.
- [9]- Xenia Trier, Kit Granly, J. Environ Sci Pollut Res, **2011**.
- [10]- H.-J. Lehmler et al. / Journal of Fluorine Chemistry 128, 595–607, **2007**.
- [11]- Guo-LiLi, Li-Qiang Zheng, journal of fluorine chemistry 130, 674-681, **2009**.

Chapitre V
Propriétés physico-chimiques
des N-alkyl alcanesulfonamido éthanol secondaires

Les chlorures d'alcanesulfonyle, mélange sous forme d'isomères secondaires et primaires, réagissent avec l'éthanol amine donnant les agents tensioactifs non ioniques bicaténaire avec la formule générale $R-SO_2-NR-CH_2-CH_2-OH$. Dans ce chapitre nous étudierons le comportement micellaire de ces composés ainsi que leur pouvoir moussant. Les résultats obtenus seront comparés à des produits de même type et avec deux produits commerciaux, à savoir l'alkyl benzènesulfonate de sodium (LAS) et le dodécyl sulfate de sodium (SDS).

Nous débuterons ce chapitre par un bref rappel sur les propriétés des tensioactifs bicaténaire à savoir l'adsorption aux interfaces et l'auto association en solution ou micellisation. De ces propriétés fondamentales découlent les nombreuses applications des tensioactifs [1, 2, 3, 4].

A- PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

I-Généralités

Les tensioactifs à la surface de l'eau s'organisent de telle sorte que la tête hydrophile soit au contact de l'eau et la chaîne hydrophobe soit orientée vers l'extérieur (Figure 2-V).

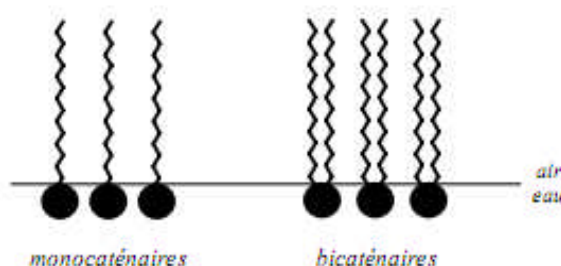


Figure 2-V. Schématisation de l'organisation des tensioactifs mono et bicaténaires à la surface d'un liquide.

II- Comportement en solution :

Le comportement classique des tensioactifs de type mono et bicaténaires, consiste à s'organiser à la surface d'un liquide de telle sorte que la tête hydrophile soit au contact de l'eau et la chaîne hydrophobe orientée vers l'extérieur de la solution. Lorsqu'ils sont

concentrés en solution, ils adoptent la conformation la plus stable énergétiquement. Les composés monocaténaires forment alors des agrégats à l'intérieur d'un liquide appelés micelles, et les bicaténaires des bicouches membranaires (Figure 3-V).

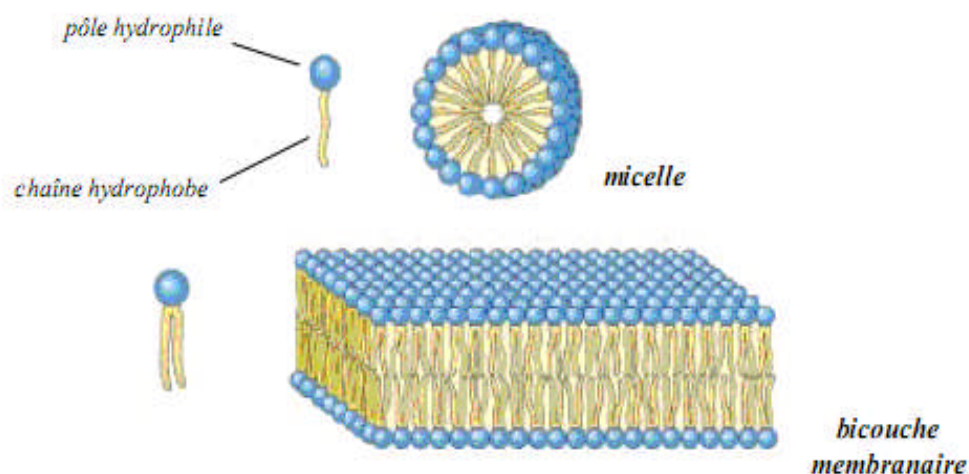


Figure 3-V. Assemblage sous forme de micelle et bicouche membranaire des tensioactifs monocaténaires et bicaténaires.

Sous l'effet des ultrasons, l'agencement des tensioactifs bicaténaires sous forme d'une membrane subit un réarrangement et mènent à des vésicules sphériques ou liposomes, capables d'emprisonner des principes actifs à l'intérieur de leur structure [5] (figure 4-V).

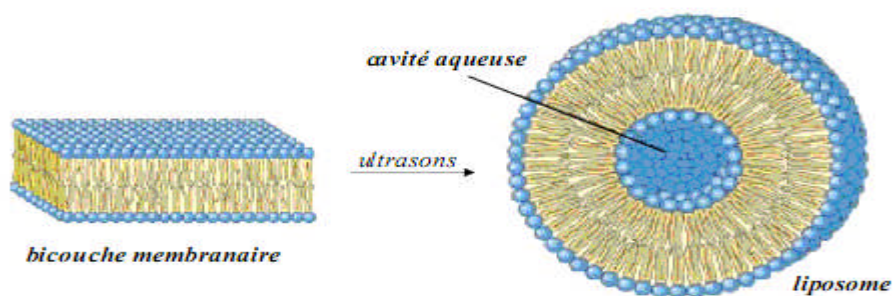


Figure 4-V. Réarrangement d'une membrane sous forme de liposome par l'action d'ultrasons [5]

B: PARTIE EXPÉRIMENTALE :**I- MESURE DES PROPRIETES DE SURFACE DES N-ALKYL ALCANESULFONAMIDO ETHANOL SECONDAIRES.****I-1 Procédure expérimentale:**

Le mode opératoire a été décrit précédemment dans le chapitre III.

II-PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES ALCANESULFONAMIDES BICATENAIRE SECONDAIRES

Afin d'étudier l'activité de surface de ces sulfonamides synthétisés, de déterminer leur concentration micellaire critique, nous nous sommes proposés de suivre l'évolution de la tension superficielle γ en fonction de la concentration des solutions aqueuses de ces alcanesulfonamides.

Chaque expérience de mesure de tension superficielle a été dupliquée pour la série des tensioactifs bicaténaire. L'ensemble des valeurs des tensions superficielles obtenues nous a permis de tracer les courbes isothermes γ en fonction du logarithme des concentrations de chaque agent de surface. La valeur de la C.M.C est déterminée par la cassure de la courbe $\gamma = f(\log c)$. Les courbes obtenues pour les différents produits sont reportées sur les figures 5-V à 8-V.

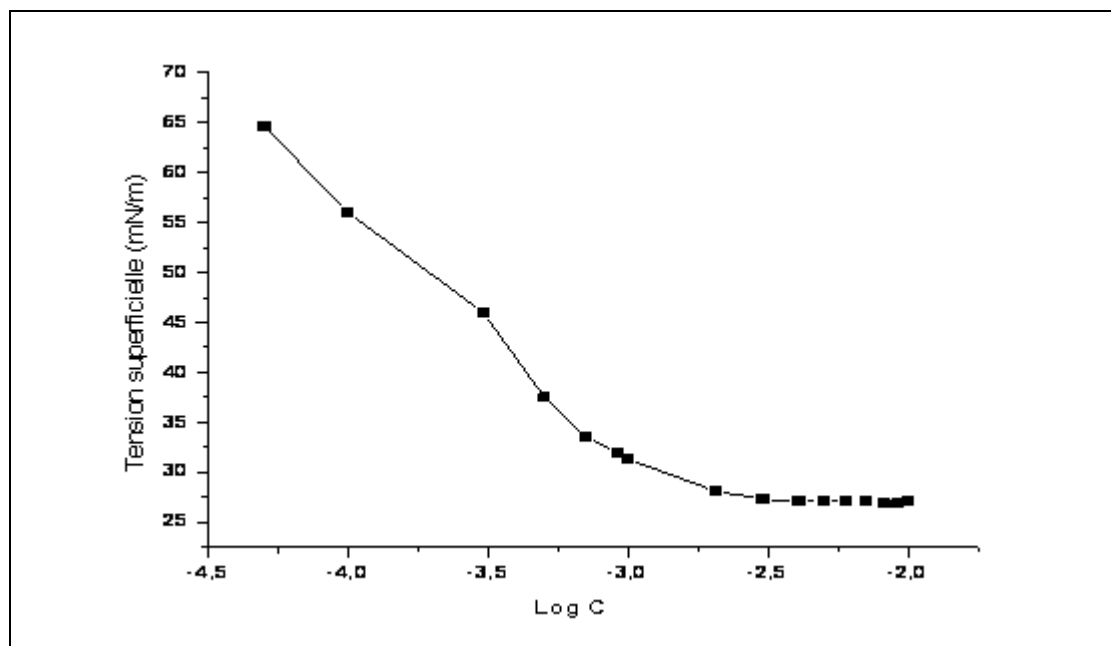


Figure 5-V: Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration des N-dodécyl dodécanesulfonamido éthanol secondaires à 25°C

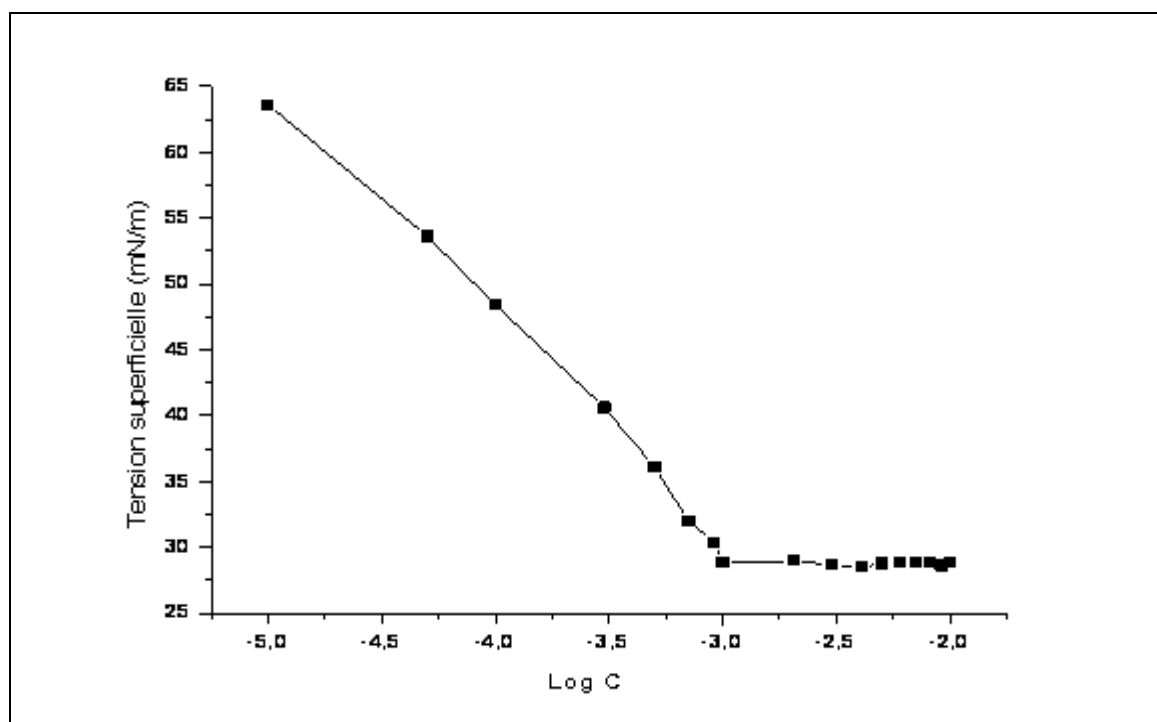


Figure 6-V: Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration des N-tétradécyl tétradécanesulfonamido éthanol secondaires à 25°C

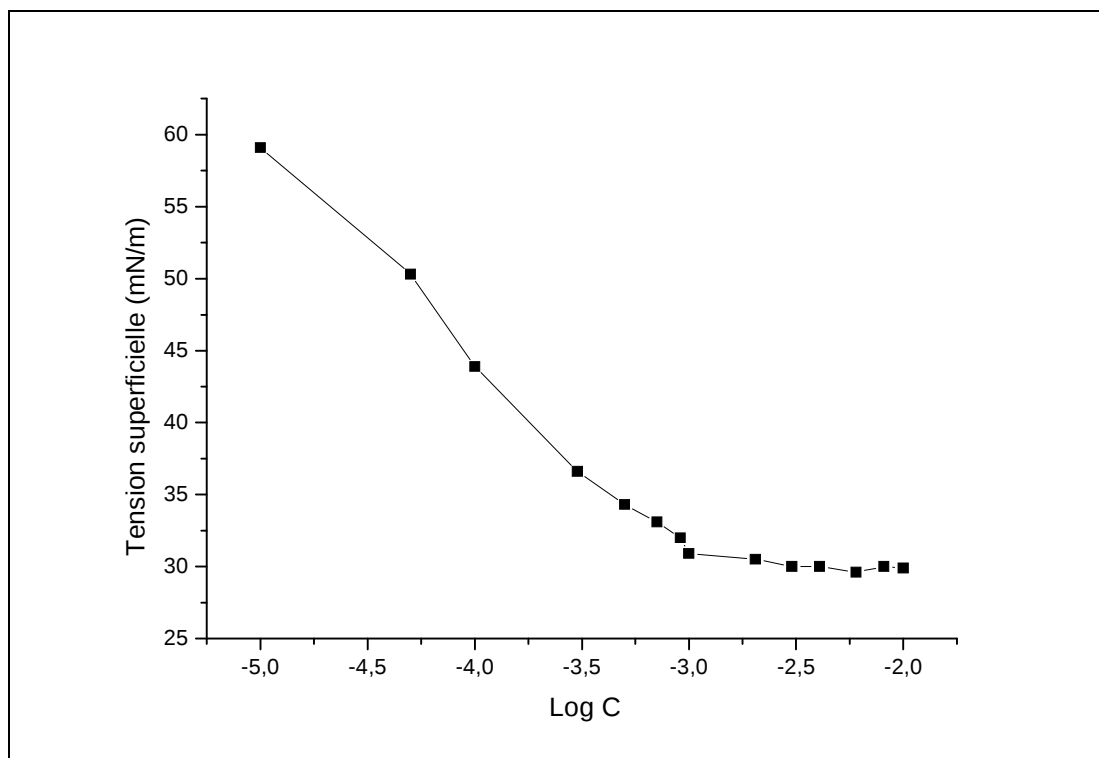


Figure 7-V: Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration des N-héxadécyl héxadécanesulfonamido éthanol secondaires à 25°C

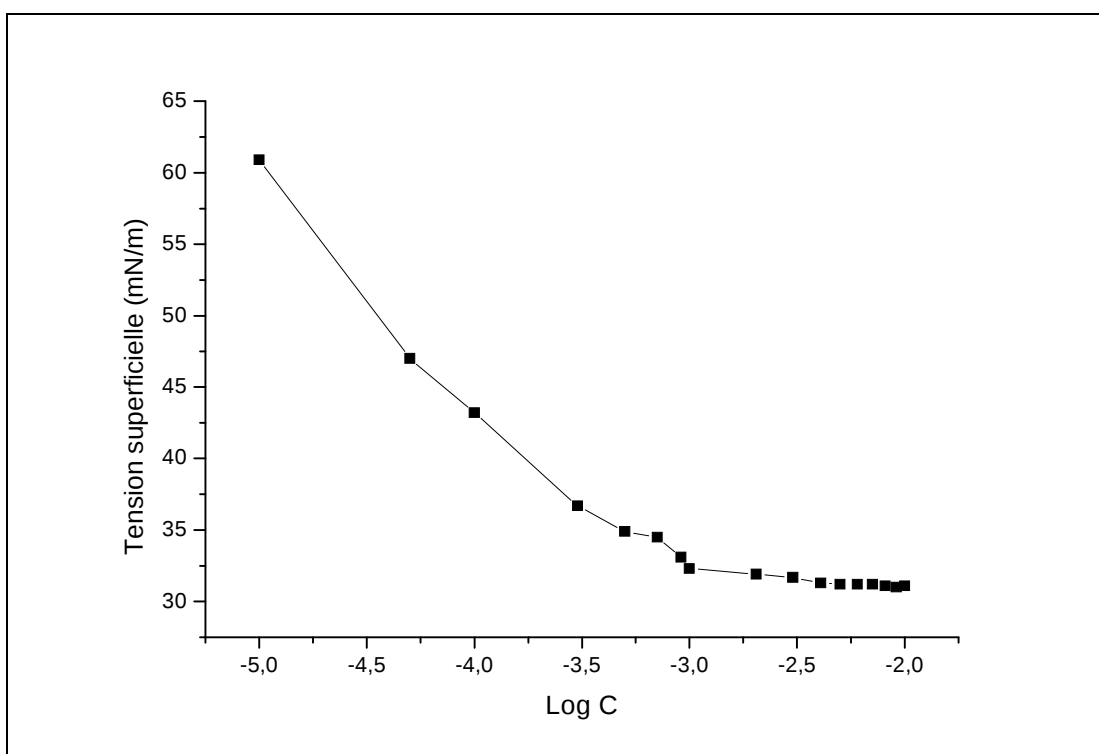


Figure 8-V: Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration des N-octadécyl octadécanesulfonamido éthanol secondaires à 25°C

Il est dans un premier temps remarquable de constater que quelle que soit la longueur des chaînes constituant leur partie hydrophobe, ces composés se comportent tous comme des tensioactifs et abaissent tous la tension interfaciale entre l'air et l'eau proportionnellement à leur concentration et qu'ils présentent tous une CMC distincte. L'allure des courbes des N-alkyl alcanesulfonamido éthanol obtenues lors de nos expériences est normale et ressemble à celle obtenue pour des agents tensioactifs en général.

La tension superficielle décroît linéairement en fonction du logarithme décimal de la concentration jusqu'à certaines valeurs où elle atteint un pallier et reste constante malgré l'ajout de l'agent de surface. Cette stabilité de la tension indique un changement de structure dans la solution qui se traduit par la formation de bicouches membranaires. On remarque l'absence de minimum sur les courbes de tensions superficielles en fonction des concentrations dans la région de la CMC, ce qui prouve que nos produits sont purs [6, 7, 8].

A partir des courbes des figures 5 à 8, les valeurs des CMC ont été déterminées, et les excès superficiels et les aires d'une molécule à l'interface calculés pour tous les échantillons des N-alkyl alcanesulfonamido éthanol secondaires préparés ainsi que celles des échantillons commerciaux. Les résultats sont regroupés dans le tableau 1-V.

Tableau 1-V : Propriétés et paramètres d'adsorption de tensioactifs bicaténaires dans l'eau pure

Compounds	T (°C)	CMC (mol/l)	γ_{CMC} (mN/m)	$\Gamma \times 10^{10}$ (mol/cm ²)	A (Å ² /molec)
I _e	25	1.7 10 ⁻³	27,78	5.6	29.7
I _f	25	1.2 10 ⁻³	28.29	5.3	31.0
I _g	25	9.77 10 ⁻⁴	30.79	5.2	31.6
I _h	25	7.34 10 ⁻⁴	32.5	5.1	32.7
F ₁ [9]	25	2. 10 ⁻³	33	0.5	332
F ₂ [9]	25	2.16 10 ⁻³	35	0.4	434
F ₃ [9]	25	1.91 10 ⁻³	30	0.5	326
(C ₉) ₂ -PEG550 [10]	25	0.2 10 ⁻³	34	/	45
Monoxyloside d'octyle[11]	25	3.64 10 ⁻³	26.2	4.0	41.4
Monoxyloside dodécyle [11]	25	5.50 10 ⁻³	27,5	4.2	39.1
SAS[12]	45	1.00 10 ⁻³	29	2.5	66.7
SDS[12]	45	8.20 10 ⁻³	/	3.4	49.0

I_e : N-dodécyl dodécanesulfonamido éthanol secondaires ;

I_f : N-tétradécyl tétradécanesulfonamido éthanol secondaires ;

I_g : N-héxadécyl hexadécanesulfonamido éthanol secondaires ;

I_h : N-octadécyl octadécanesulfonamido éthanol secondaires ;

F : Amphiphilic ABA-triblok copolymer de formule:



F₁: x=4 n=9, F₂: x=4 n= 22.7, F₃: x=4 n=34

(C₉)₂-PEG550: C₉H₁₉CO ((CH₂CH₂O)_xCH₃)C₉C₁₉CN;

On remarque aussi que ces sulfonamides abaissent efficacement la tension superficielle de l'eau où elle passe de 73 mN/m à $\gamma_{\text{palier}} = 30 \text{ mN/m}$ en moyenne pour les alcanesulfonamides bicaténaires. Les courbes obtenues nous permettent de déterminer la CMC de chacun des échantillons synthétisés. D'après les résultats nous remarquons que les valeurs des CMC sont faibles surtout pour les longueurs de chaîne C₁₆ et C₁₈. En comparant les tensioactifs de type sulfonamides synthétisés avec les tensioactifs (F₁, F₂, F₃ et (C₉)₂-PEG550), nous remarquons que leur CMC sont plus faibles en comparaison avec tous les tensioactifs qu'ils soient ioniques ou non. On remarque aussi que l'aire moléculaire occupée par les sulfonamides est nettement plus petite par rapport à celle des tensioactifs commerciaux ioniques. Ce résultat pourrait être expliqué par le fait que l'interaction stérique due aux deux queues hydrophobes des N-alkyl alcanesulfonamido éthanol est moins importante que la répulsion des têtes hydrophiles des tensioactifs ioniques. Par contre en les comparant avec les tensioactifs de même type c.à.d. les non ionique, on constate que les valeurs sont presque du même ordre de grandeur, sauf pour les produits F₁, F₂ et F₃.

Le graphe suivant représente l'évolution de la CMC en fonction du nombre de carbones de la partie hydrophobe.

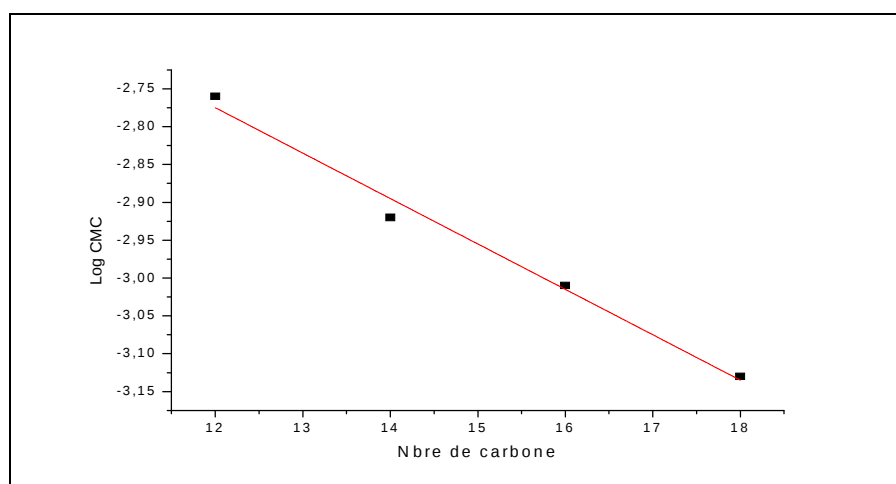


Figure 9-V : Variation de la concentration micellaire critique en fonction de la longueur de la chaîne C des N-alkyl alcanesulfonamido éthanol secondaires

On peut constater que la courbe $\text{Log CMC} = f(nC)$, où n correspond au nombre de carbones des chaînes hydrophobes (figure 9) a une variation parfaitement linéaire avec un excellent coefficient de corrélation comme le montre l'équation suivante :

$$I_e, I_f, I_g \text{ et } I_h : \log \text{CMC} = -0.06 N - 2.055 \quad R^2 = 0.981$$

Ce graphe montre clairement que le comportement de ces tensioactifs en solution aqueuse est identique à celui des tensioactifs en général [13, 14] dans le sens où l'augmentation du nombre de carbones sur la chaîne aliphatique entraîne une diminution linéaire de la valeur de la CMC.

D'après nos résultats il en ressort que l'aire occupée par une molécule de tensioactifs change sensiblement avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée. Ce résultat est en accord avec la littérature car il est bien connu que la surface minimale occupée par un tensioactif non ionique classique varie avec le volume occupé dans l'espace par les chaînes grasses et par les têtes polaires. Pour une tête polaire constante, c'est donc l'occupation des parties hydrophobes qui a une incidence directe sur cette aire. On peut donc en déduire d'après nos résultats $A_{\min}$ (29-32 Å²) que l'allongement de ces dernières influence peu cette aire [15, 16, 17].

III-ETUDE DES PROPRIETES MOUSSANTES

III-1- Procédure expérimentale pour la mesure des propriétés moussantes :

Nous avons examiné les propriétés moussantes des N-alkyl alcanesulfonamido éthanol par un simple test d'agitation pour identifier les tensioactifs qui conviendraient aux applications avec une bonne propriété moussante. Les résultats obtenus ont montré que les N-alkyl alcanesulfonamido éthanol secondaires possédaient des propriétés moussantes, et elles ont été évaluées à une température de 25°C.

Le mode opératoire pour la détermination des propriétés moussantes a été décrit précédemment dans le chapitre III.

La hauteur de la mousse initiale h_0 et la hauteur résiduelle, h_5 , après 5 min sont mesurées pour tous les surfactants. Le rapport de mousse résiduel R_5 (%) est calculé comme suit :

$$R_5 = 100 (h_5 / h_0) \quad [18]$$

III-2- Propriétés moussantes des N-éthanol alkyl alcanesulfonamido éthanol:

III-2-a Pouvoir moussant :

Il est raisonnable de considérer la hauteur de la mousse initiale comme premier paramètre caractérisant la formation de la mousse. L'évolution de la hauteur de la mousse initiale en fonction des concentrations des N-alkyl alcanesulfonamido éthanol secondaires, du LAS et du SDS sont illustrée sur la figure 10-V.

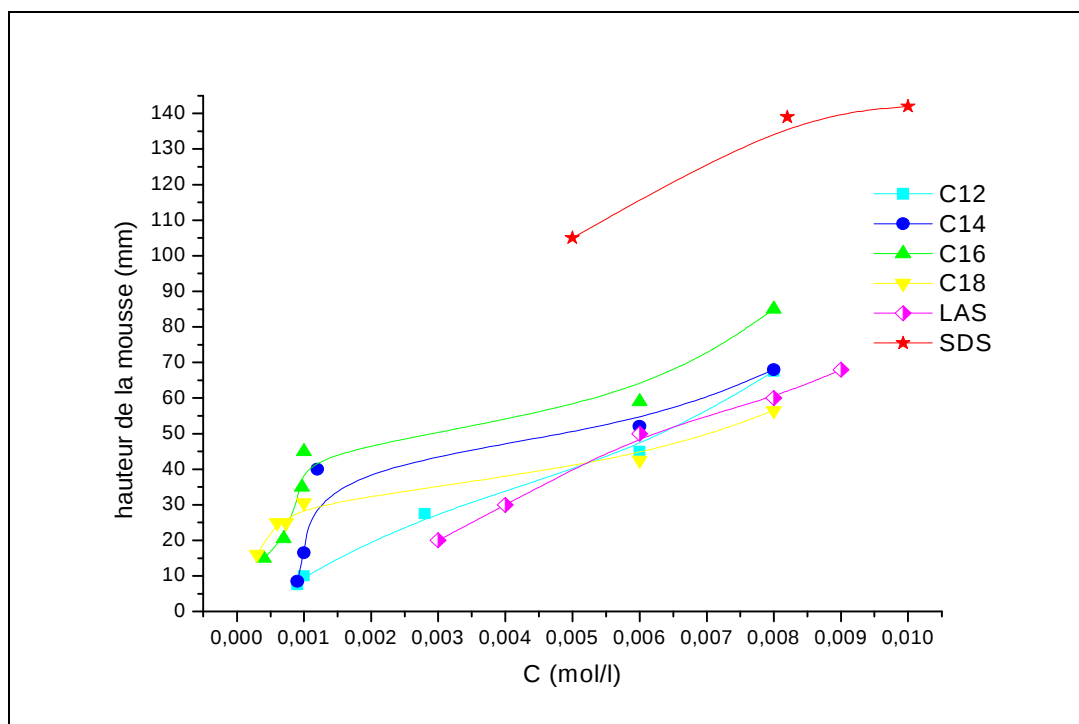


Figure10-V : Hauteur de mousse initiale en fonction de la concentration des N-alkyl alcanesulfonamido éthanol et du LAS et du SDS à 25°C

Le pouvoir moussant augmente avec la concentration, même au delà de la CMC. Les résultats obtenus montrent que les N-alkyl alcanesulfonamido éthanol secondaires synthétisés possèdent un bon pouvoir moussant, comparable à celui du LAS. Par

contre comparés au SDS, la hauteur de mousse formée par les sulfonamides synthétisés est inférieure. L'évolution de la hauteur de mousse en fonction de la longueur de chaîne carbonée des N-alkyl alcanesulfonamido éthanol secondaires est illustrée dans les figures 11-V et 12-V. La hauteur de la mousse est mesurée avec la méthode de bartsch [18] à certaines concentrations, dans notre cas à 6.10^{-3} mole/l et à 8.10^{-3} mole/l . D'après les figures 11-V et 12-V, on remarque que la longueur de chaîne de la queue hydrophobe a un effet sur le pouvoir moussant en comparant les isomères (I_e à I_h).

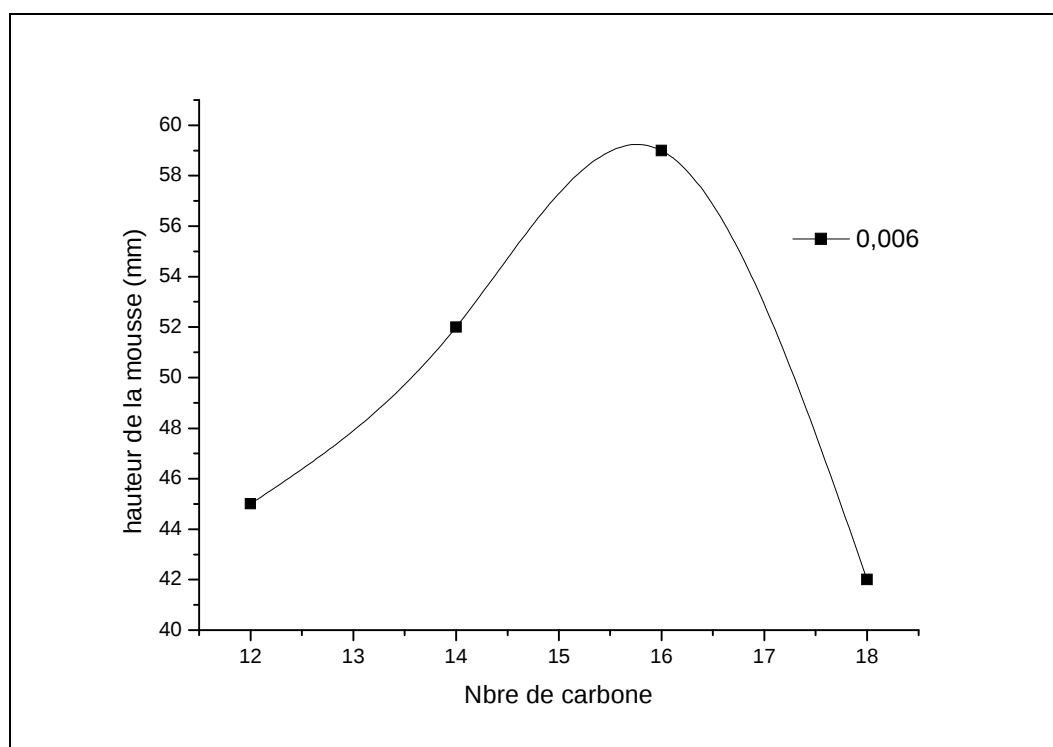


Figure 11-V: Hauteur de la mousse formée en fonction de la Longueur de chaine des N-alkyl alcanesulfonamido éthanol pour une concentration $c = 0.006$ mol/l

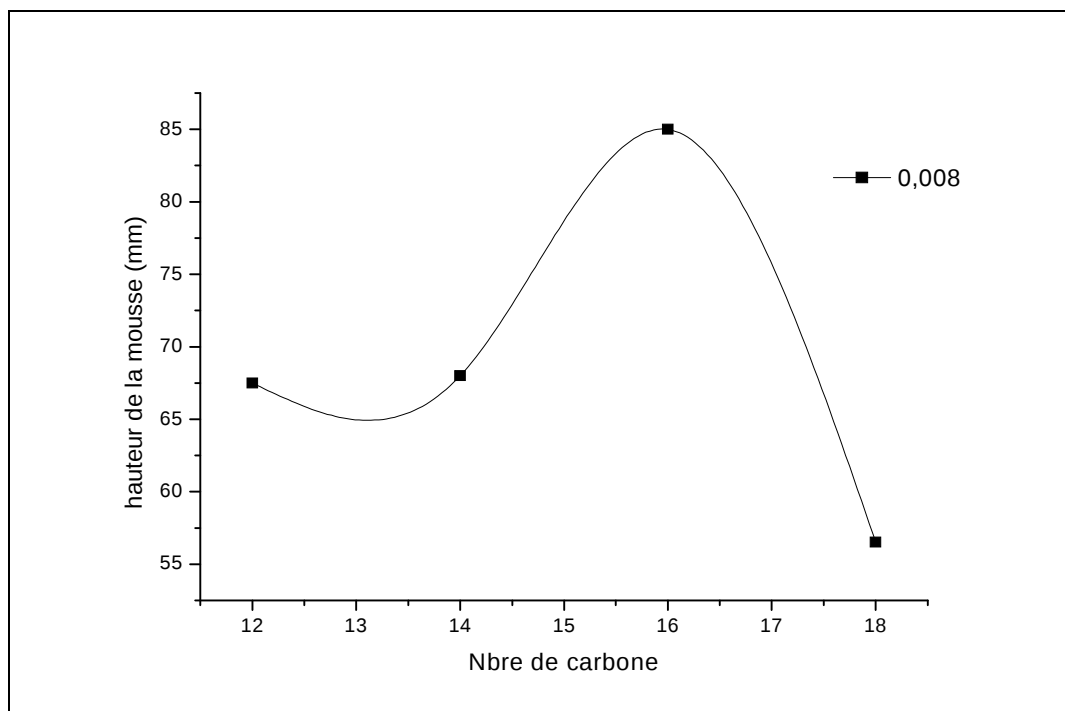


Figure 12-V: Hauteur de la mousse formée en fonction de la longueur de chaîne des N-alkyl alcanesulfonamido éthanol pour une concentration $c = 0.008$ mol/l

Pour une série de tensioactifs homologues, le pouvoir moussant passe par un maximum lorsque la longueur de la chaîne hydrocarbonée augmente [4].

On peut souligner qu'il y a un maximum de mousse pour les sulfonamides avec une longueur de chaîne correspondant au tensioactif I_g (C_{16}), montrant une meilleure capacité de moussage que les autres tensioactifs et cela pour les deux concentrations 0.006 et 0.008 mole/l (figures 11-V et 12-V). Le même comportement a été trouvé pour les sels d'acides alcanesulfonamido acétates de sodium [19] et signalé par Quack. J pour les alcanesulfonates de sodium (SAS), où le meilleur pouvoir moussant a été observé pour C_{15} - C_{16} [13].

III-2-b Stabilité de la mousse :

Leur stabilité et leur destruction dépendent d'une série de phénomènes complexes qui commence par le drainage hydrodynamique du liquide, la dilution du film aqueux et la coalescence des bulles [20].

Le changement de la hauteur h de la mousse en fonction du temps t est montré sur les figures 13-V à 18-V pour les solutions de N-alkyl alcanesulfonamido éthanol du LAS

et du SDS dans le domaine de concentration étudié. Elles représentent les variations initiales de la dépendance $h = f(t)$ pendant des périodes jusqu'à 250 minutes. Il est observé que l'allure des courbes sur les figures 13-V à 18-V sont similaires, traduisant une bonne stabilité au cours du temps pour chaque concentration. La stabilité de la mousse est mieux reflétée par le rapport de hauteur de mousse résiduel R_5 . Les mousses avec un R_5 supérieure de 50% sont considérés comme métastables, tandis que les faibles valeurs de R_5 indiquent des mousses instables [18, 21]. Sur la figure 19-V, les valeurs de R_5 de tous les surfactants étudiés sont portées en fonction de leur concentration. Le R_5 dépend fortement de la concentration des sulfonamides synthétisés. Ils montrent une stabilité dans la région de la CMC et au delà de la CMC. Tous les tensioactifs synthétisés donnent lieu à la formation d'une mousse stable vu que les R_5 calculés sont tous supérieurs à 60%. Il est intéressant de noter que pour tous les tensioactifs synthétisés, comme pour l'alkylbenzenesulfonate de sodium et le dodécylsulfate de sodium, les valeurs de R_5 étaient entre 60 et 100%, respectivement. Par conséquent les mousses formés sont stables (métastables ou seches).

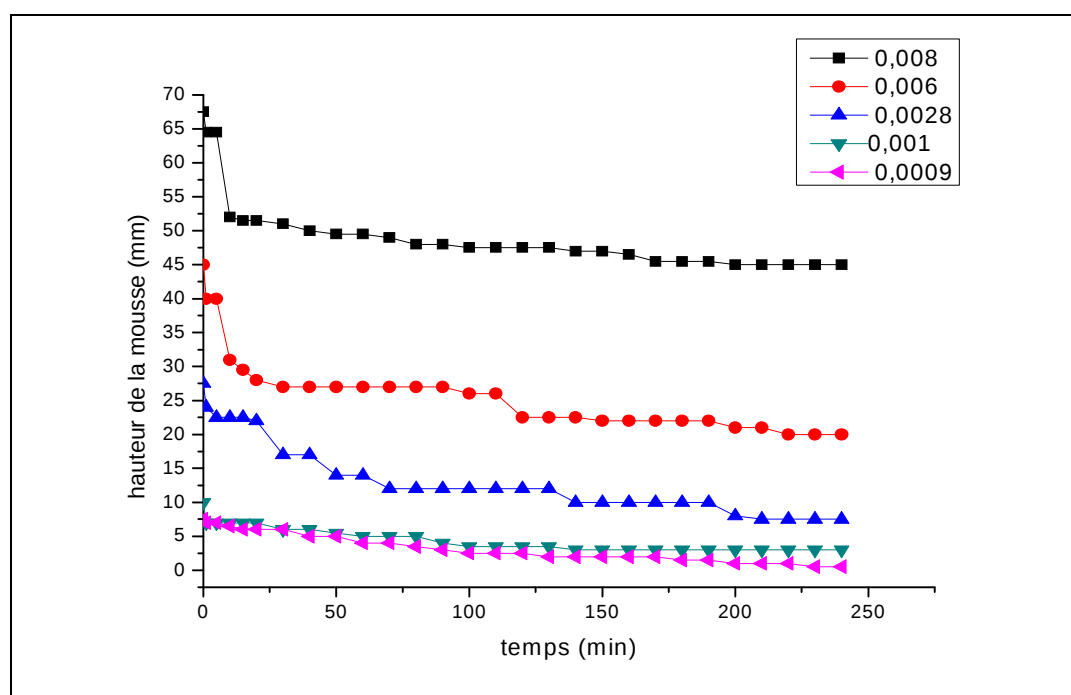


Figure 13-V : Variation de la hauteur de la mousse en fonction du temps pour le N- dodécyl dodécanesulfonamido éthanol

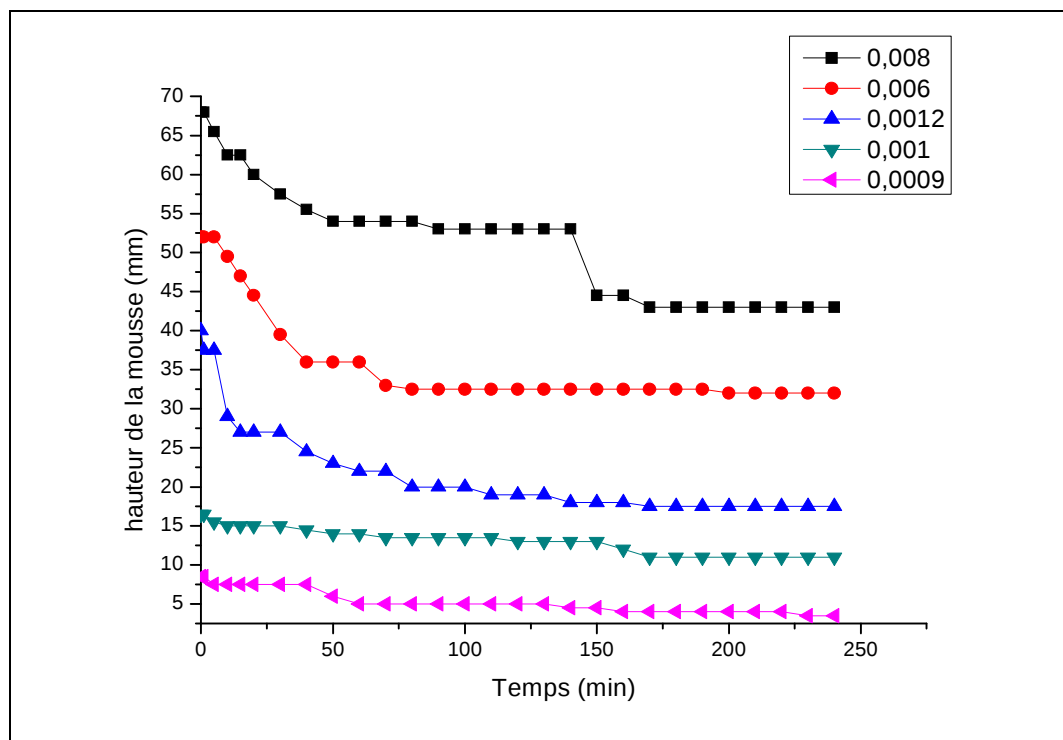


Figure 14-V : Variation de la hauteur de la mousse en fonction du temps pour le N- tétradécyl tétradécanesulfonamido éthanol

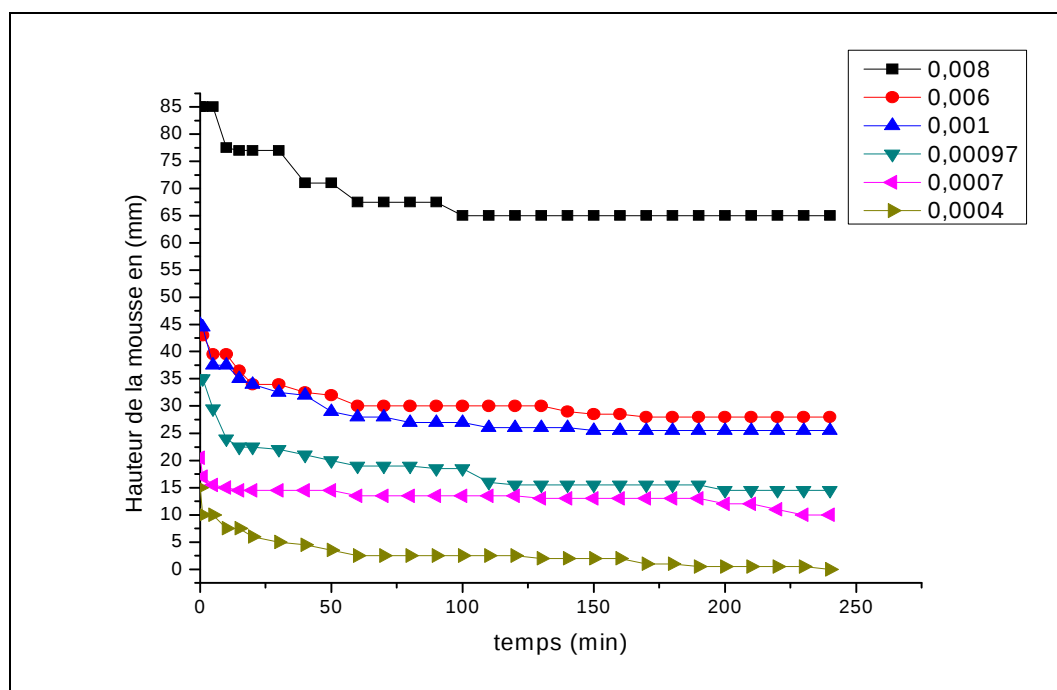


Figure 15-V : Variation de la hauteur de la mousse en fonction du temps pour le N- héxadécyl hexadécanesulfonamido éthanol

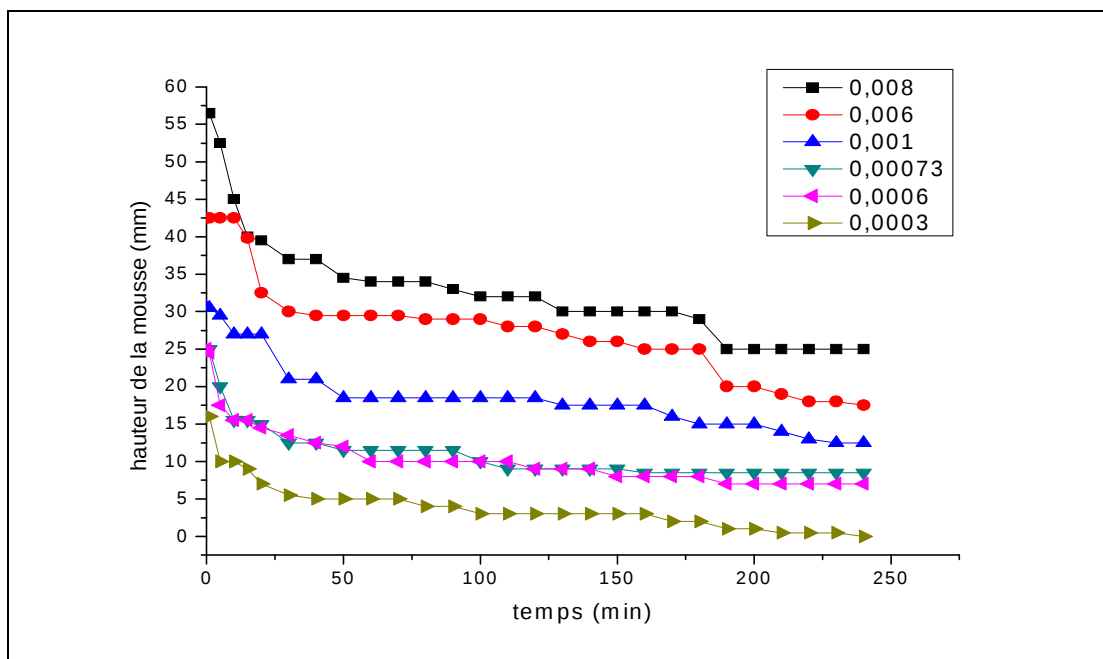


Figure 16-V : Variation de la hauteur de la mousse en fonction du temps pour le N- octadécyl octadécanesulfonamido éthanol

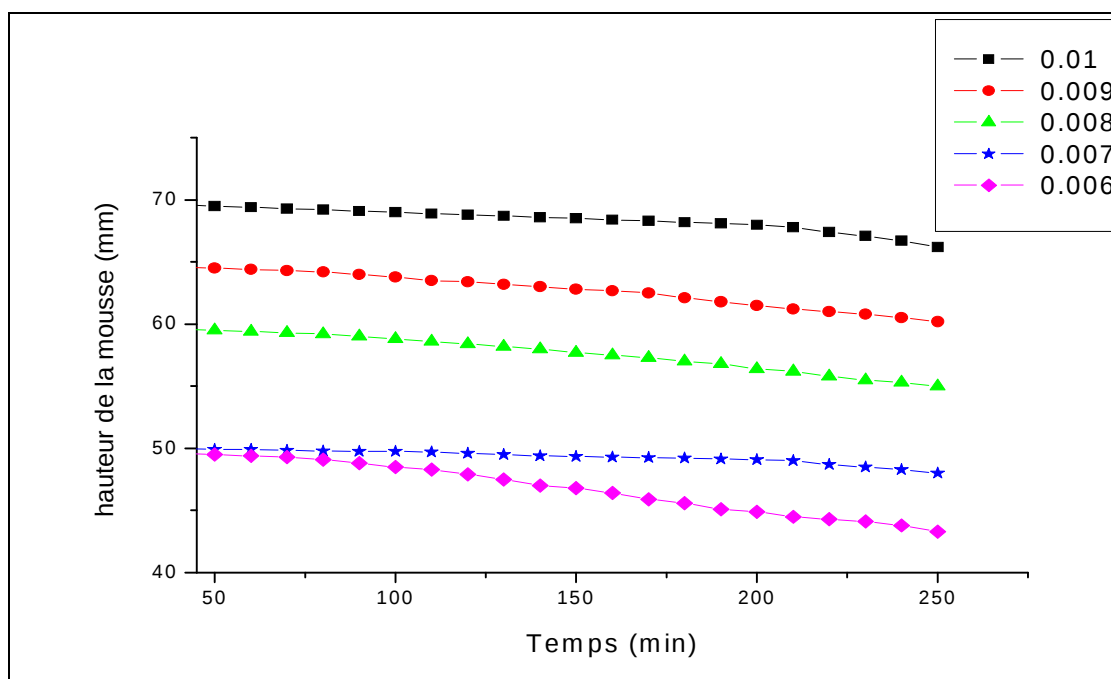


Figure 17-V: Variation de la hauteur de la mousse en fonction du temps pour l'alkyl benzenesulfonate de sodium

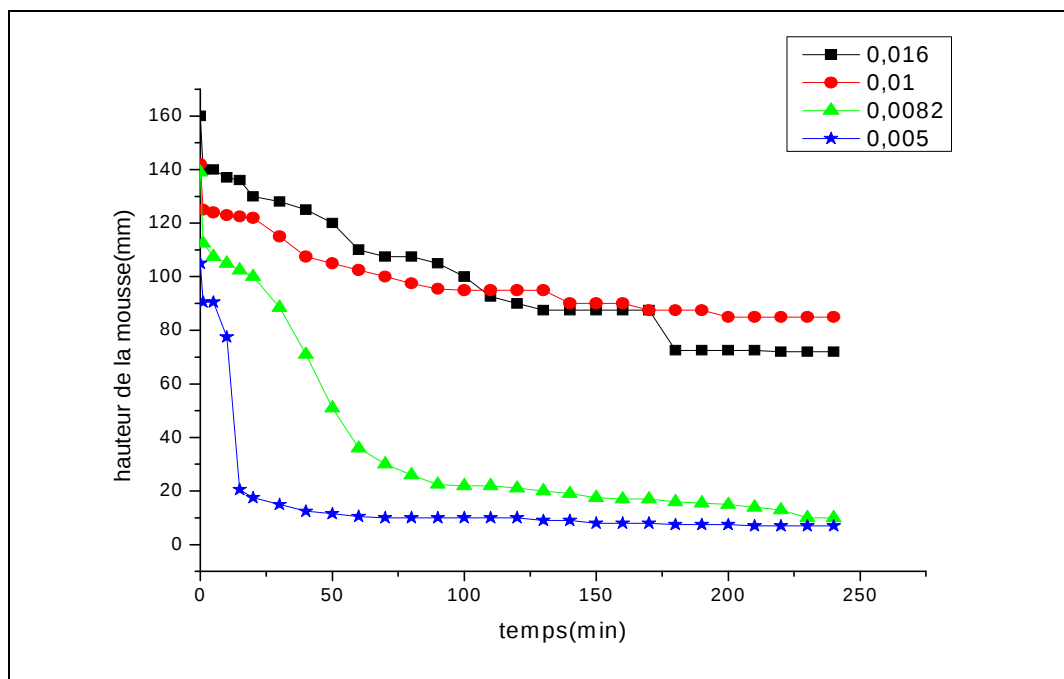


Figure 18-V : Variation de la hauteur de la mousse en fonction du temps du SDS

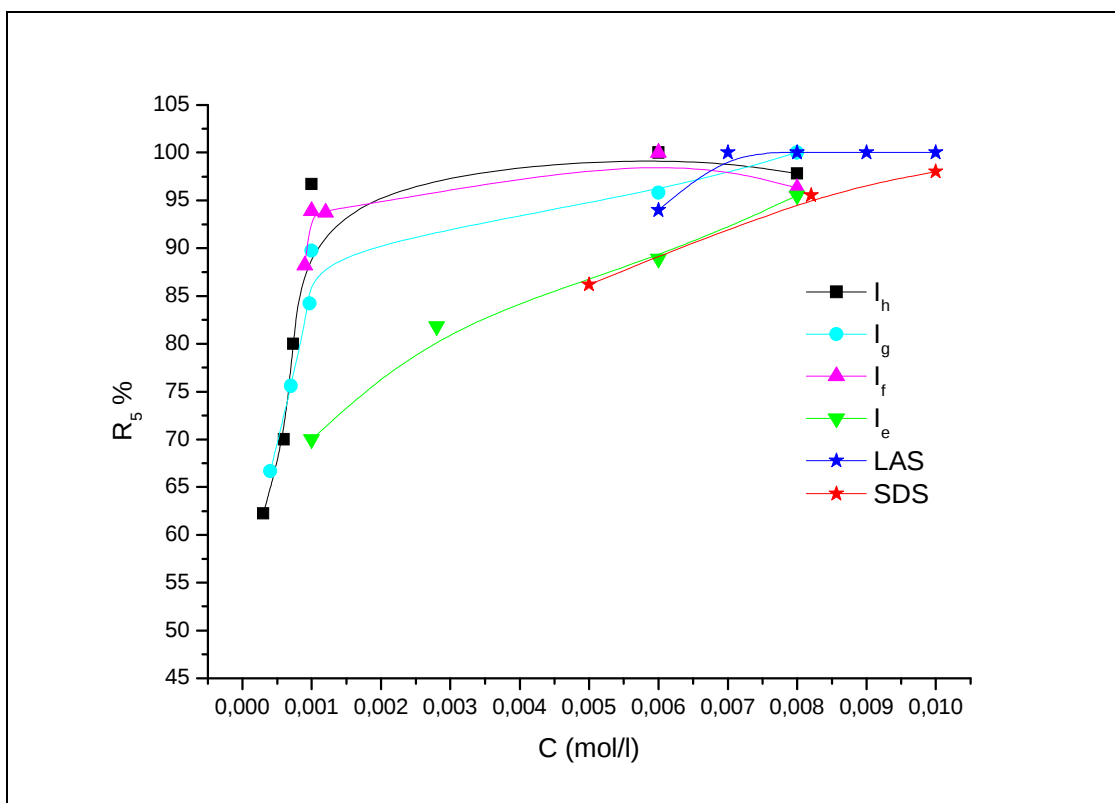


Figure 19-V : Paramètre R_5 en fonction de la concentration des N-éthanol alkyl alcanesulfonamido éthanol, LAS et le SDS .

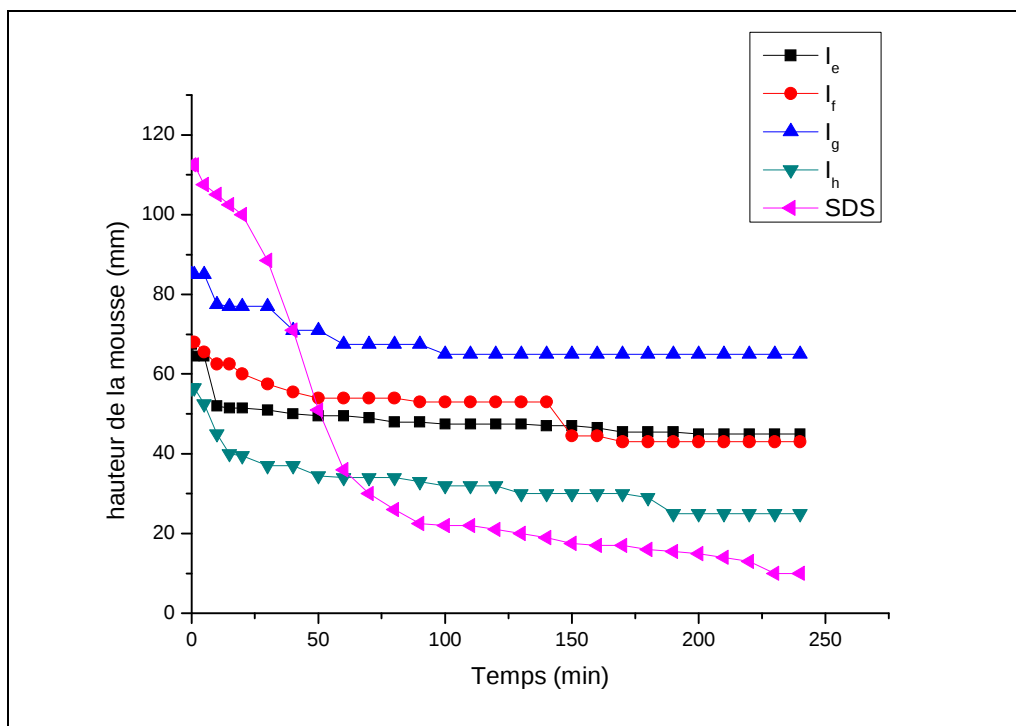


Figure 20-V: Variation de la hauteur de la mousse en fonction du temps pour le N- alkyl alcanesulfonamido éthanol et le SDS pour une concentration de 0.008 mol/l

Les mousses formées avec nos produits sont relativement stables comparées au SDS (figure 20-V). Au bout d'une heure, il ne reste que 10 à 15% de la hauteur de la mousse du départ pour le SDS. Par contre pour nos produits synthétisés, la hauteur de la mousse reste constante pendant 4h. La faible coalescence des bulles au cours du vieillissement met en évidence la réelle capacité de ces dérivés à stabiliser durablement l'interface air-eau, contrairement à celle qui est observée pour le SDS [22].

Conclusion :

Ces nouveaux tensioactifs bicaténaires montrent une bonne activité de surface. Ils abaissent efficacement la tension superficielle de l'eau. Les valeurs des CMC sont extrêmement faibles surtout pour les longueurs de chaîne C_{16} et C_{18} .

Nous avons remarqué l'absence de minimum sur les courbes de tensions superficielles en fonction des concentrations dans la région de la CMC, ce qui prouve que nos produits sont purs.

En comparant les tensioactifs de type sulfonamides synthétisés avec les tensioactifs ioniques et non ioniques, nous remarquons que leur CMC sont plus faibles.

En comparant d'autres tensioactifs bicaténaires non ioniques avec nos tensioactifs synthétisés, nous remarquons que leur CMC est du même ordre de grandeur, par contre pour les monocaténaires non ioniques les CMC de nos sulfonamides sont plus faibles.

Nous avons aussi remarqué que l'aire occupée par une molécule de sulfonamides change sensiblement avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée placée à l'interface eau/air des solutions aqueuses. On a donc pu déduire d'après nos résultats que l'allongement de la partie hydrophobe influence peu cette aire, celle-ci étant contrôlée essentiellement par le volume occupé par la partie hydrophile.

Après avoir examiné les propriétés moussantes des produits synthétisés, nous avons montrés que les N-alkyl alcanesulfonamido éthanol secondaires synthétisés possèdent un bon pouvoir moussant, comparable à celui du LAS. On peut souligner qu'il y a un maximum de mousse pour les sulfonamides avec une longueur de chaîne correspondant au tensioactif I_g (C₁₆), montrant une meilleure capacité de moussage que les autres tensioactifs.

Il est intéressant de noter que pour tous les tensioactifs synthétisés, les valeurs de R₅ étaient entre 60 et 100%, respectivement, et par conséquent les mousses formés sont stables.

Nous avons également remarqué que les mousses produites par ces nouveaux tensioactifs bicaténaires sont plus stables que celle des SDS au cours du temps.

Bibliographie:

- [1]- A. M. Schwartz, J. W. Perry, "Surface Active Agents and Detergents", Knieger R.E. publishing Company, New York, **1977**.
- [2]- K. L. Mittal, "Solution Chemistry of surfactants", Plenum Press, New York, **1979**
- [3]- C. Vauton, Labo. Pharma. Probl Techn ; 31, 333, 531-544, **1983**.

- [4]- C. Larpent, Techniques de l'Ingénieur, Traité des Constantes Physico-Chimiques, Doc. K 342-1, **1995**.
- [5]- J.-H. Fuhrhop, J. Mathieu, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 23, 100-113, **1984**.
- [6]- K. S. Birdi, "Handbook of Surface and Colloid Chemistry ", 1st ed. by C. R. C press, New York, **1997**.
- [7]-D. J. Shaw, "Colloid and Surface Chemistry", 4th ed. by Butterworth and Heineman, **1992**.
- [8]- M. J. Rosen, J. Of Colloid and Interface Science, 79, 2, **1981**.
- [9]- M.Z Mohamed, D. A. Ismail, J of Surfactants and Detergents, 6, 2, 175-179, **2005**.
- [10]- Bjorn Hedman, Peter Piispanen, J of Surfactant and Detergents, 6, 1, 47-53, **2003**.
- [11]- Benjamin Renault "Thèse de doctorat", Université de Reims Champagne-Ardenne, France, **2009**.
- [12]- Azira H, Tazerouti A, Canselier JP, J of Surfactant Detergents 11:279–286, **2008**.
- [13]- J. M. Quack and M. Trautmann, "Tenside Surface Deterg", 6, 281-289, **1985**.
- [14]- Holmberg K., Jönsson, Kronberg B., Lindmann B., "Surfactants and polymers in Aqueous Solutions", 2nd edition, John Wiley and Sons, England **2003**.
- [15]-K. Wilk, L. Syper, B. Burczyk, A. Sokolowski, journal of surfactants and detergents, 3, 185-192, **2000**.
- [16]- Dauvergne Julien, "Thèse de doctorat" université d'Avignon et des pays de Vaucluse France, **2010**.

- [17]- T. Kato, T. Nakamura, M. Yamashita, Journal of surfactants and detergents 6, 332-337, **2003**.
- [18]- Peter S. Piis Panen, J of Surfactants and Detergents, 7, 2, 161-167, **2004**.
- [19]- Mousli R., Tazerouti A., J. Surf. Det., 14:65-72, **2011**.
- [20]- Franses E.I., Prosser A.J., Infante M.R., Perez L. and A. P., Surfactant Science Series. 117:65 **2004**.
- [21]- K. Lunkenheimer, J of Surfactants and Detergents, 6, 1, 69-74, **2003**.
- [22]- Larre C., Berot S., Sanchez-Vioque R. and Gueguen, J. Oleagineux, Corps Gras, Lipides. 10 (5-6):360, **2003**.

CONCLUSION

GENERALE

Les objectifs de ce travail sont la synthèse de nouveaux tensioactifs anioniques monocaténaire à base d'acide aminés et des tensioactifs bicaténaires à base d'éthanolamine, et l'étude de leurs propriétés physico-chimiques, dans le souci d'éventuelles applications notamment en détergence ou comme inhibiteurs de corrosion. Afin de situer les performances de nos alcanesulfonamides, une étude comparative avec des échantillons commerciaux a été effectuée.

A l'issue de ce travail, et dans la première partie un nouveau procédé de synthèse a été mis au point, pour la préparation des sels d'acides d'alcanesulfonamido acétates de sodium primaires et secondaires en une seule étape. Les composés synthétisés ont été analysés par les méthodes spectroscopiques d'analyse, à savoir, l'IR, RMN du ^1H et du ^{13}C et la spectrométrie de masse en ionisation électrospray en mode négatif. Les rendements obtenus sont bons.

Dans la deuxième partie de ce travail, un procédé de synthèse a été mis au point, pour la préparation de nouveaux tensioactifs bicaténaire à partir des chlorures d'alcanesulfonyle secondaires, (ou l'alcane est également le dodécane, tétradécane, hexadécane et l'octadécane). Les composés synthétisés ont été analysés par les méthodes spectroscopiques d'analyse, à savoir, l'IR et la spectrométrie de masse en mode impact électronique. Les rendements obtenus sont bons.

En ce qui concerne les propriétés physico-chimiques des sels d'acides alcanesulfonamido acétates de sodium, les résultats obtenus montrent une bonne activité de surface à l'interface eau-air, et comparables à celle des échantillons commerciaux le SAS et le SDS.

Les nouveaux tensioactifs bicaténaires eux aussi ont montrés une bonne activité de surface. Ils abaissent efficacement la tension superficielle de l'eau. Les valeurs des CMC sont faibles surtout pour les longueurs de chaîne C_{16} et C_{18} . En les comparant avec d'autres tensioactifs bicaténaire non ioniques, nous avons remarqué que leur CMC sont plus faibles.

Nous avons aussi étudié l'évolution de la CMC en fonction du nombre de carbones pour tous nos tensioactifs synthétisés. Il s'est avéré que leurs comportement en solution aqueuse est identique à celui des tensioactifs en général, et nous avons

montré que l'augmentation du nombre de carbones sur la chaîne aliphatique entraîne une diminution linéaire de la valeur de la CMC.

Nous avons également noté que l'aire occupée par une molécule de sel d'acide alcanesulfonamido acétate de sodium change avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée. Par contre, pour les N-alkyl alcanesulfonamido éthanol l'allongement de la chaîne grasse influence peu cette aire.

Les mousses formées par nos tensioactifs ont une excellente texture et la taille des bulles obtenues est très homogène. Ce système est très stable. Ils présentent un bon pouvoir moussant, en comparaison au SDS et au LAS. Nous avons montré qu'il y a un maximum de mousse pour les sulfonamides avec une longueur de chaîne correspondant au tensioactif Ic (C₁₆), montrant une meilleure capacité de moussage que les autres tensioactifs.

Annexe I

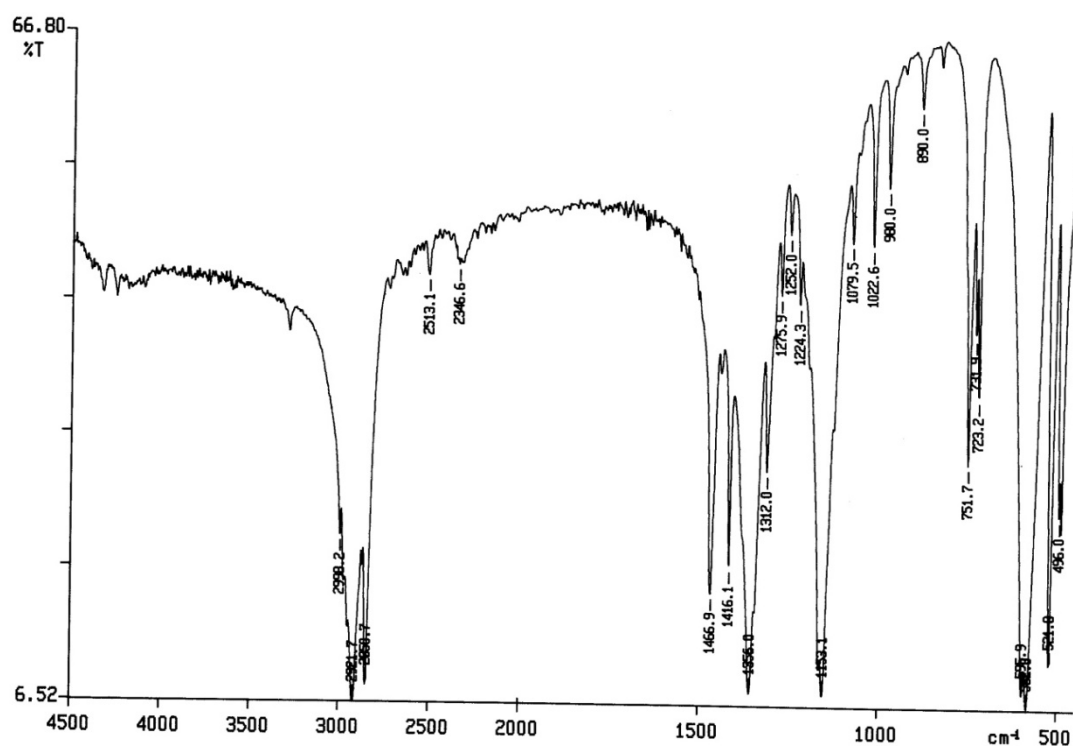


Figure 1-II : Spectre Infra Rouge du chlorure de dodécane-1-sulfonyle

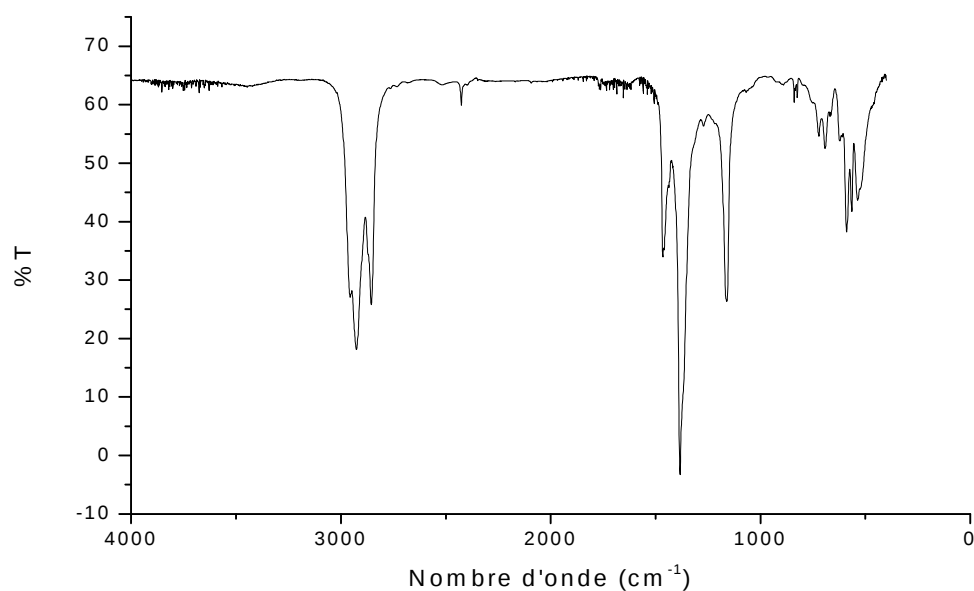


Figure 2-II : Spectre Infra Rouge du chlorure de tétradécane-1-sulfonyle

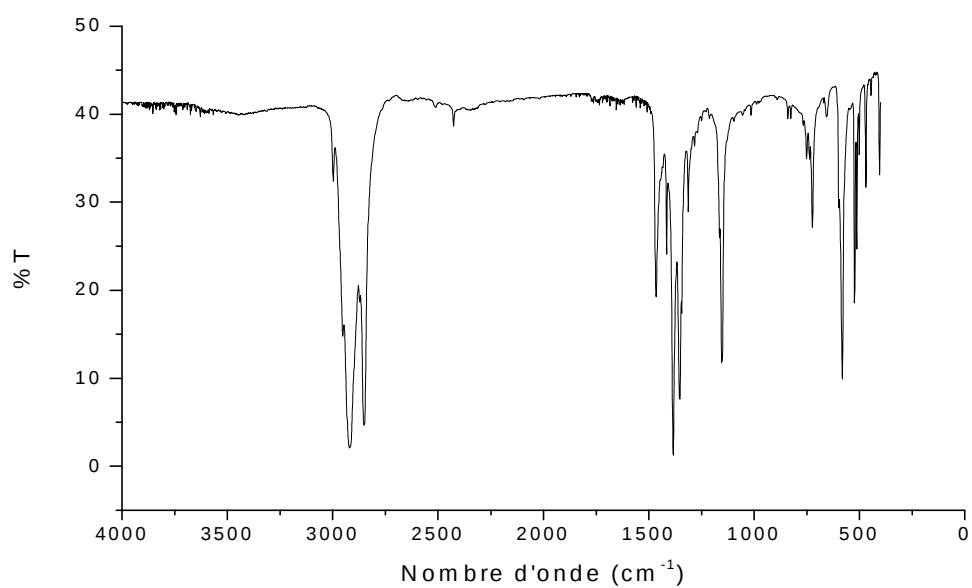


Figure 3-II : Spectre Infra Rouge du chlorure d'héxadécane-1-sulfonyle

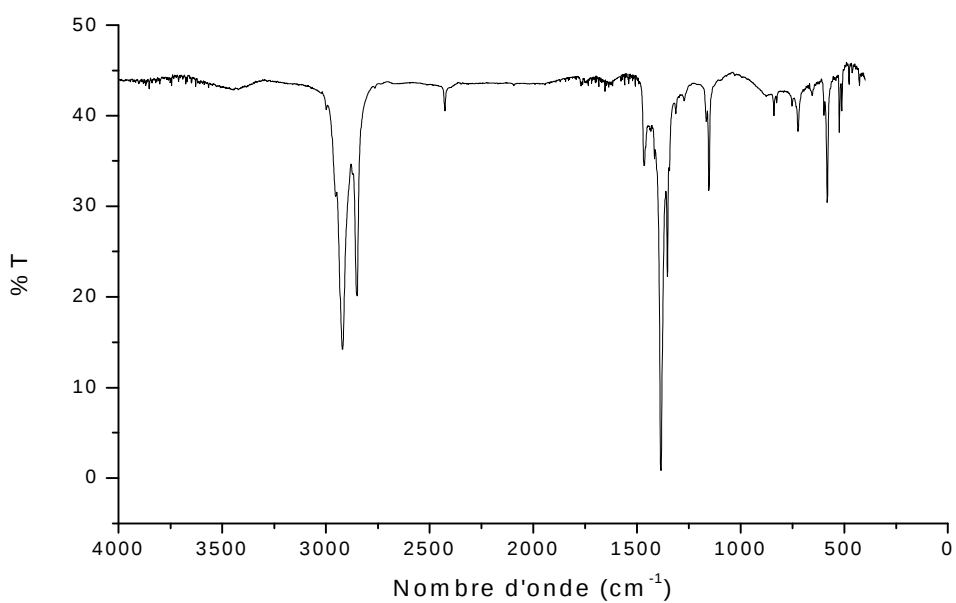


Figure 4-II : Spectre Infra Rouge du chlorure d'octadécane-1-sulfonyle

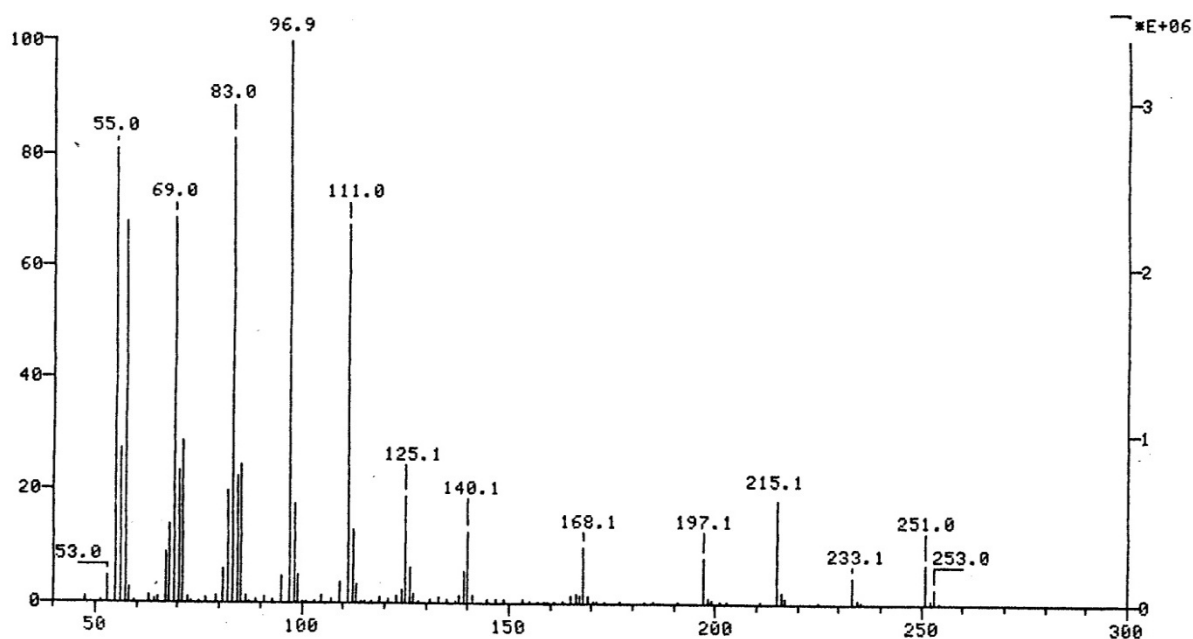


Figure 5-II: Spectre de masse (I.E.) du chlorure de dodécane-1-sulfonyle.

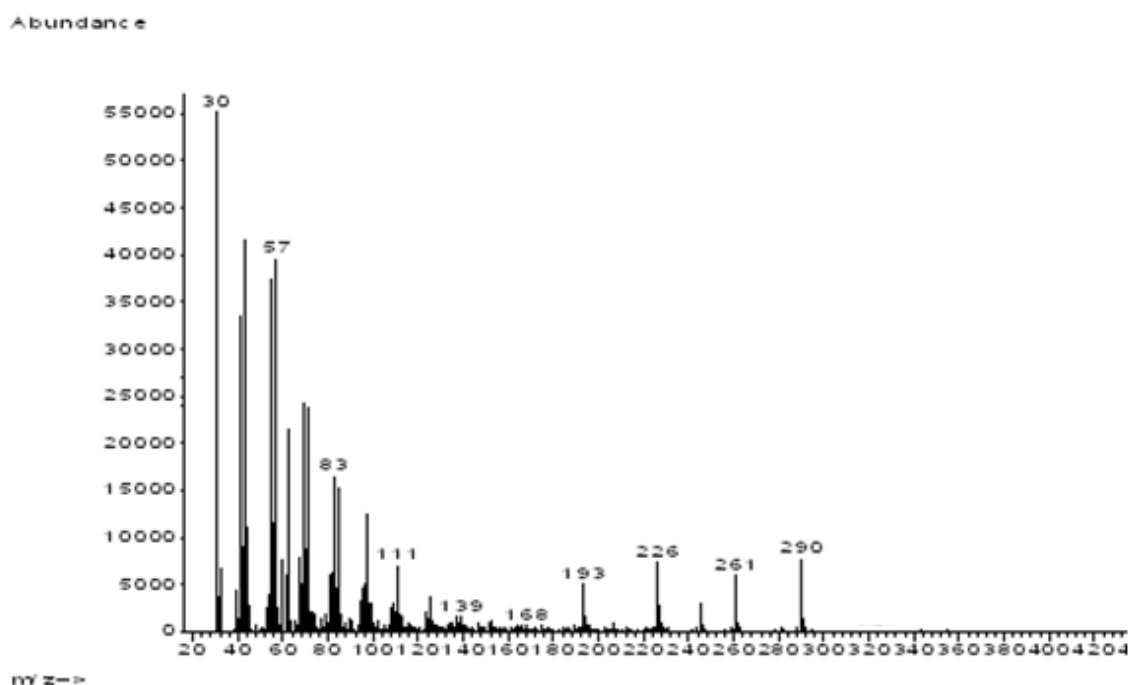


Figure 6-II: Spectre de masse du N-éthanol tétradécane-1- sulfonamide.

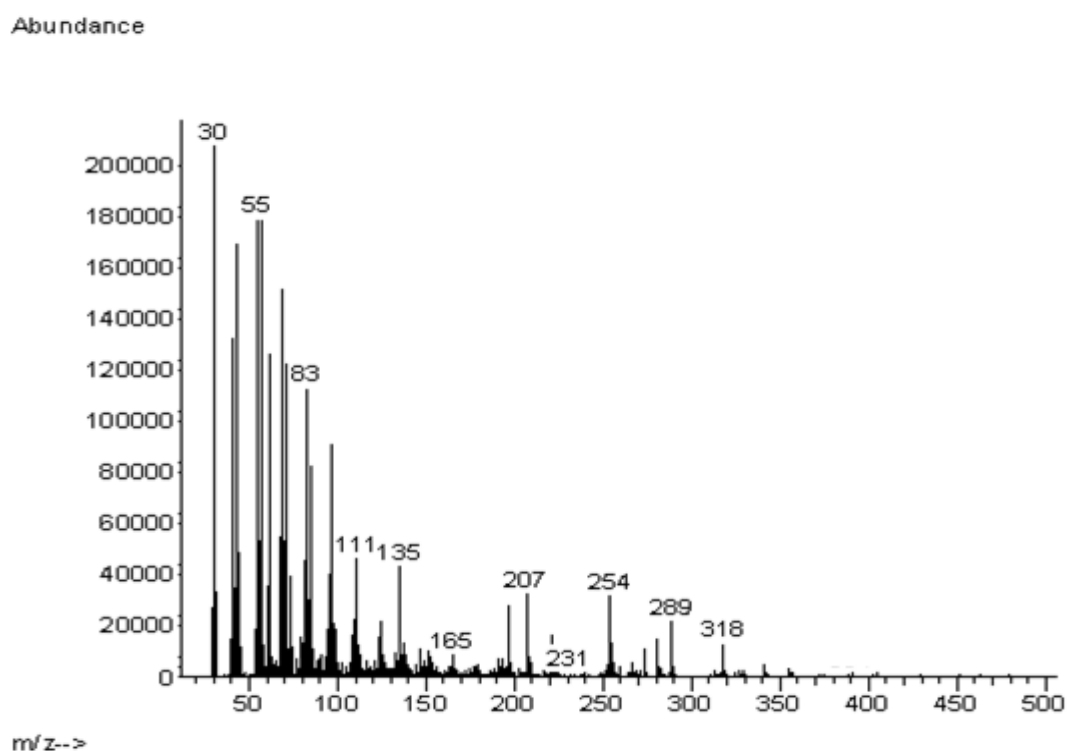


Figure 7-II: Spectre de masse du N-éthanol hexadécane-1-sulfonamide.

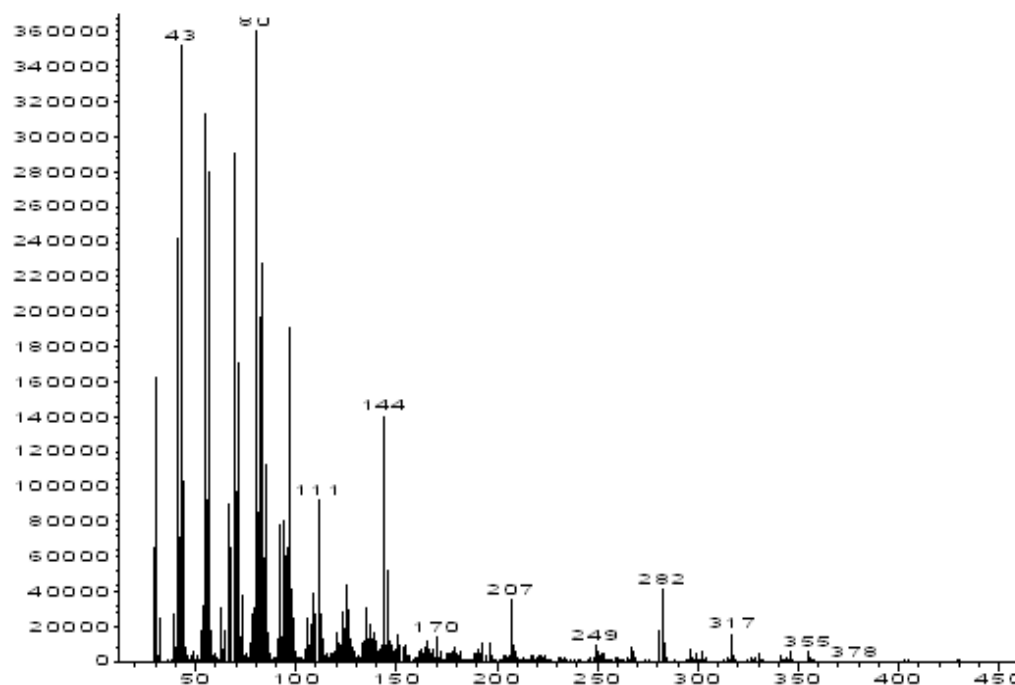


Figure 8-II: Spectre de masse du N-éthanol octadécane-1- sulfonamide.

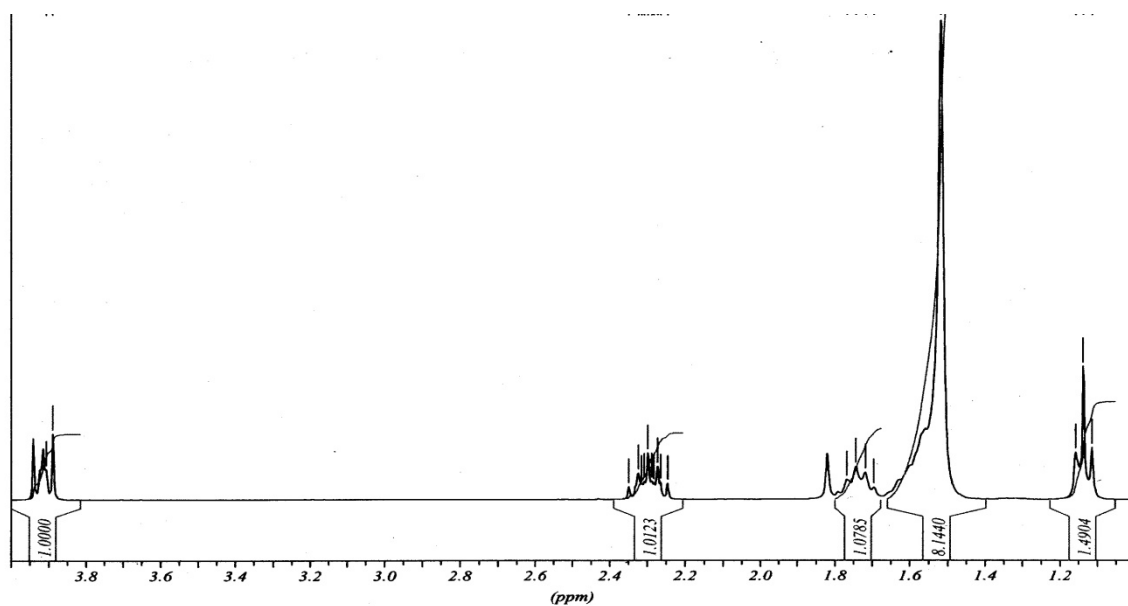


Figure 9-II: Spectre RMN H^1 du chlorure de dodécane-1-sulfonyle.

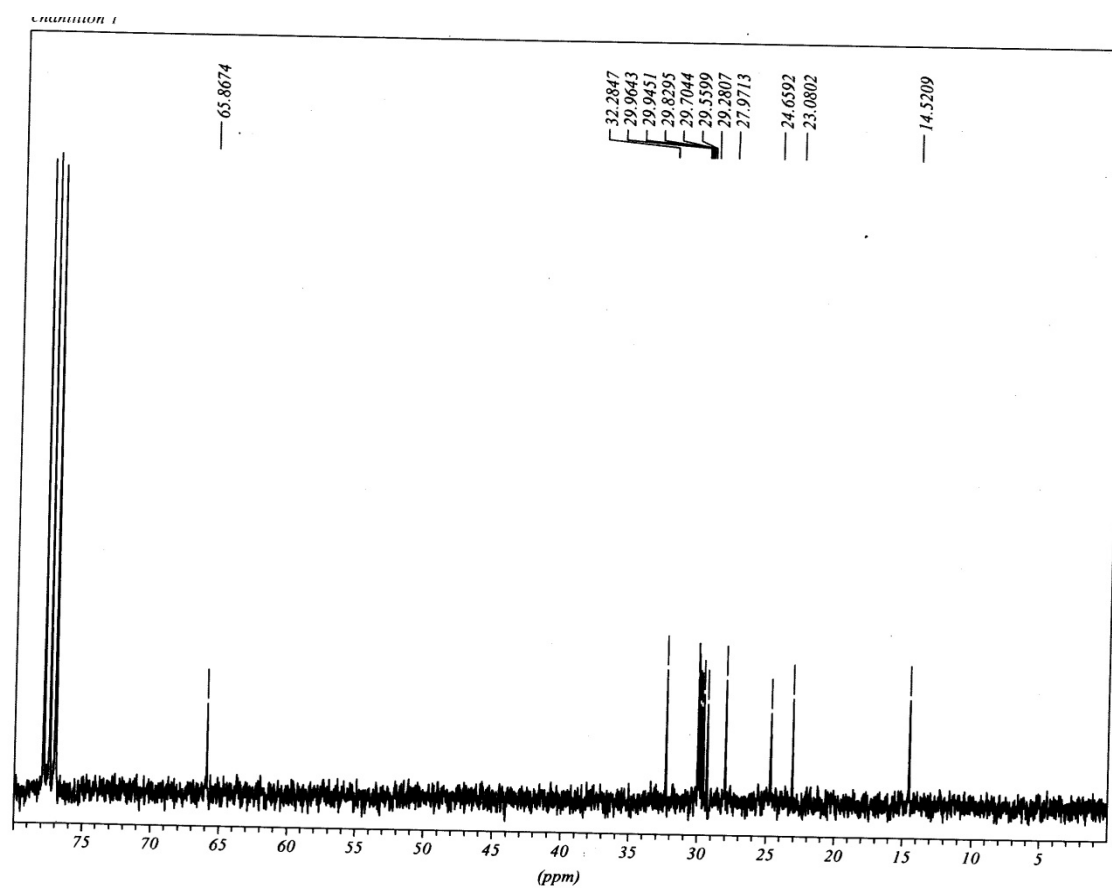


Figure 10-II: Spectre R.M.N C^{13} du chlorure de dodécane-1-sulfonyle

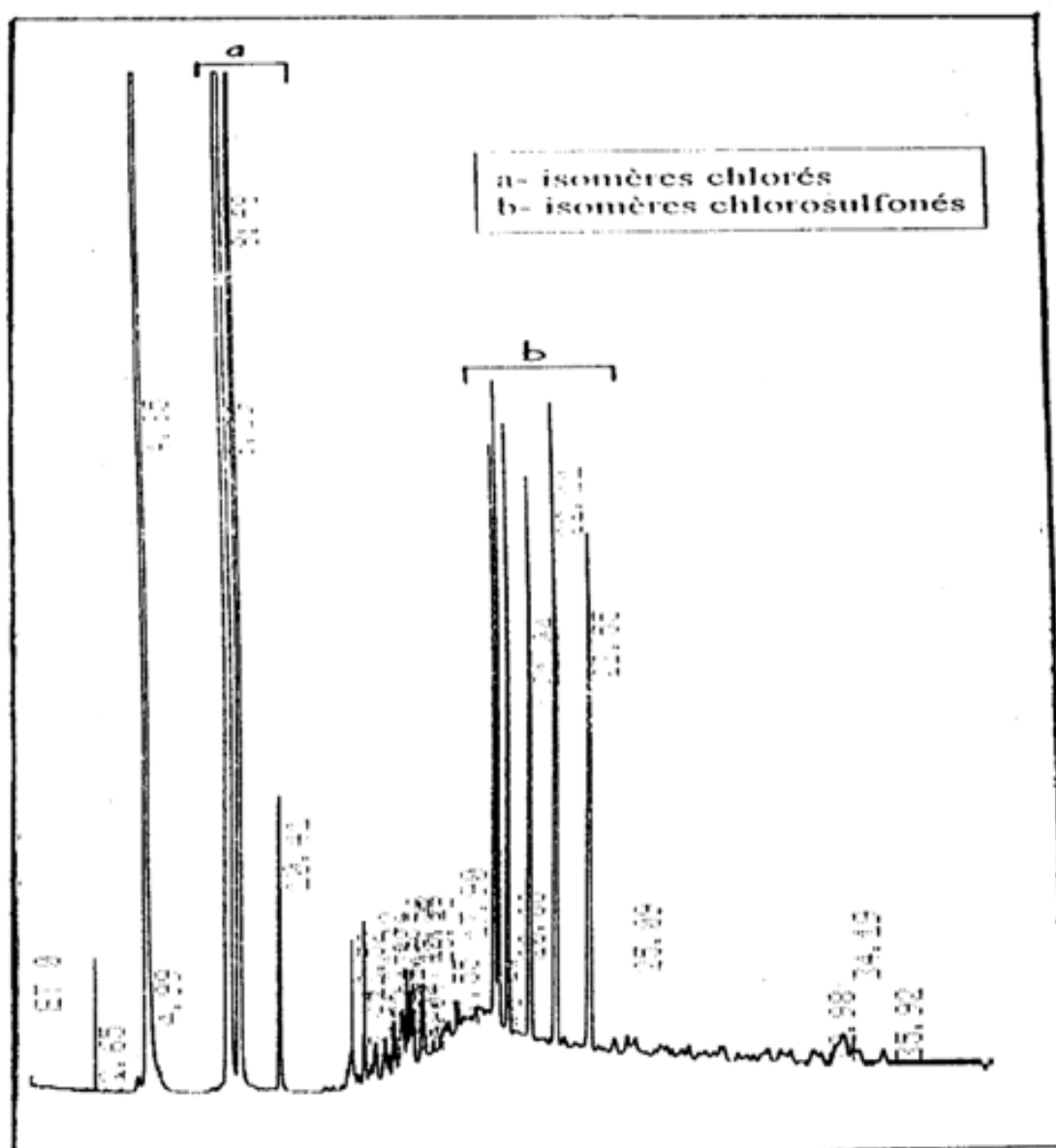


Figure 11-II : Chromatogramme du mélange réactionnel issu de la chlorosulfonation du n-dodécane

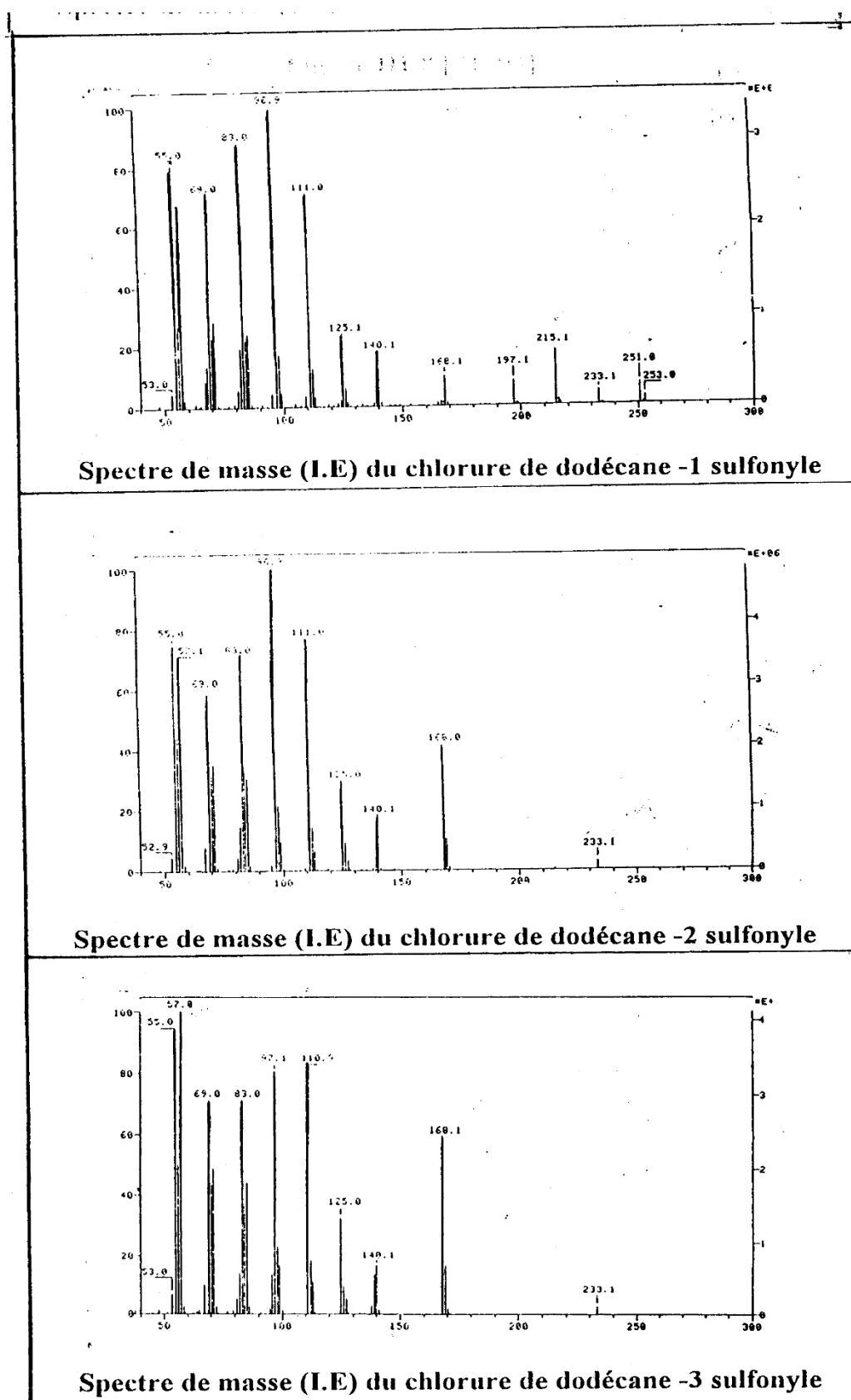
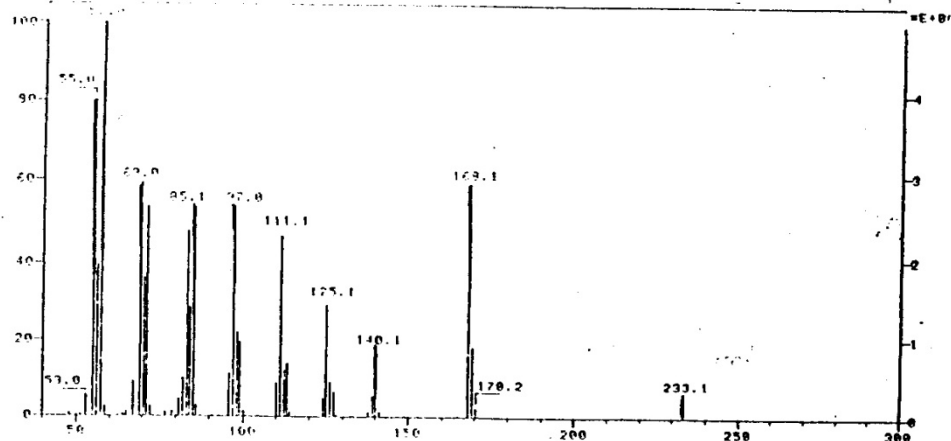
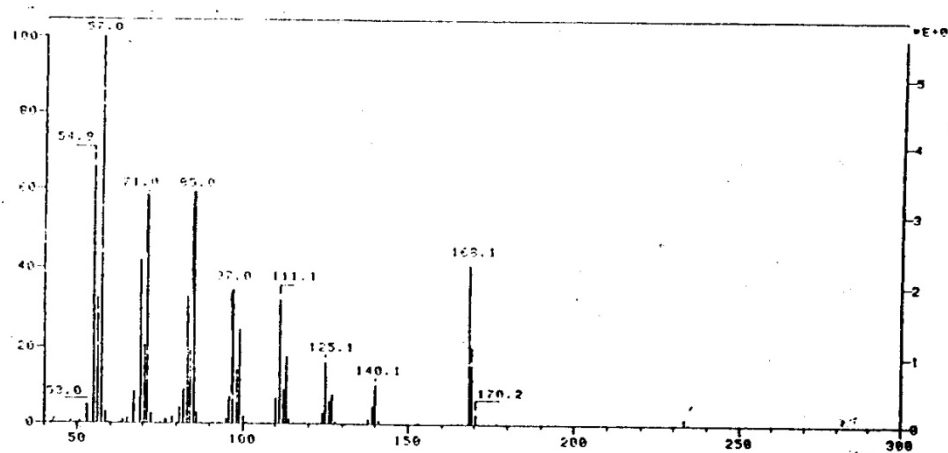


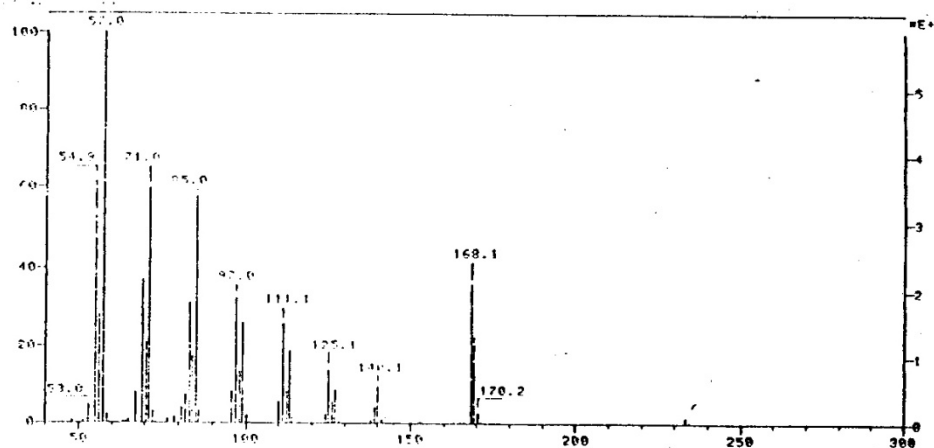
Figure 12-II: Spectres de masse.



Spectre de masse (I.E) du chlorure de dodécane -4 sulfonyle



Spectre de masse (I.E) du chlorure de dodécane -5 sulfonyle



Spectre de masse (I.E) du chlorure de dodécane -6 sulfonyle

Figure 13-II: Spectres de masse.

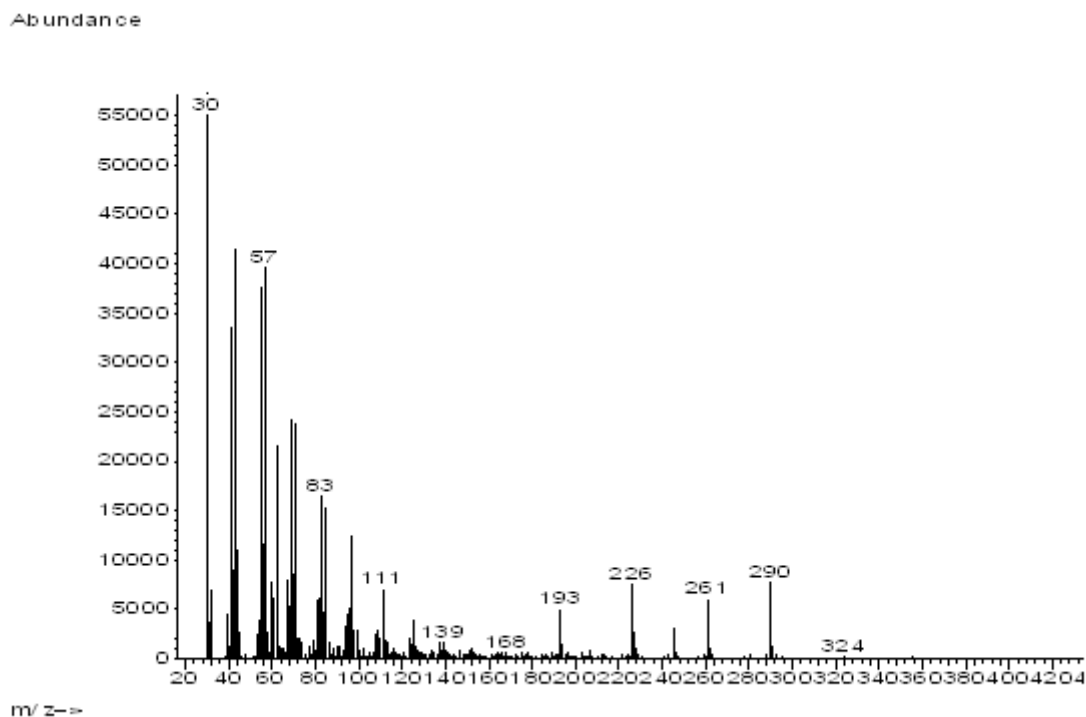


Figure 14a-II- Spectre de masse (IE) du N-éthanol tétradécane-1-sulfonamide.

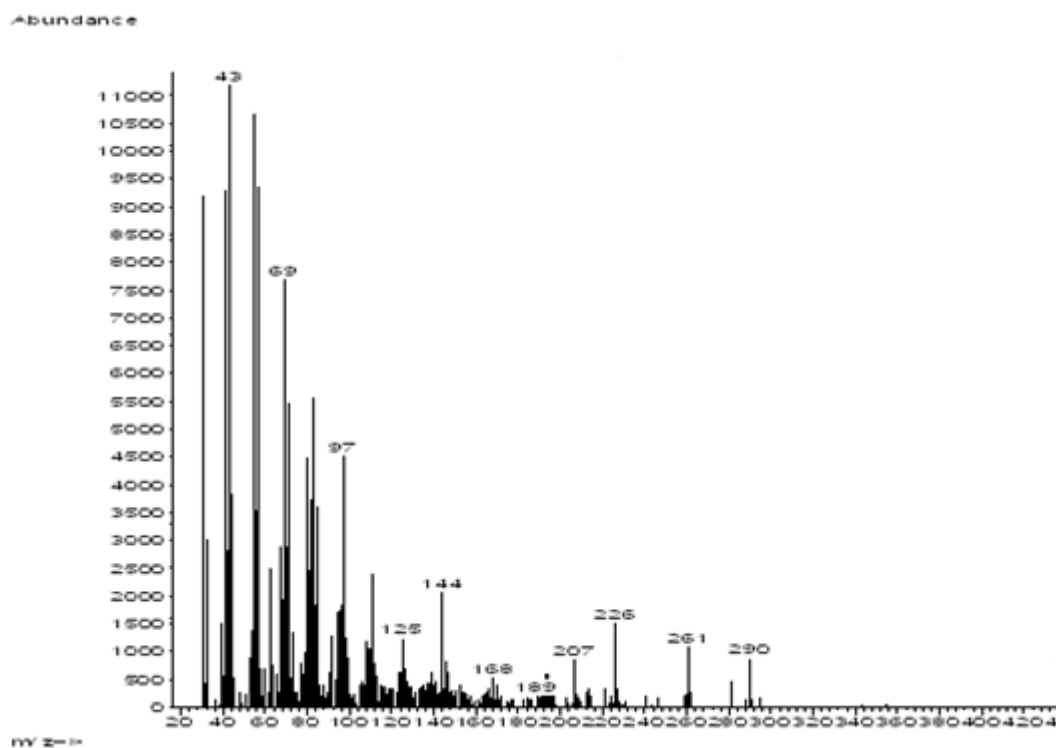


Figure 14b-II- Spectre de masse (IE) du N-éthanol tétradécane-2-sulfonamide.

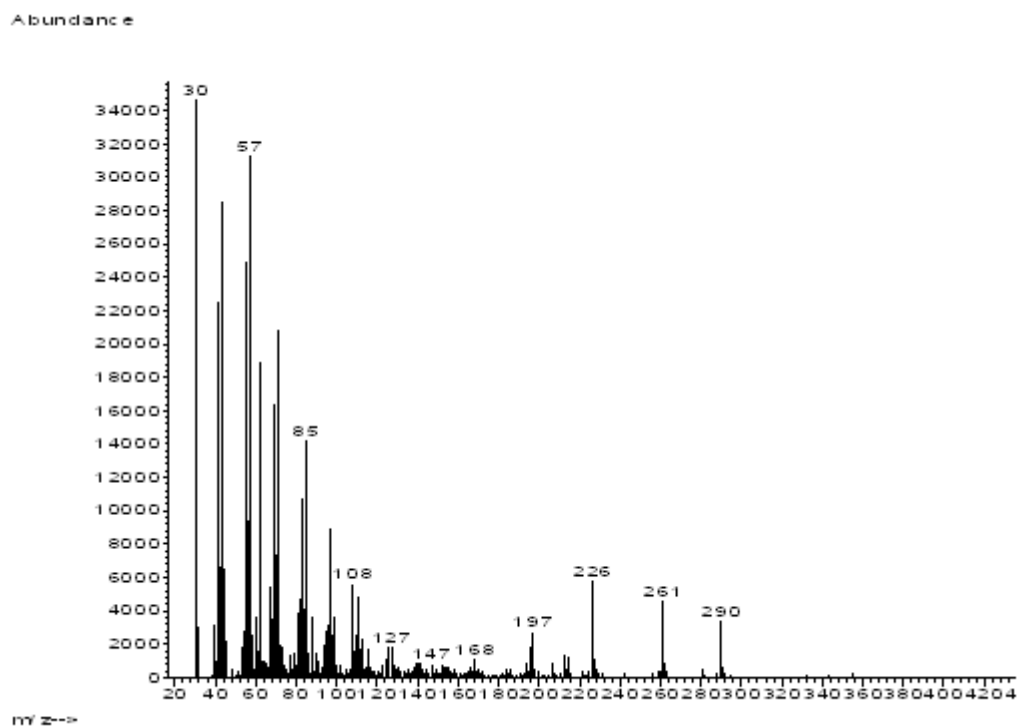


Figure 15a-II- Spectre de masse (IE) du N-éthanol tétradécane-3-sulfonamide.

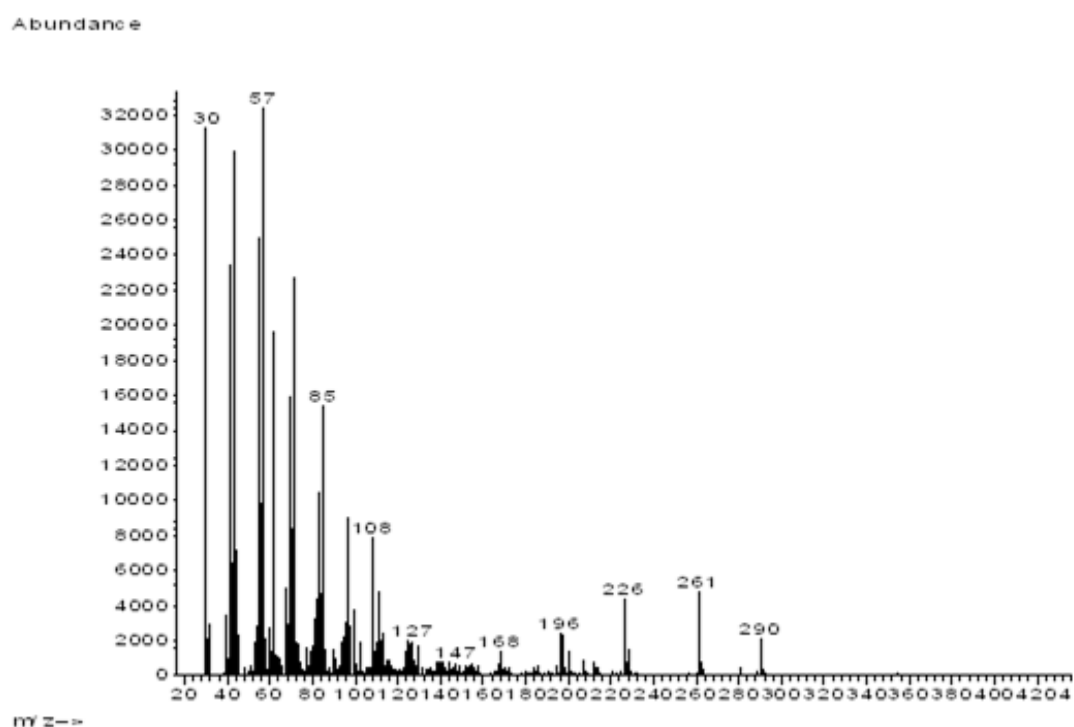


Figure 15b-II- Spectre de masse (IE) du N-éthanol tétradécane-4-sulfonamide.

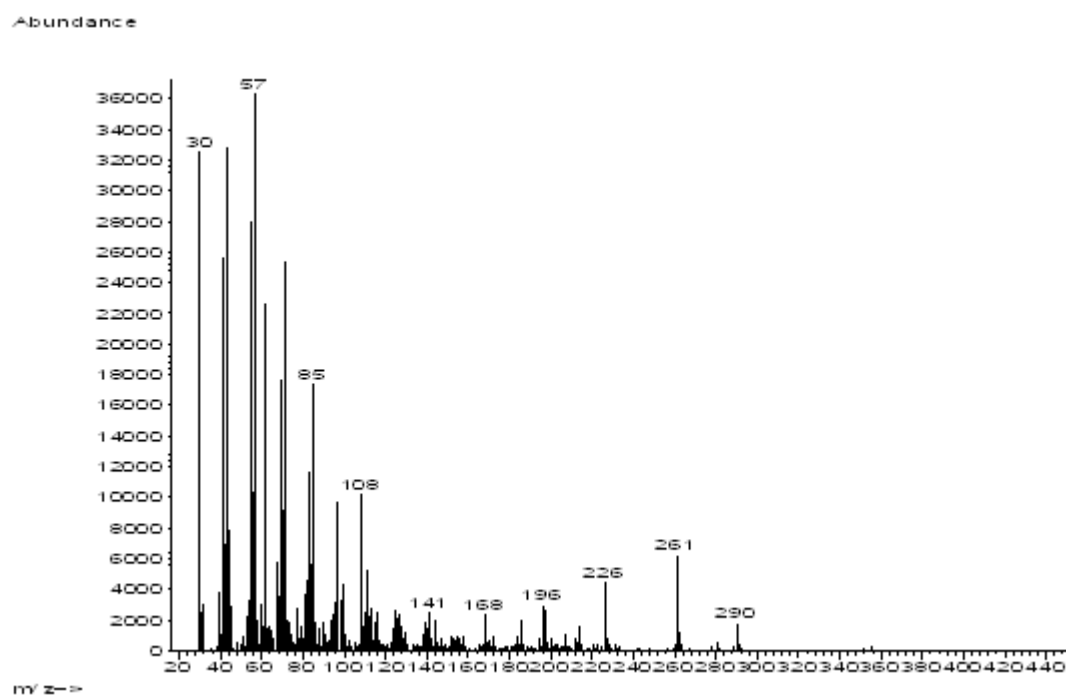


Figure 16a-II- Spectre de masse (IE) du n-éthanol tétradécane-5-sulfonamide.

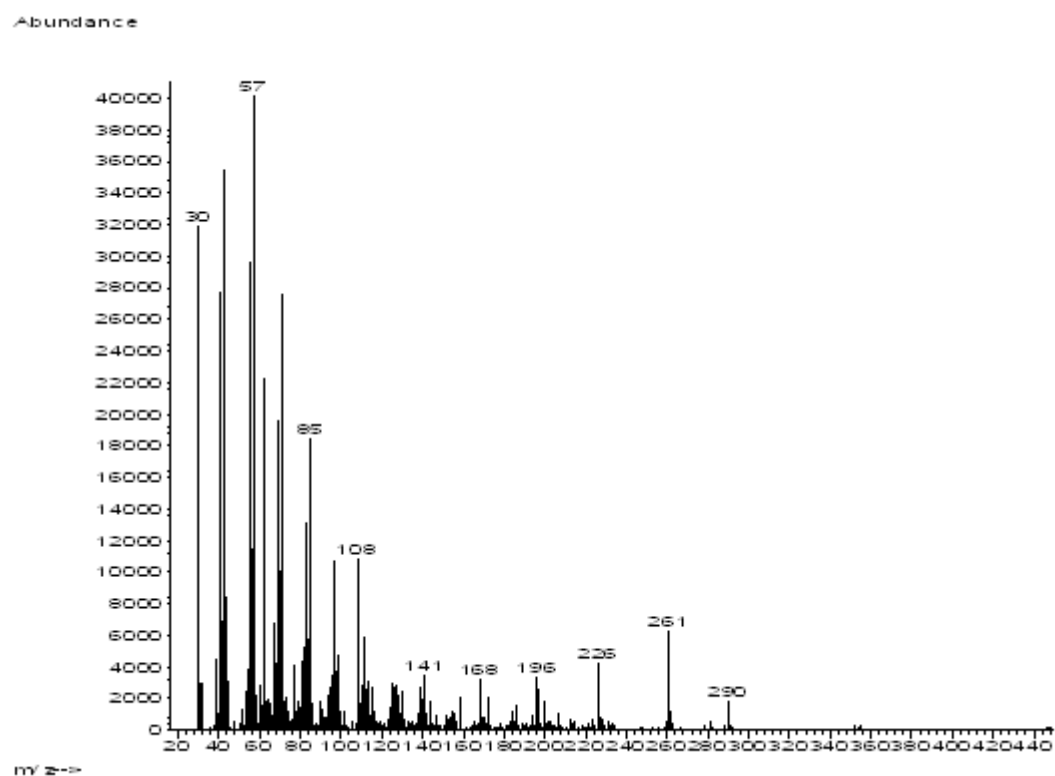


Figure 16b-II- Spectre de masse (IE) du N-éthanol tétradécane-6-sulfonamide.

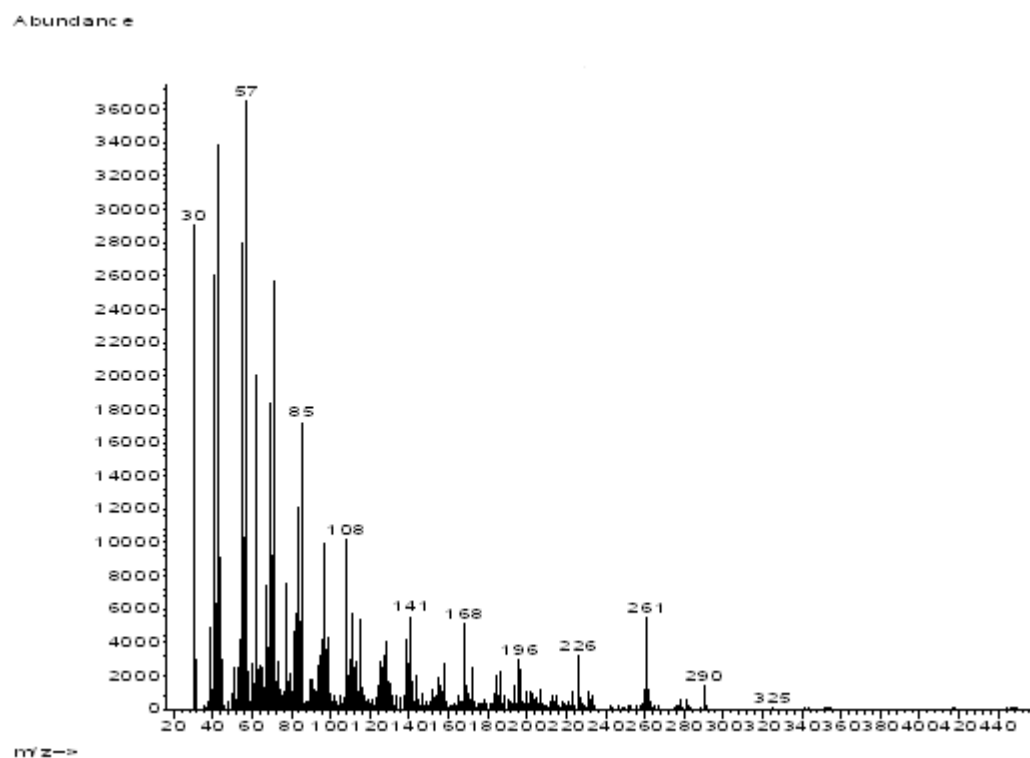


Figure 17a-II- Spectre de masse (IE) du N-éthanol tétradécane-7-sulfonamide

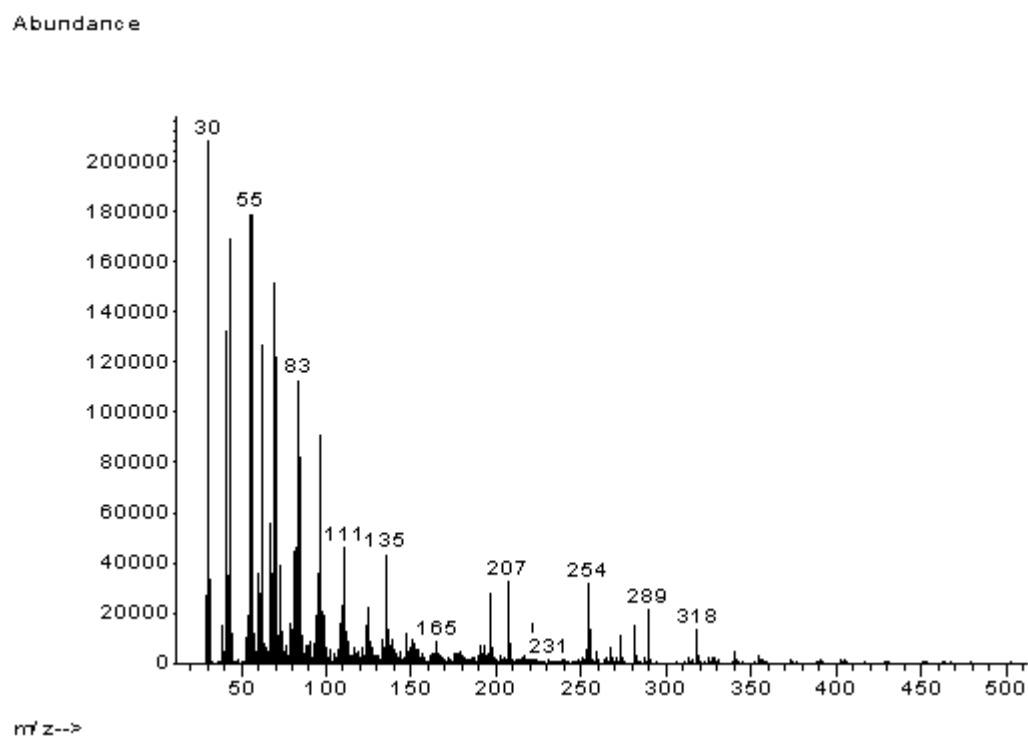


Figure 18a-II- Spectre de masse (IE) du N-éthanol hexadécane-1-sulfonamide.

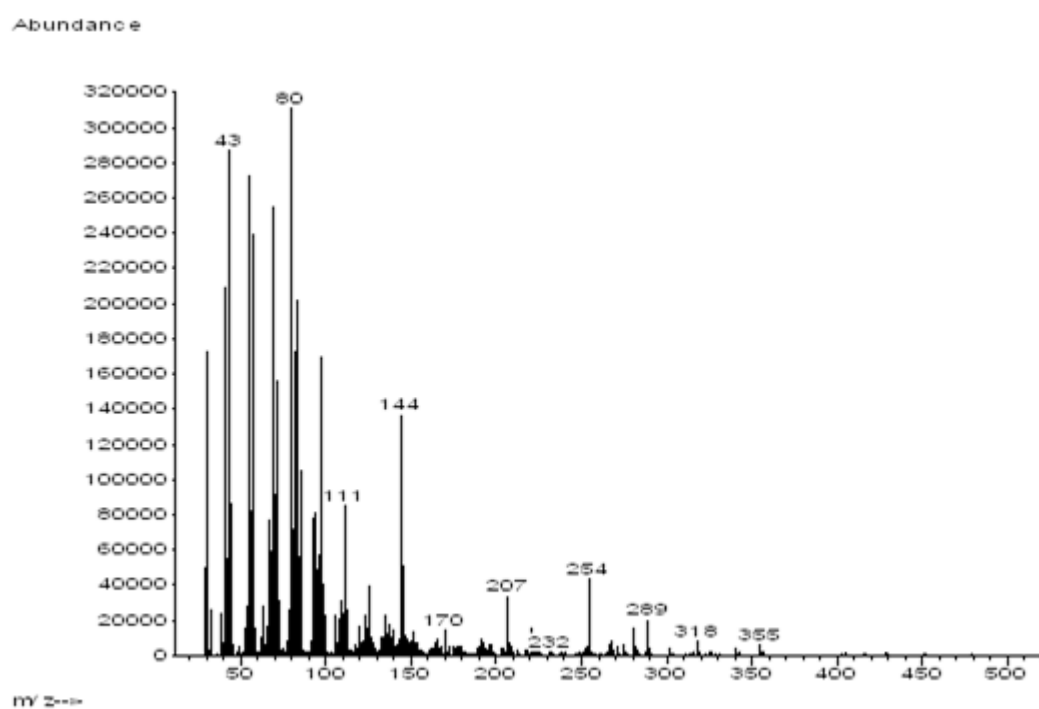


Figure 18b-II- Spectre de masse (IE) du N-éthanol hexadécane-2-sulfonamide

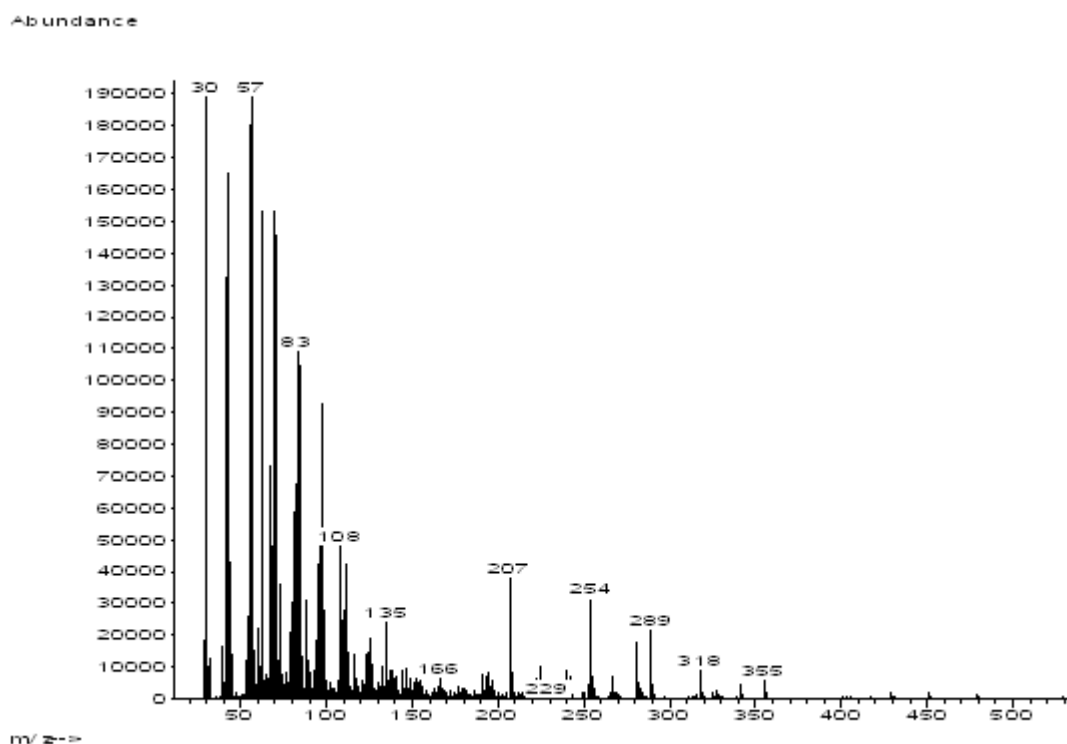


Figure 19a-II- Spectre de masse (IE) du N-éthanol hexadécane-3-sulfonamide.

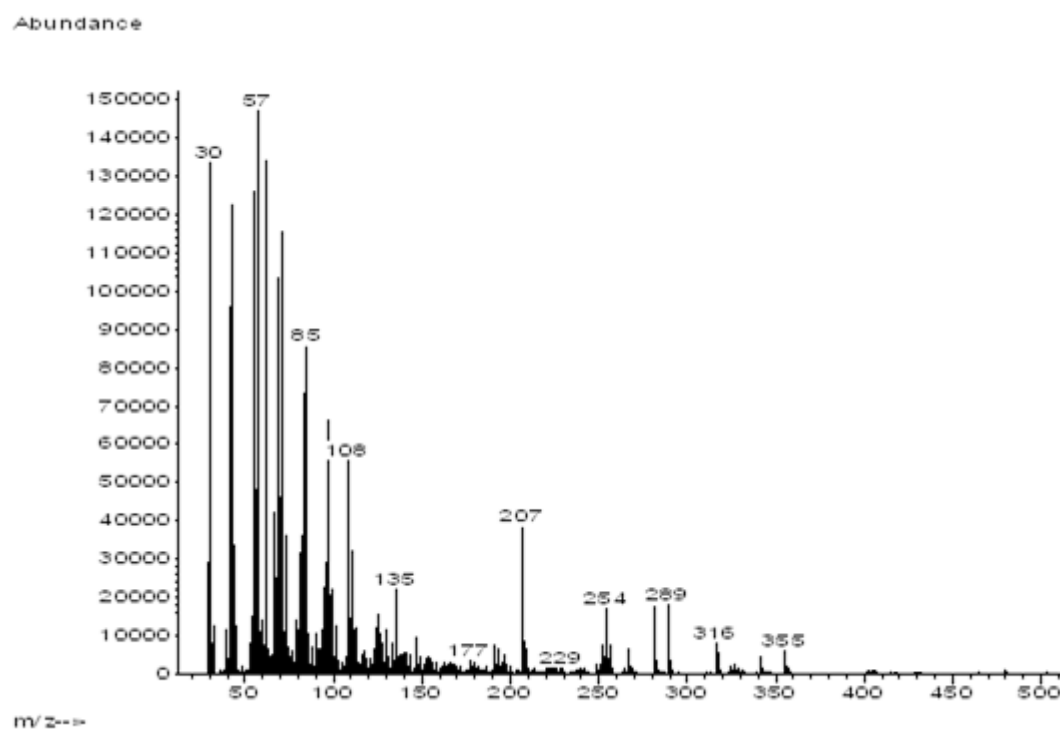


Figure 19b-II- spectre de masse (IE) du N-éthanol hexadécane-4-sulfonamide.

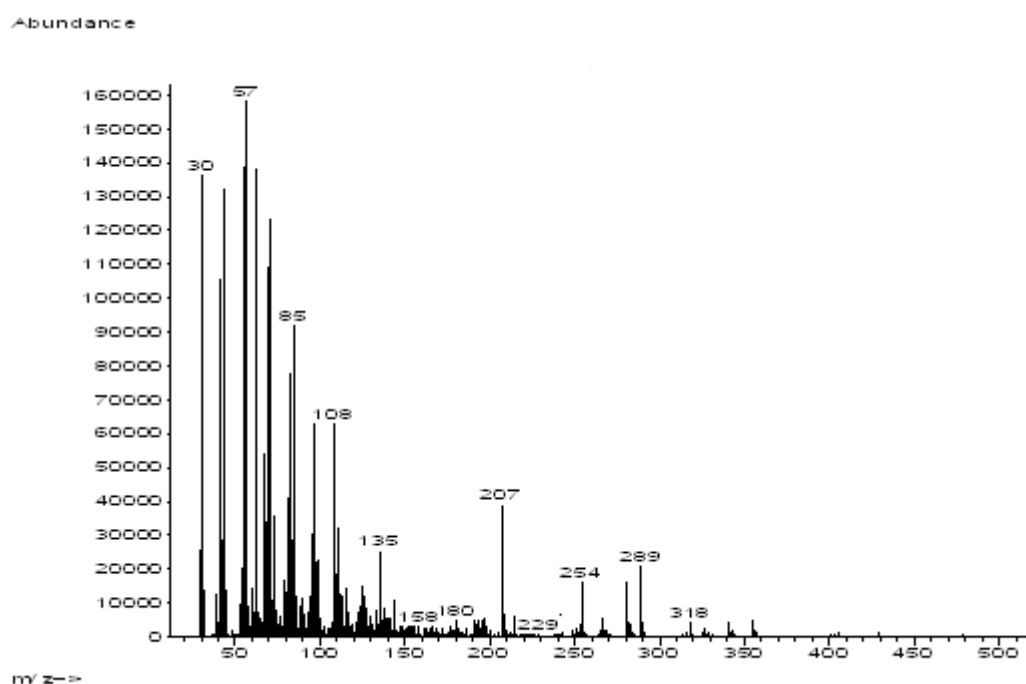


Figure 20a-II- spectre de masse (IE) du N-éthanol hexadécane-5-sulfonamide.

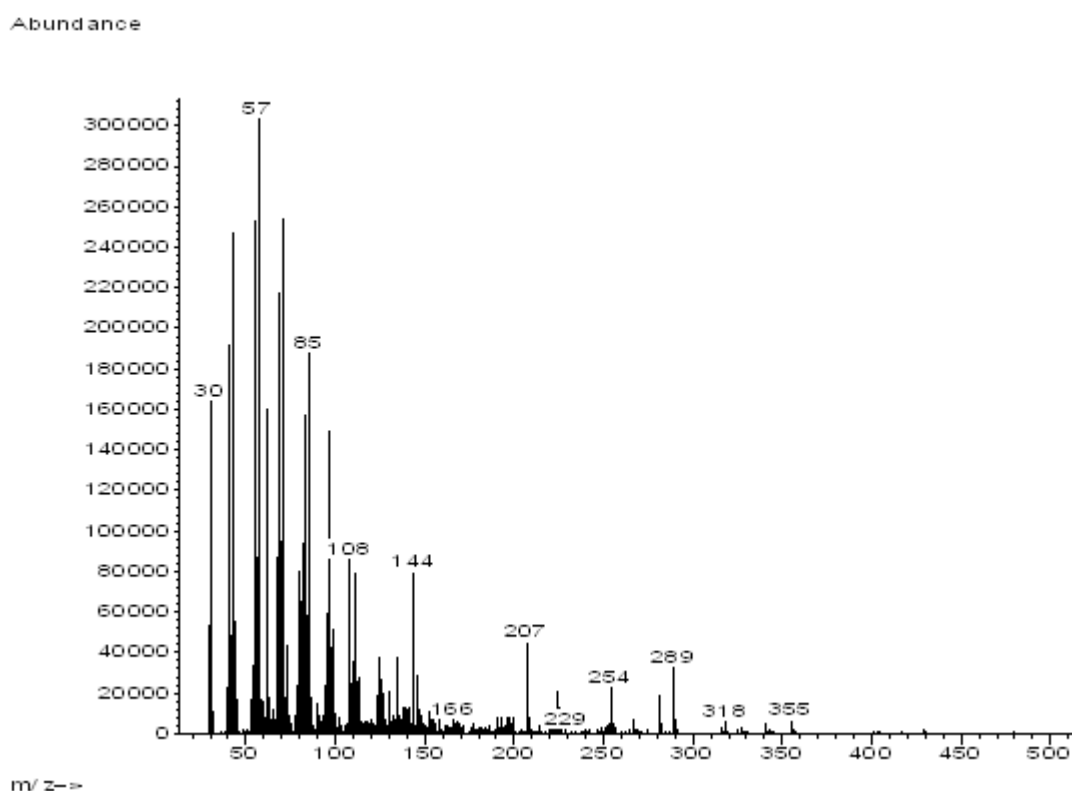


Figure 20b-II- Spectre de masse (IE) du N-éthanol hexadécane-6-sulfonamide.

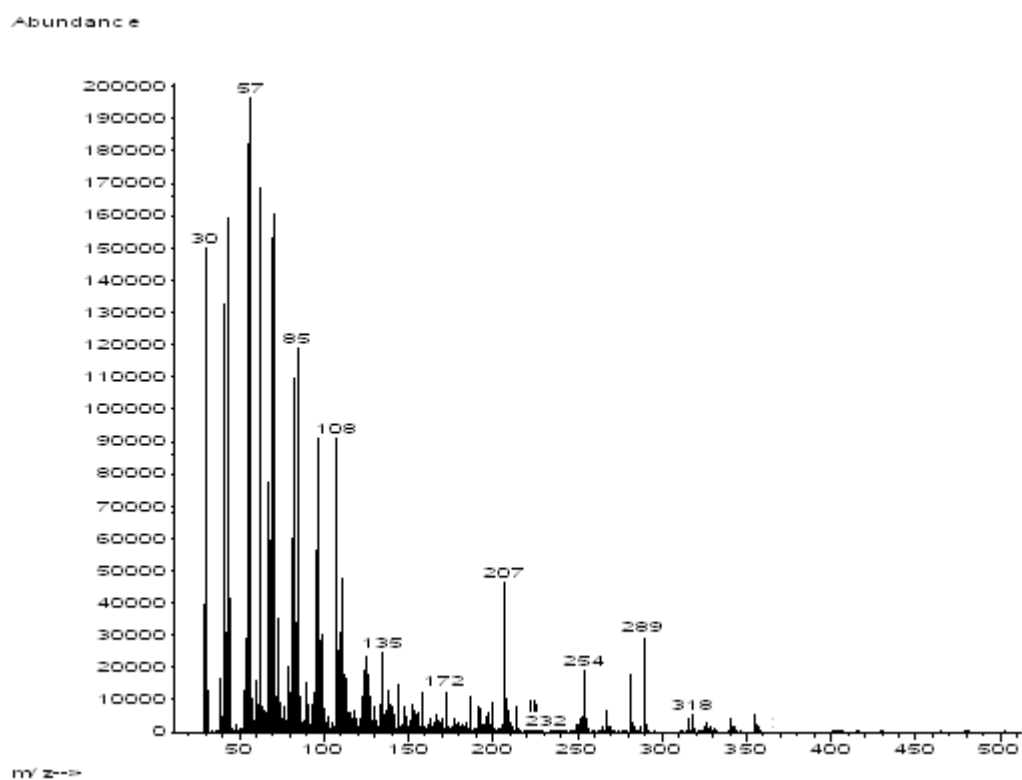


Figure 21a-II- Spectre de masse (IE) du N-éthanol hexadécane-7-sulfonamide.

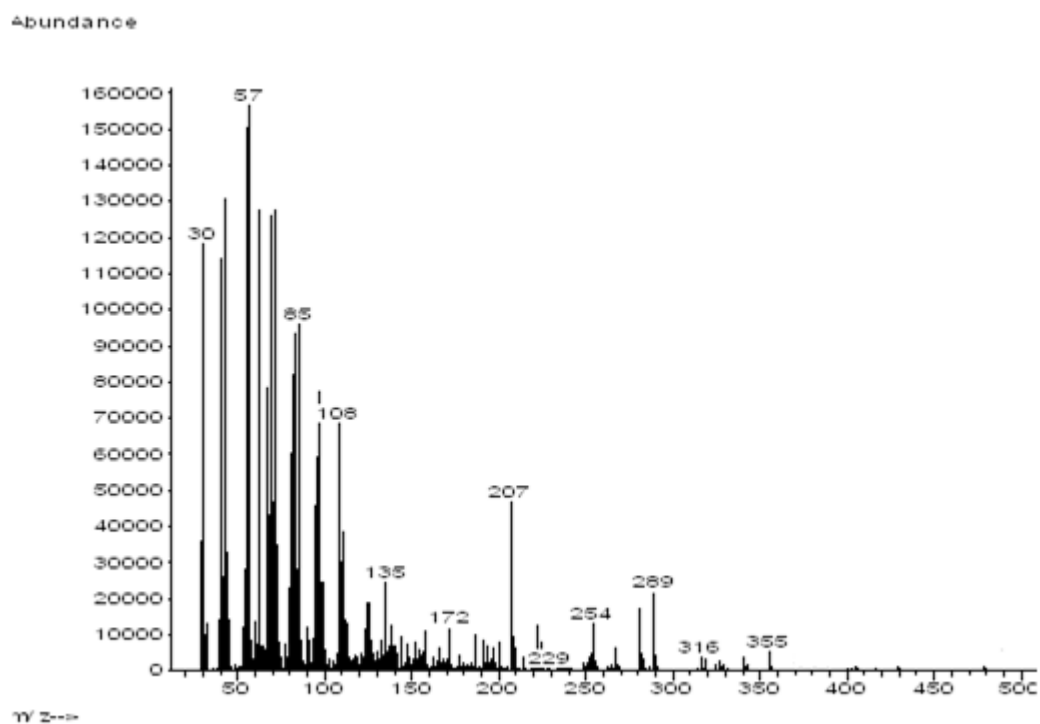


Figure 21-b-II- Spectre de masse (IE) du N-éthanol hexadécane-8-sulfonamide.

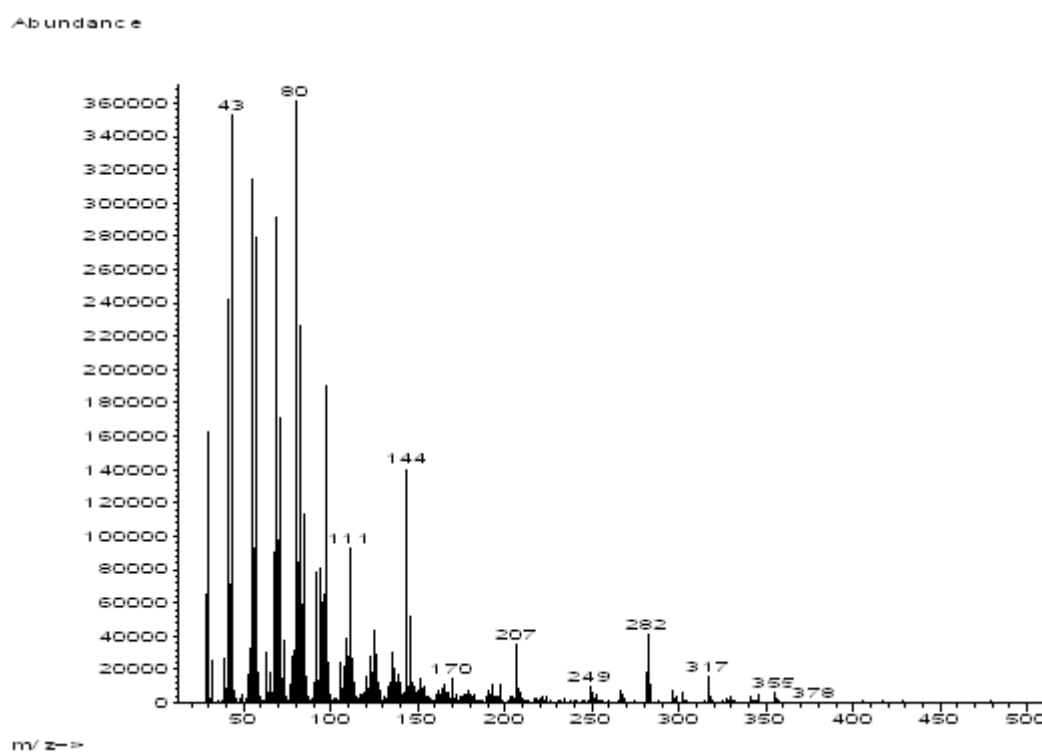


Figure 22a-II- Spectre de masse (IE) du N-éthanol octadécane-1-sulfonamide.

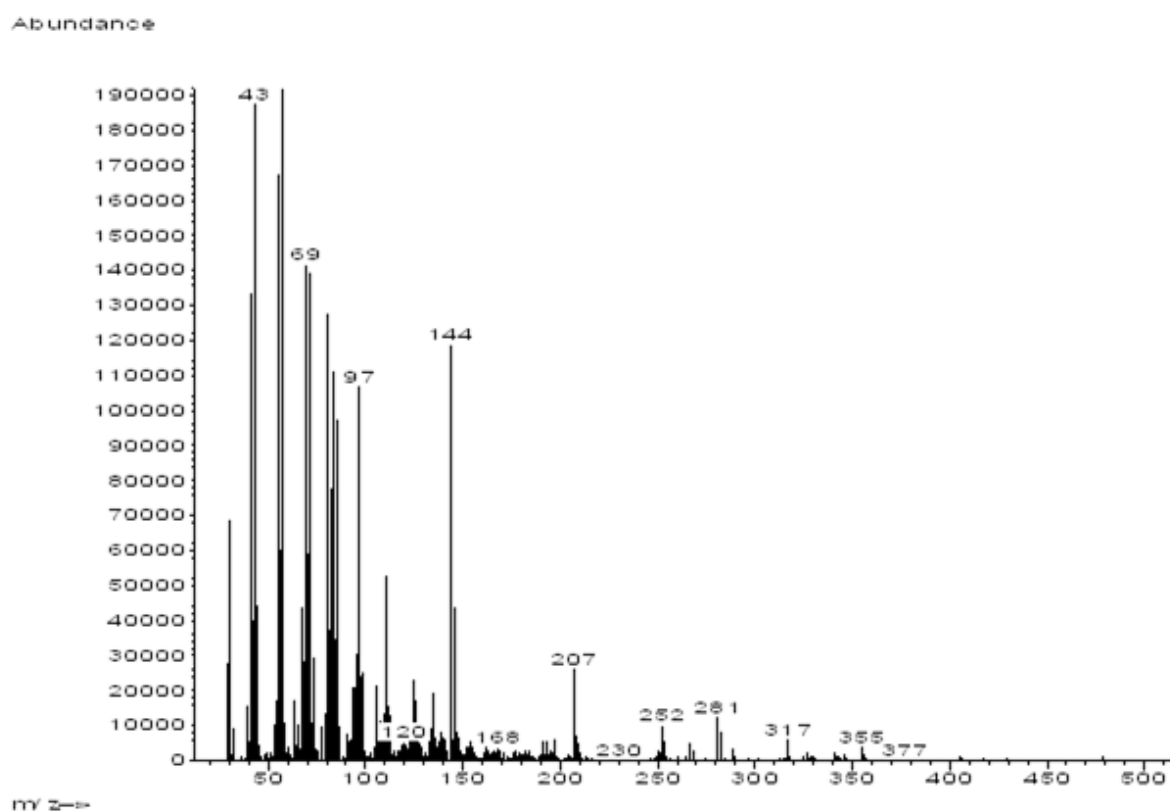


Figure 22b-II- Spectre de masse (IE) du N-éthanol octadécane-2-sulfonamide.

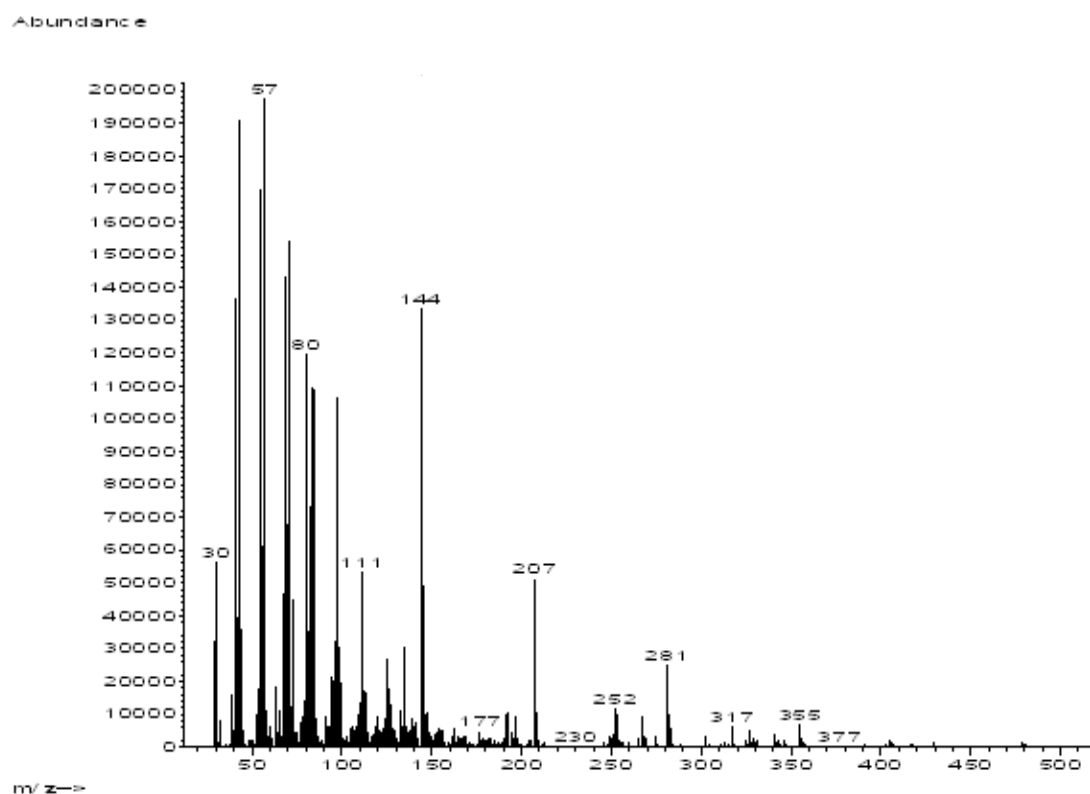


Figure 23a-II- Spectre de masse (IE) du N-éthanol octadécane-3-sulfonamide.

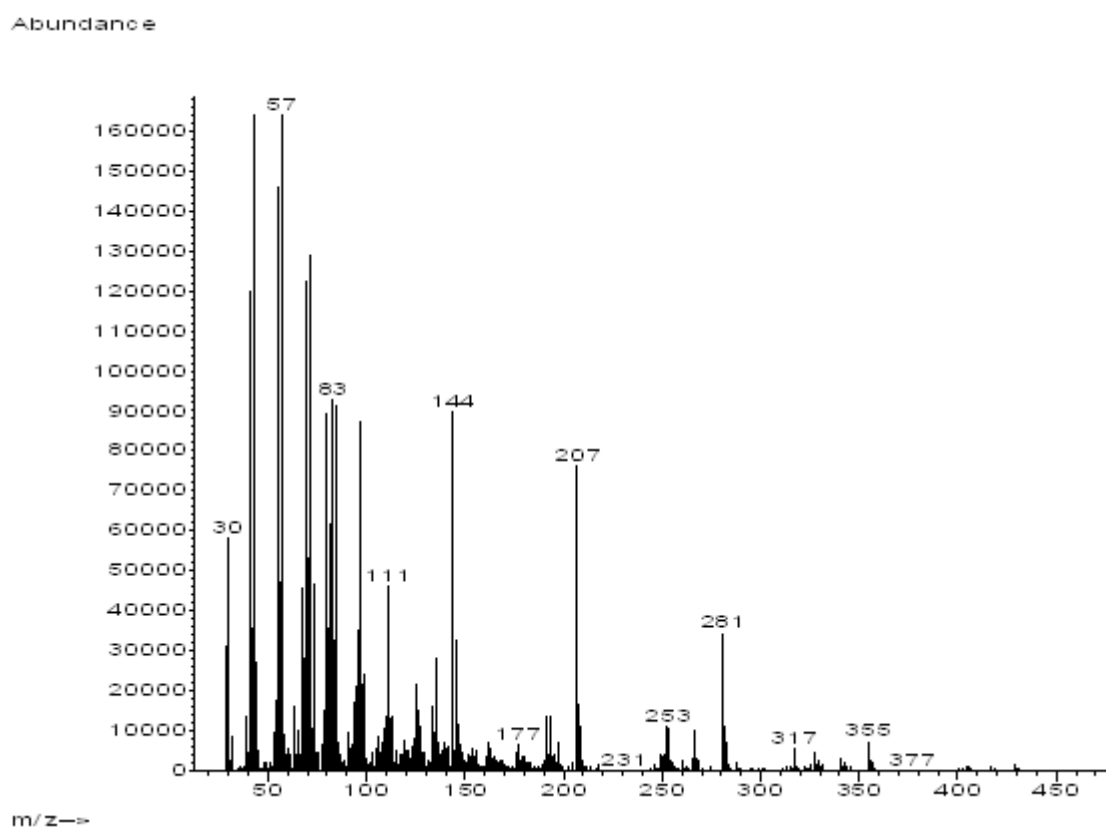


Figure 23b-II- Spectre de masse (IE) du N-éthanol octadécane-4-sulfonamide.

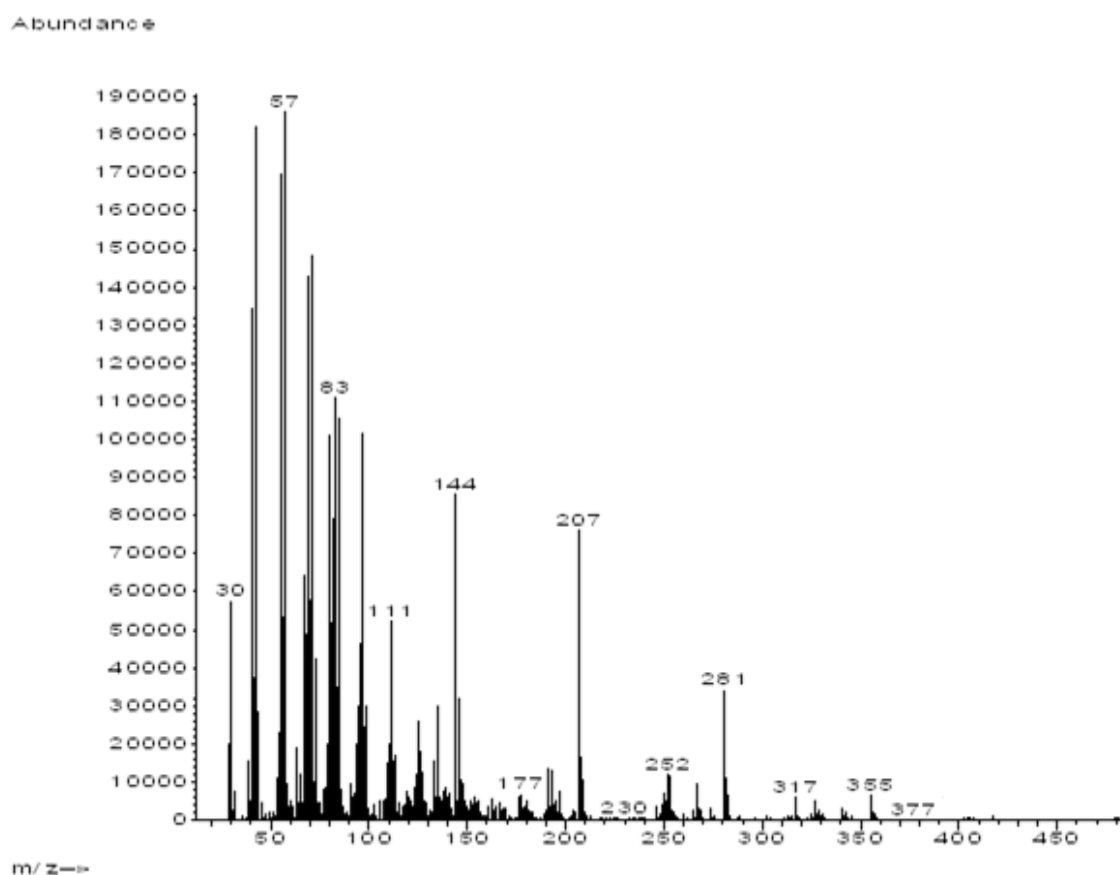


Figure 24a-II- Spectre de masse (IE) du N-éthanol octadécane-5-sulfonamide.

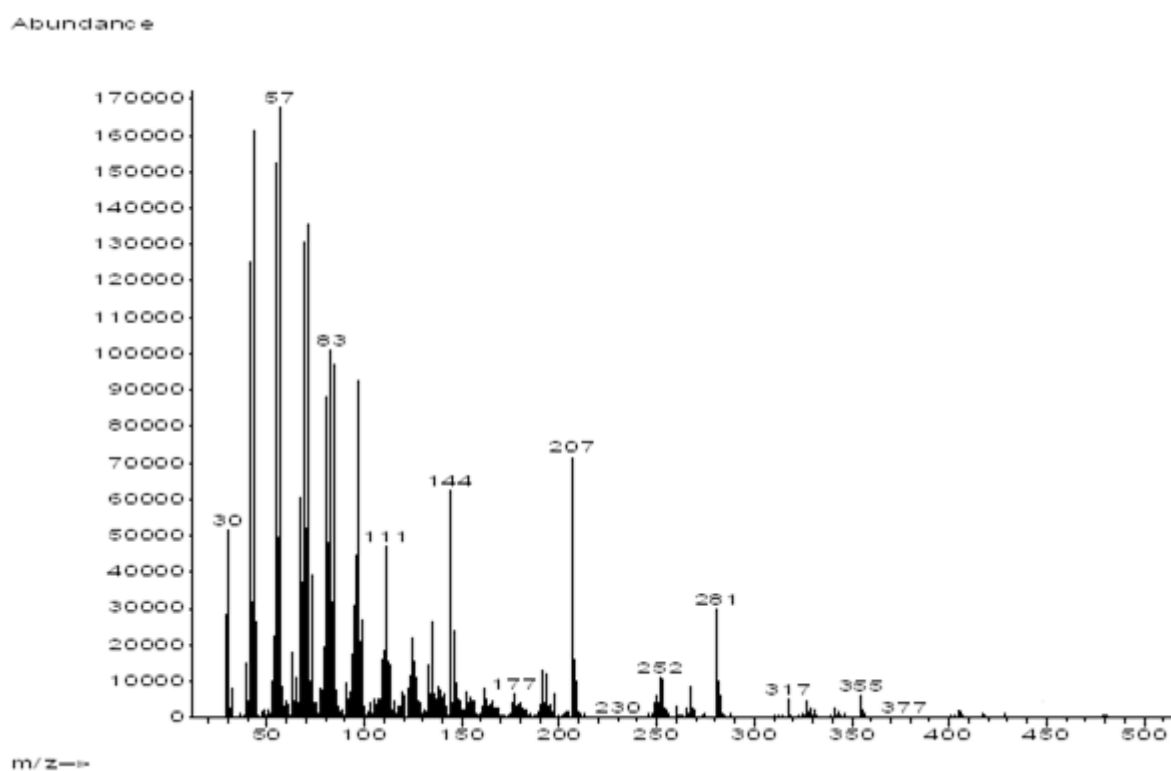


Figure 24b-II- Spectre de masse (IE) du N-éthanol octadécane-6-sulfonamide.

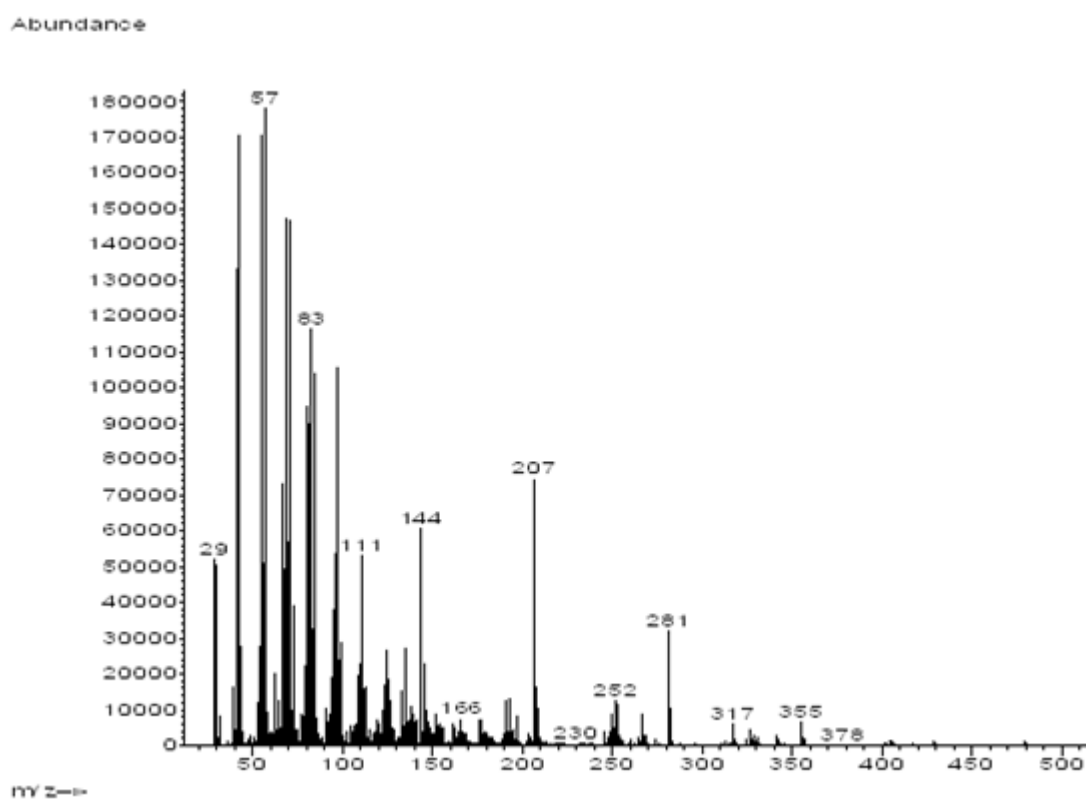


Figure 25a-II- Spectre de masse (IE) du N-éthanol octadécane-7-sulfonamide.

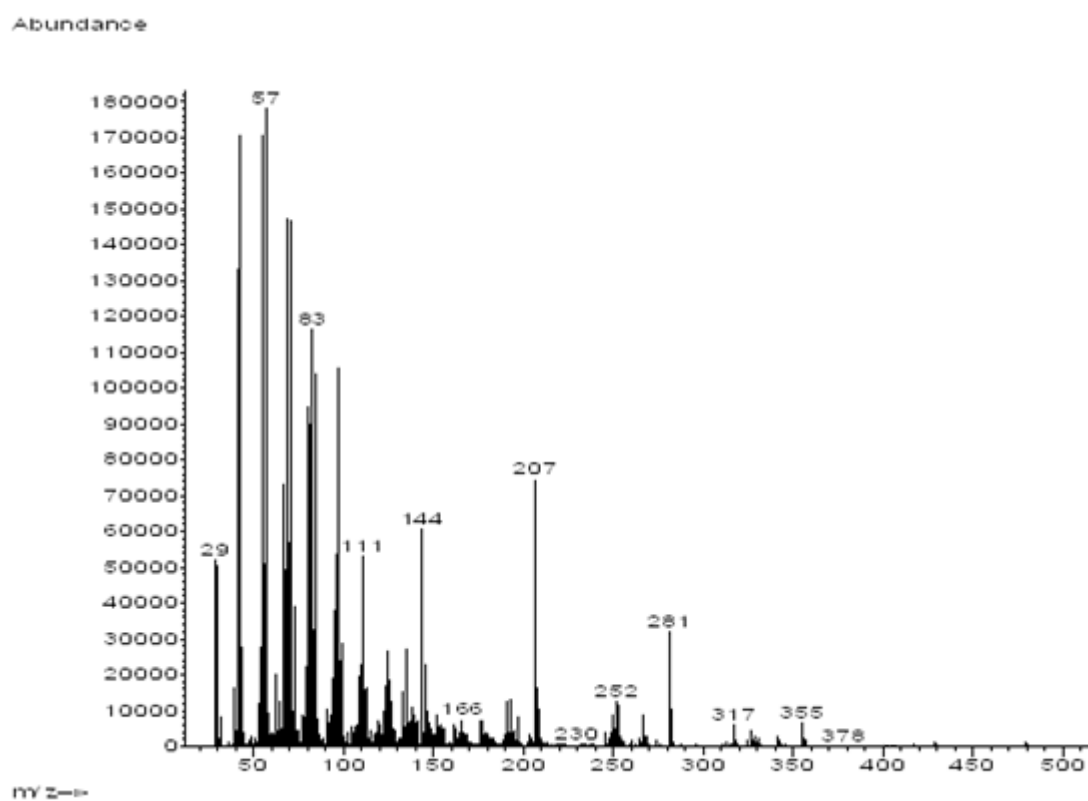


Figure 25b-II- Spectre de masse (IE) du N-éthanol octadécane-8-sulfonamide.

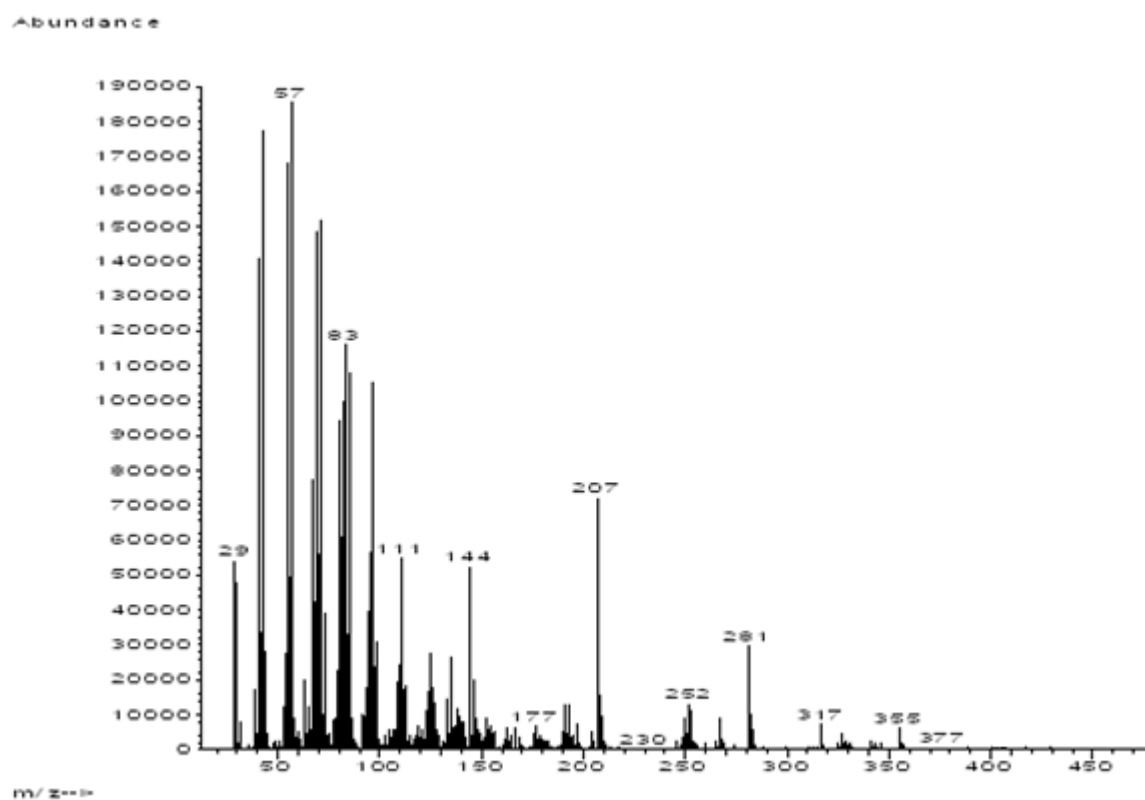


Figure 26-II- Spectre de masse (IE) du N-éthanol octadécane-9-sulfonamide.

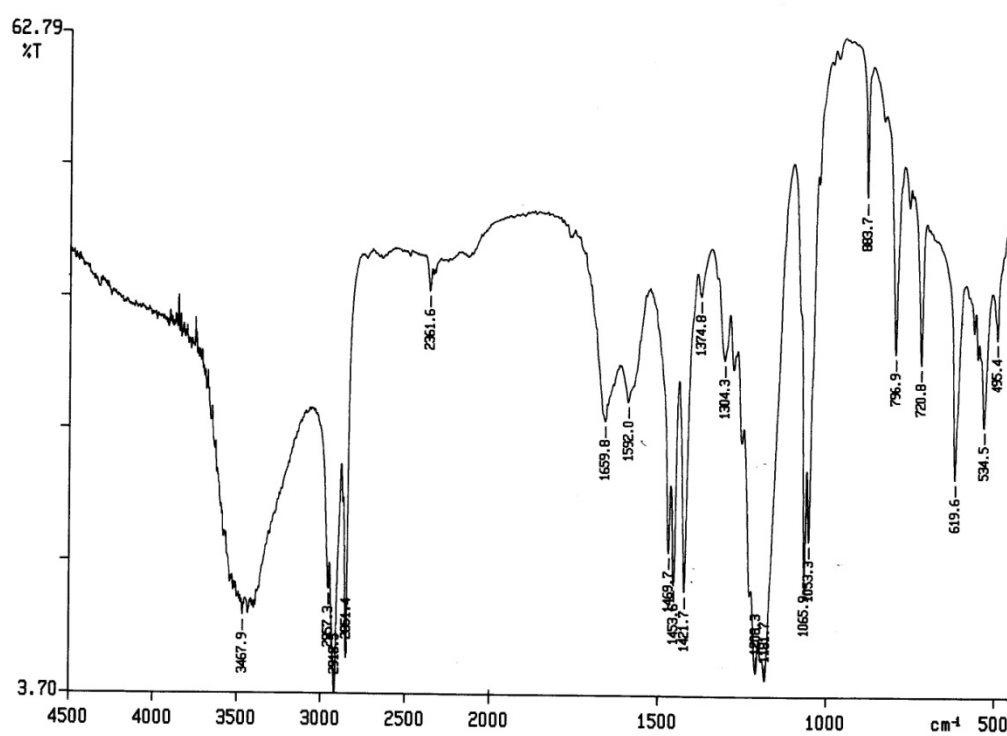


Figure 27-II: Spectre I.R du dodécane-1-sulfonamido acétate de sodium.

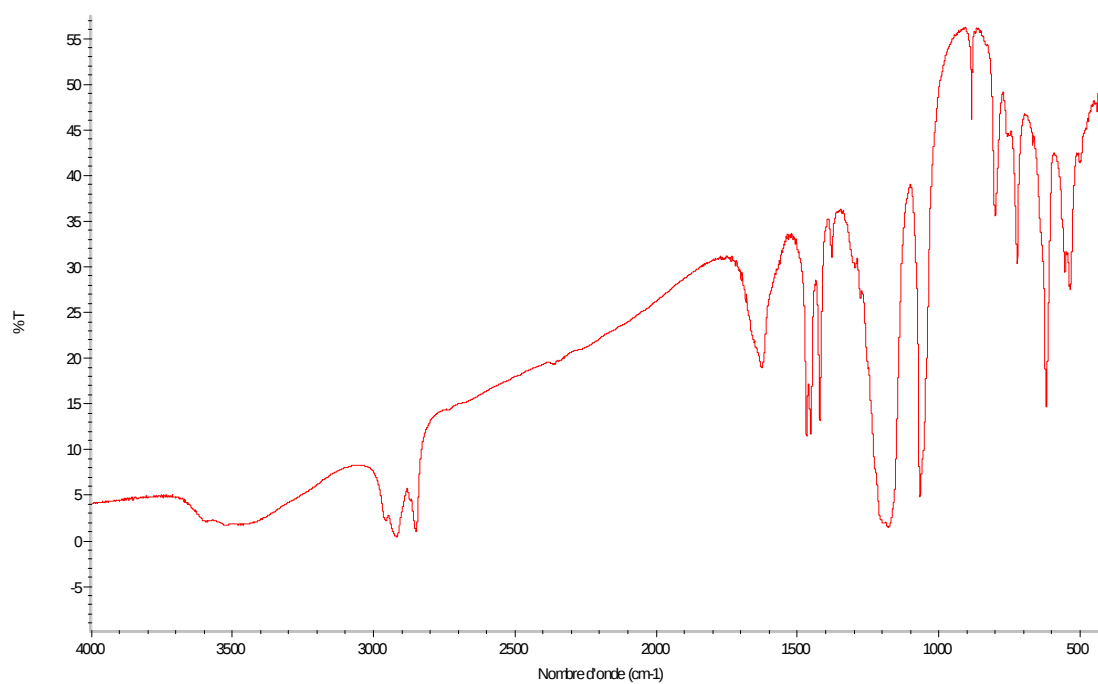


Figure 28-II: Spectre I.R du tétradécane-1-sulfonamido acétate de sodium.

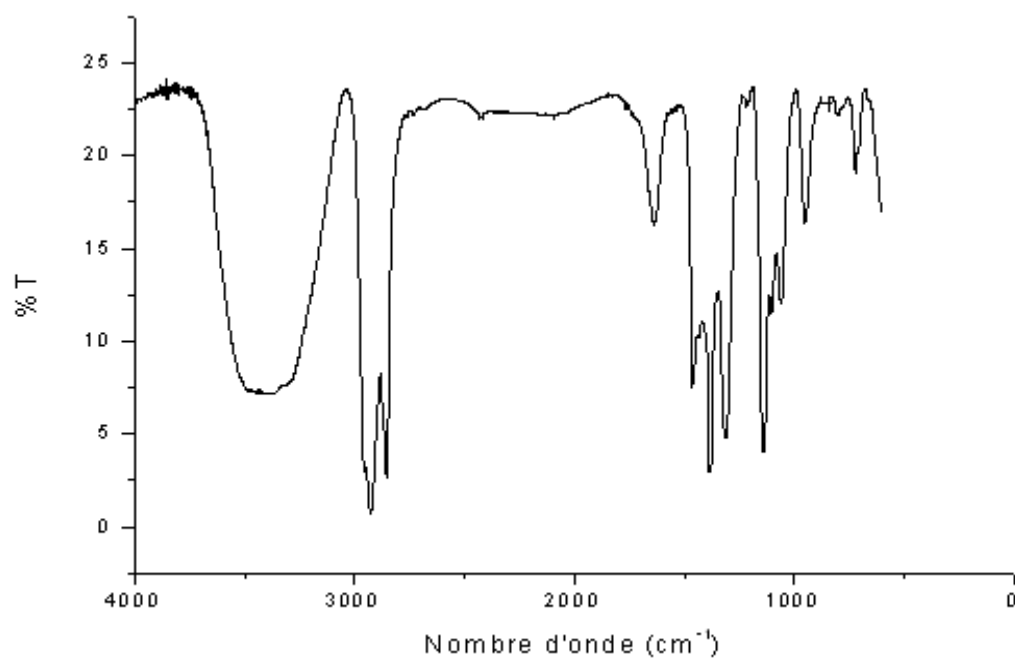


Figure 29-II: Spectre I.R du hexadécane-1-sulfonamido acétate de sodium.

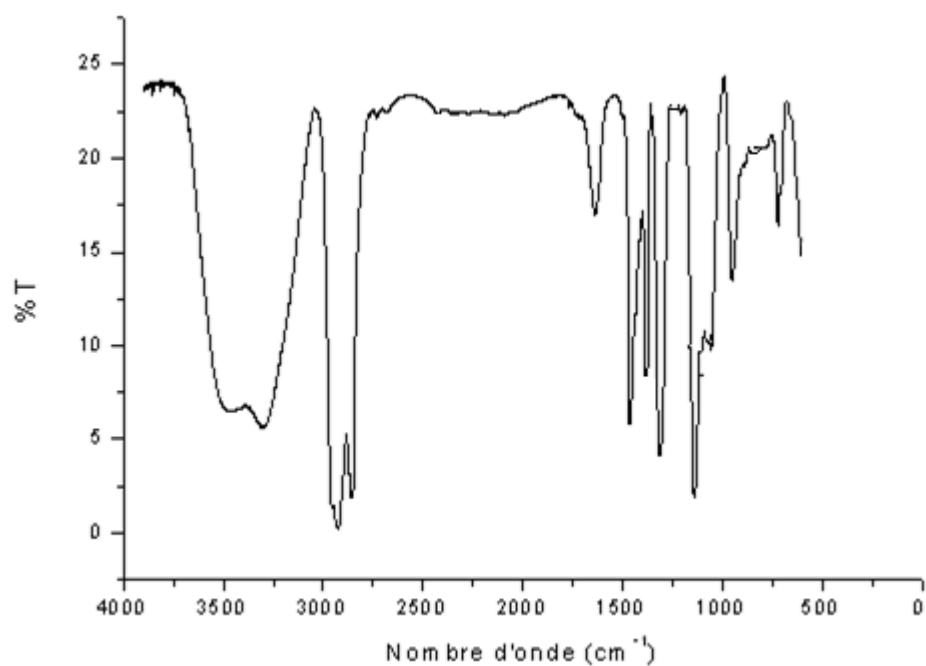


Figure 30-II: Spectre I.R du octadécane-1-sulfonamido acétate de sodium.

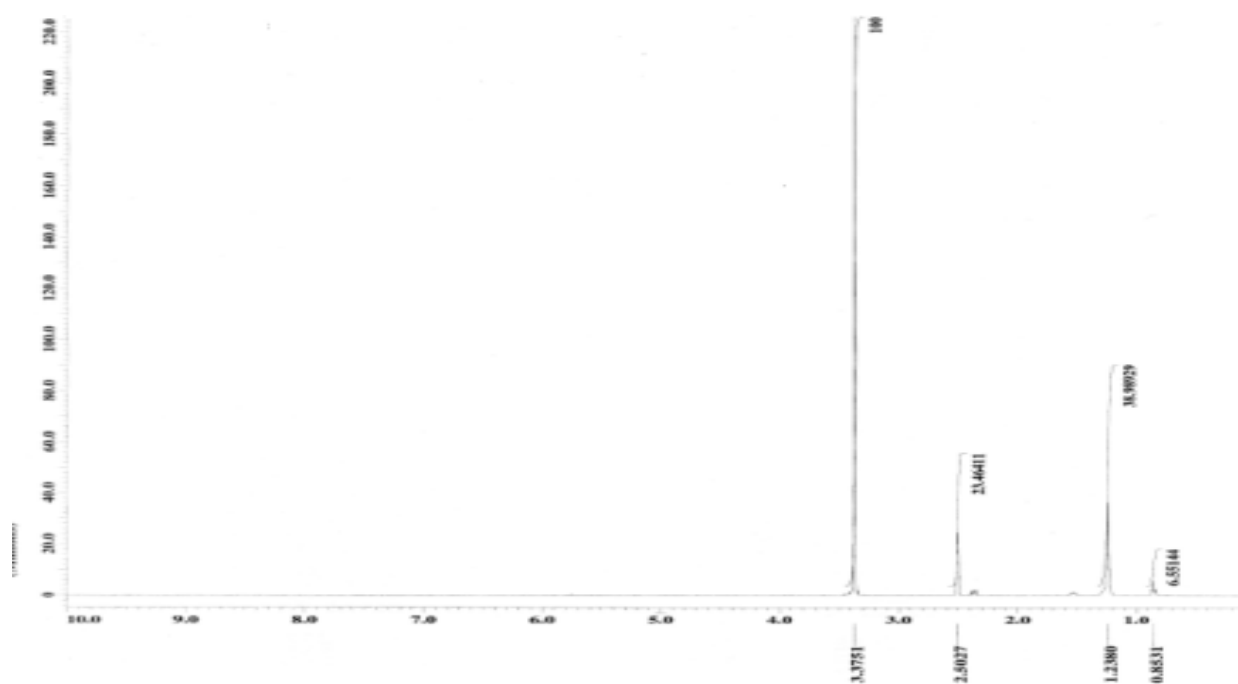


Figure 31a-II: Spectre R.M.N H^1 du sel d'acide dodécane-1-sulfonamido acétate de sodium

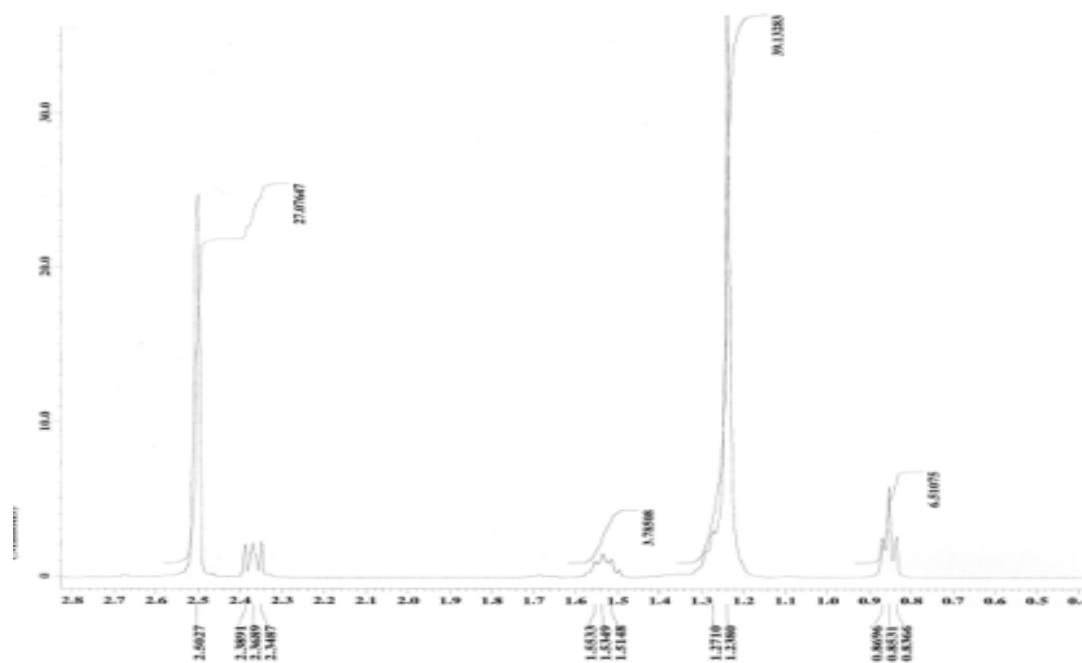


Figure 31b-II: Expansion du spectre R.M.N H^1 du sel d'acide dodécane-1-sulfonamido acétate de sodium

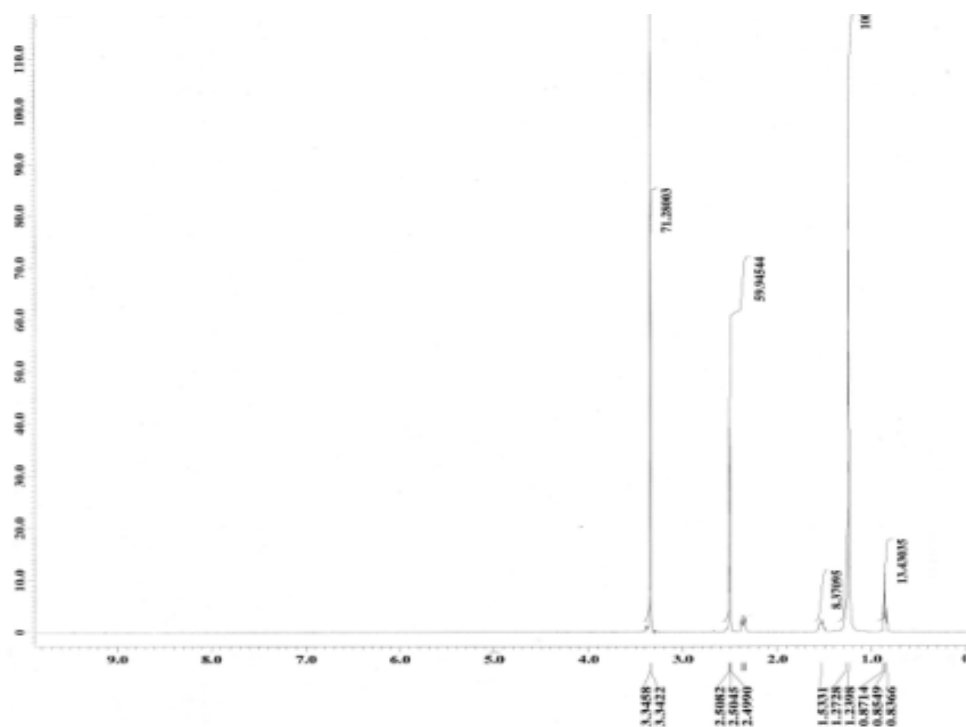


Figure 32-II: Spectre R.M.N H^1 du sel d'acide tétradécane-1-sulfonamido acétate de Sodium

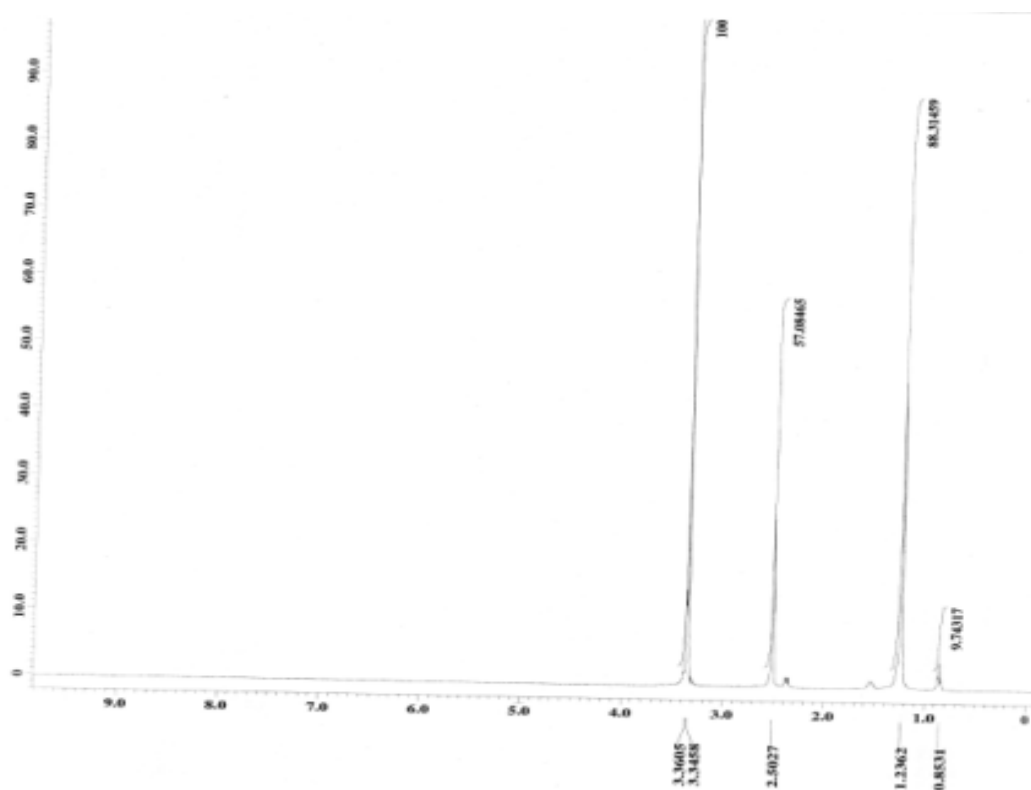


Figure 33a-II: Spectre R.M.N H^1 du sel d'acide hexadécane-1-sulfonamido acétate de sodium

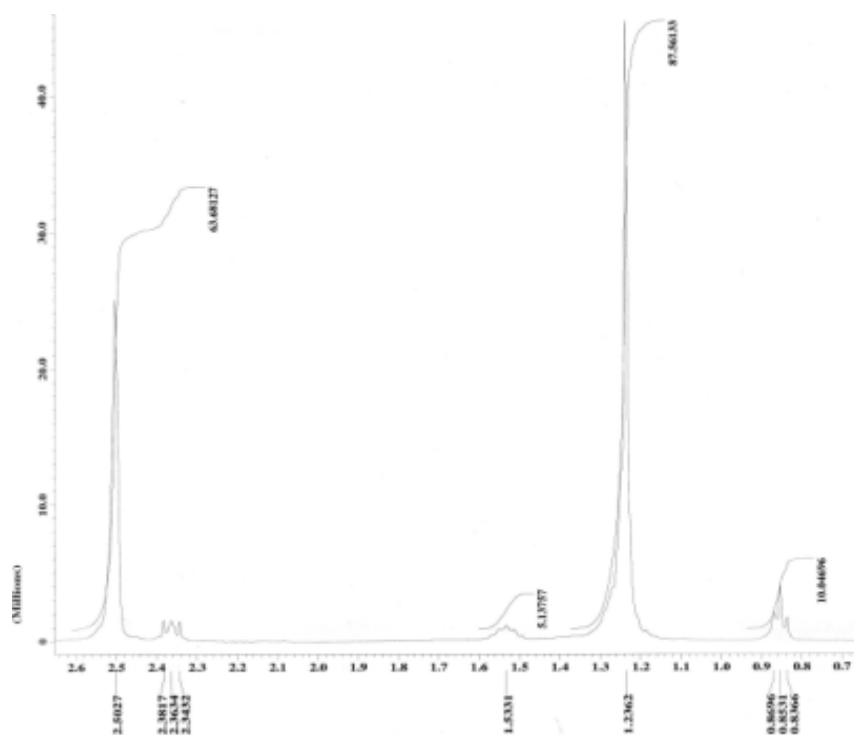


Figure 33b-II: Expansion du spectre R.M.N H^1 du sel d'acide hexadécane-1-sulfonamido acétate de sodium

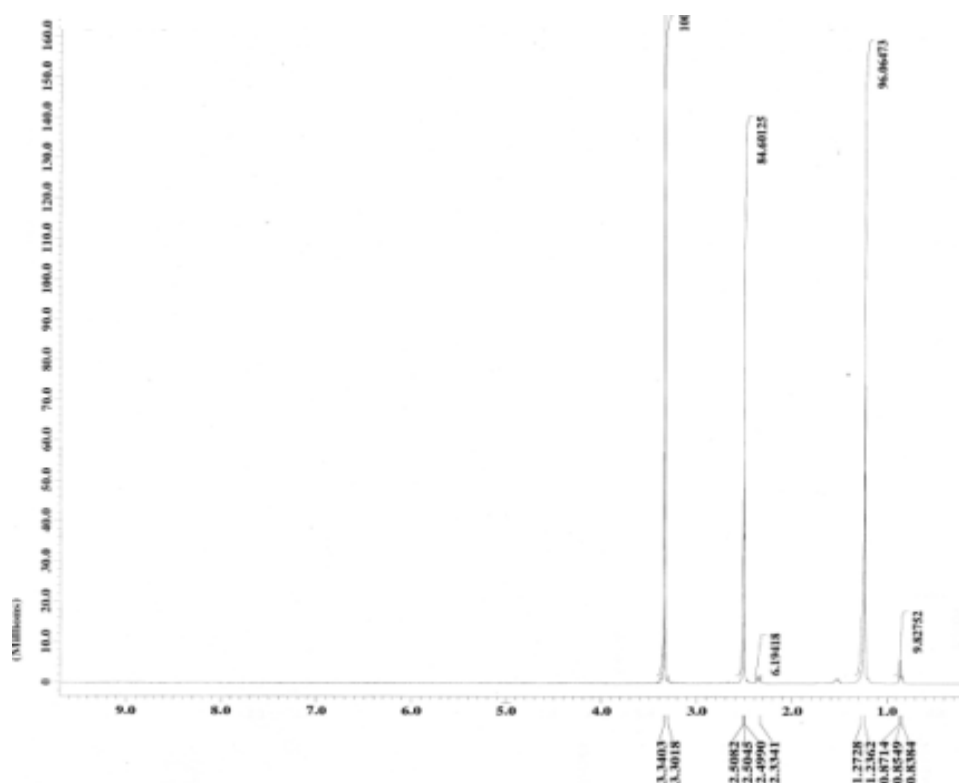


Figure 34a-II: Spectre R.M.N H^1 du sel d'acide octadécane-1-sulfonamido acétate de sodium

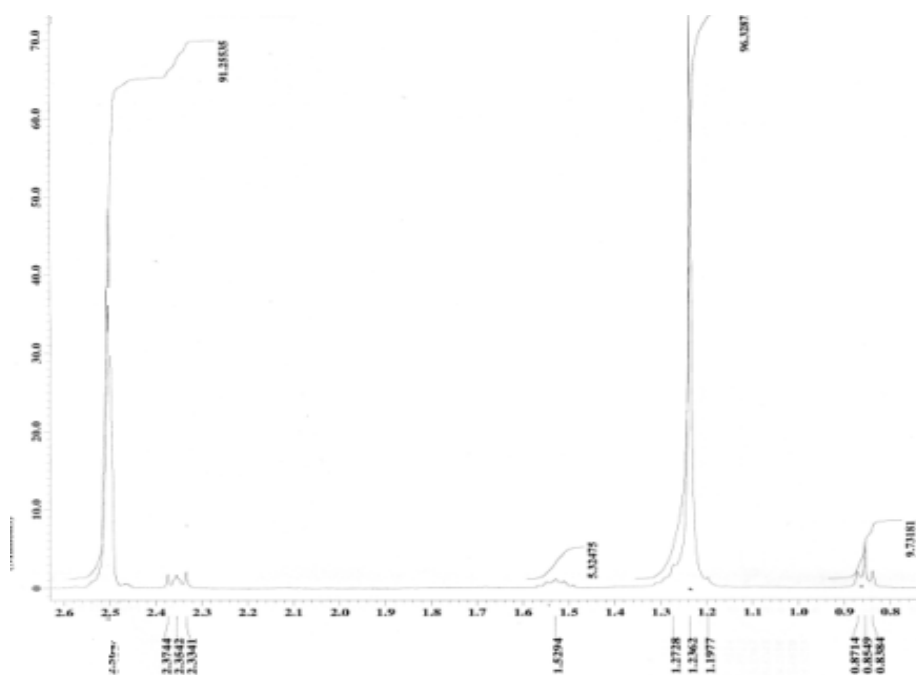


Figure 34b-II: Expansion du spectre R.M.N H^1 du sel d'acide octadécane-1-sulfonamido acétate de sodium

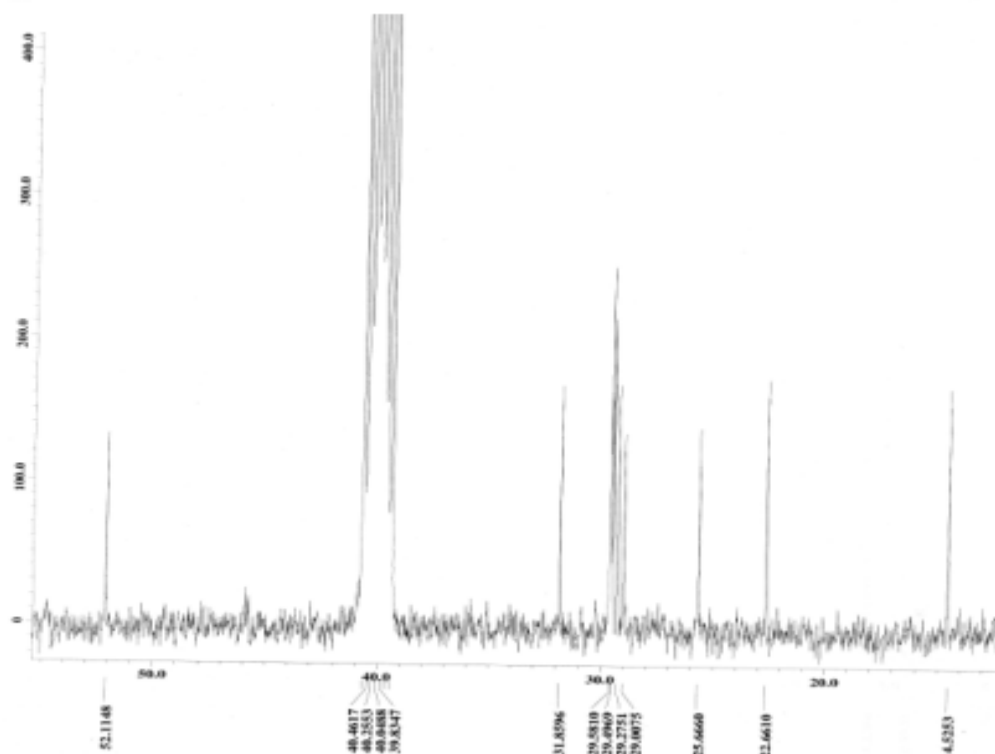


Figure 35-II: Spectre R.M.N ^{13}C du sel d'acide dodécane-1-sulfonamido acétate de sodium.

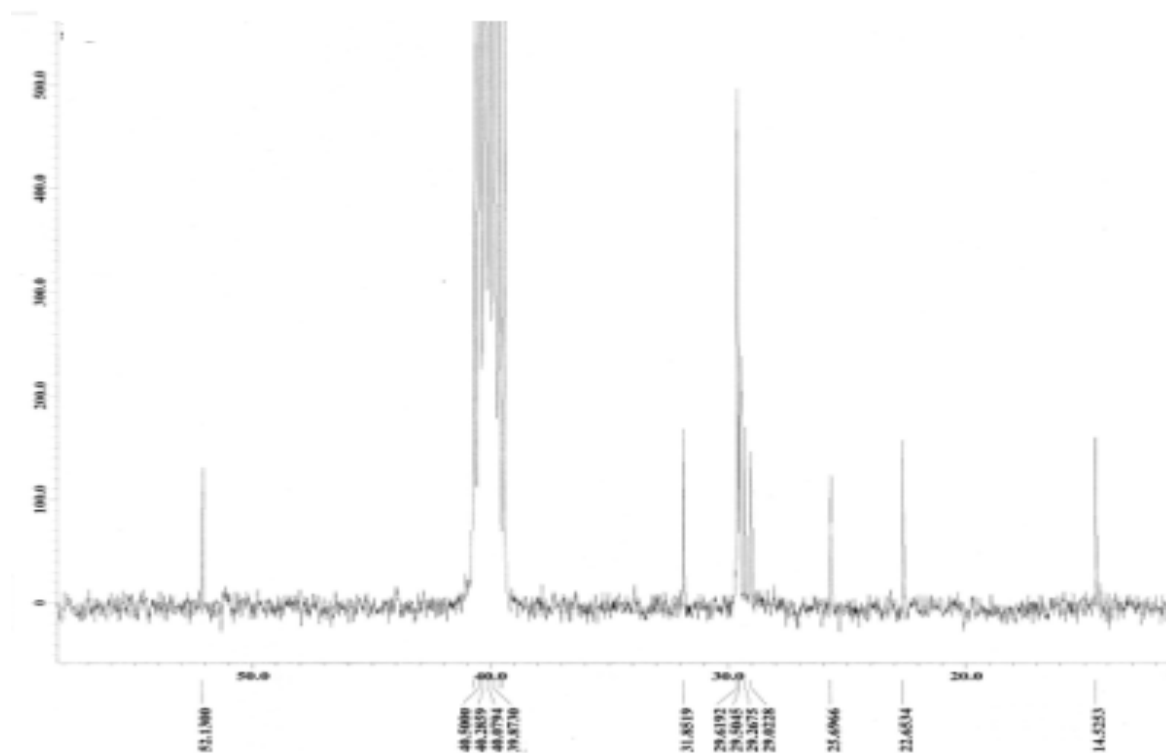


Figure36-II: Spectre R.M.N ^{13}C du sel d'acide tétradécane-1-sulfonamido acétate de sodium.

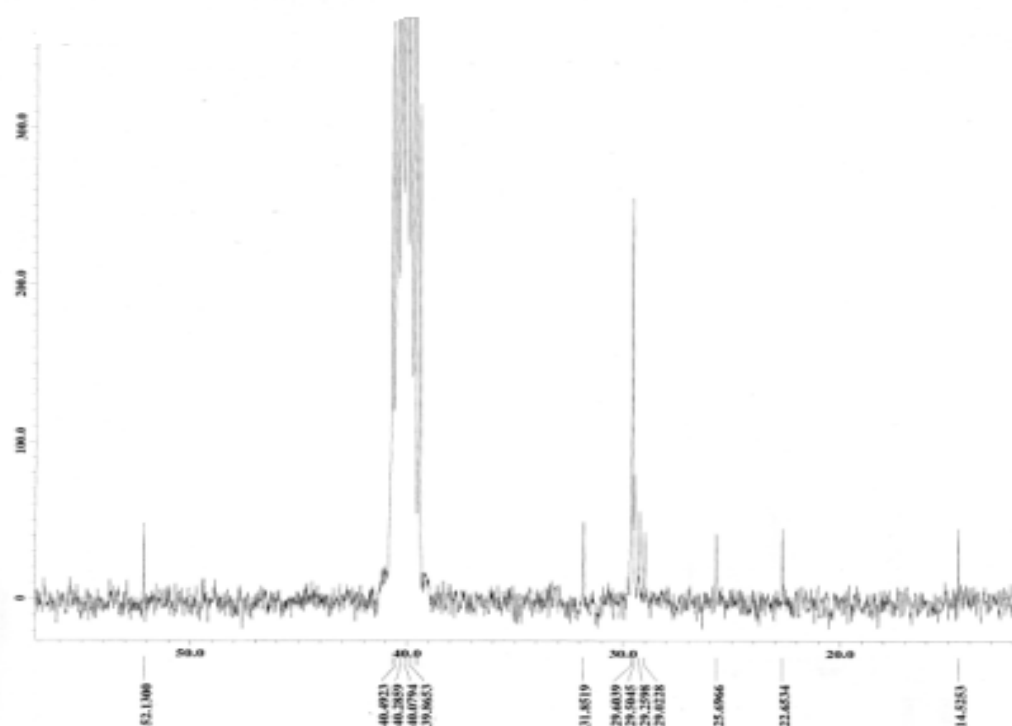


Figure 37-II: Spectre R.M.N ^{13}C du sel d'acide hexadécane-1-sulfonamido acétate de sodium.

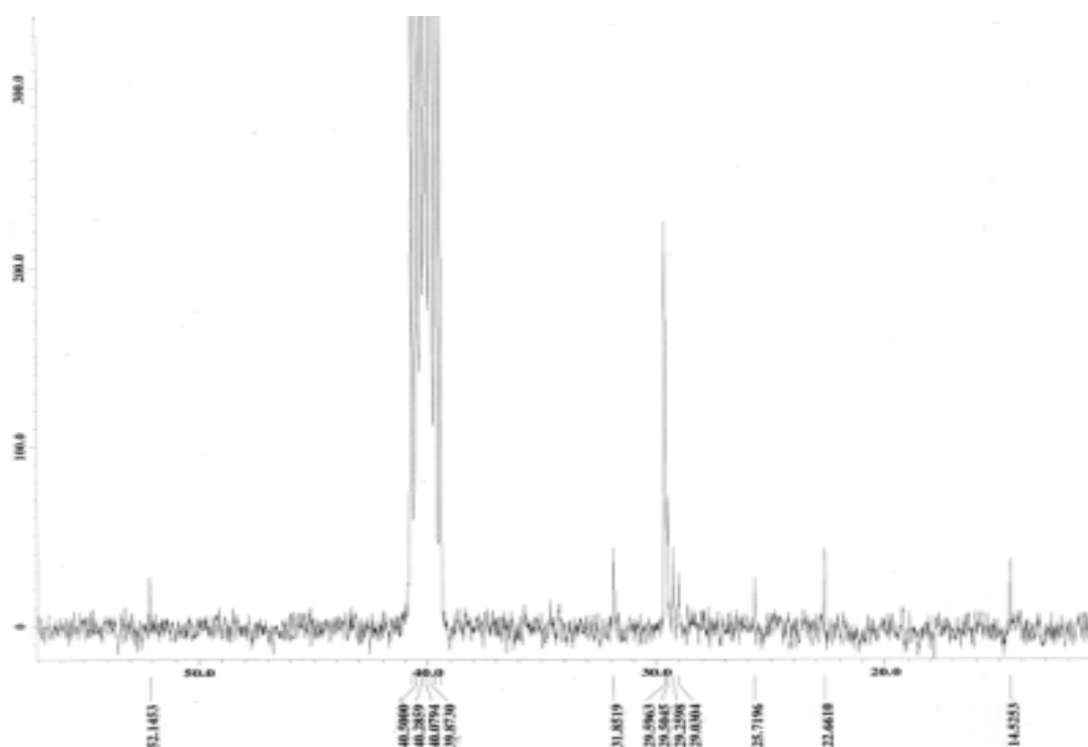


Figure 38-II: Spectre R.M.N ^{13}C du sel d'acide octadécane-1-sulfonamido acétate de sodium.

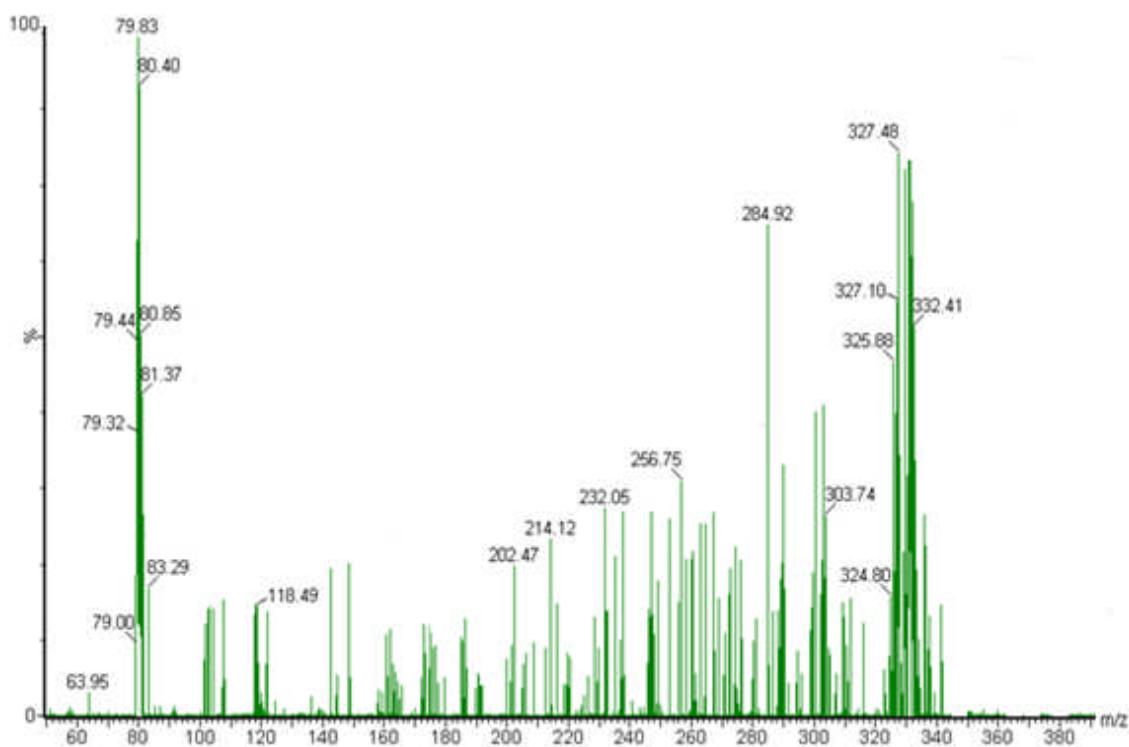


Figure 39-II : LC-MS/ES du sel d'acide dodécane-1-sulfonamido acétate de sodium.

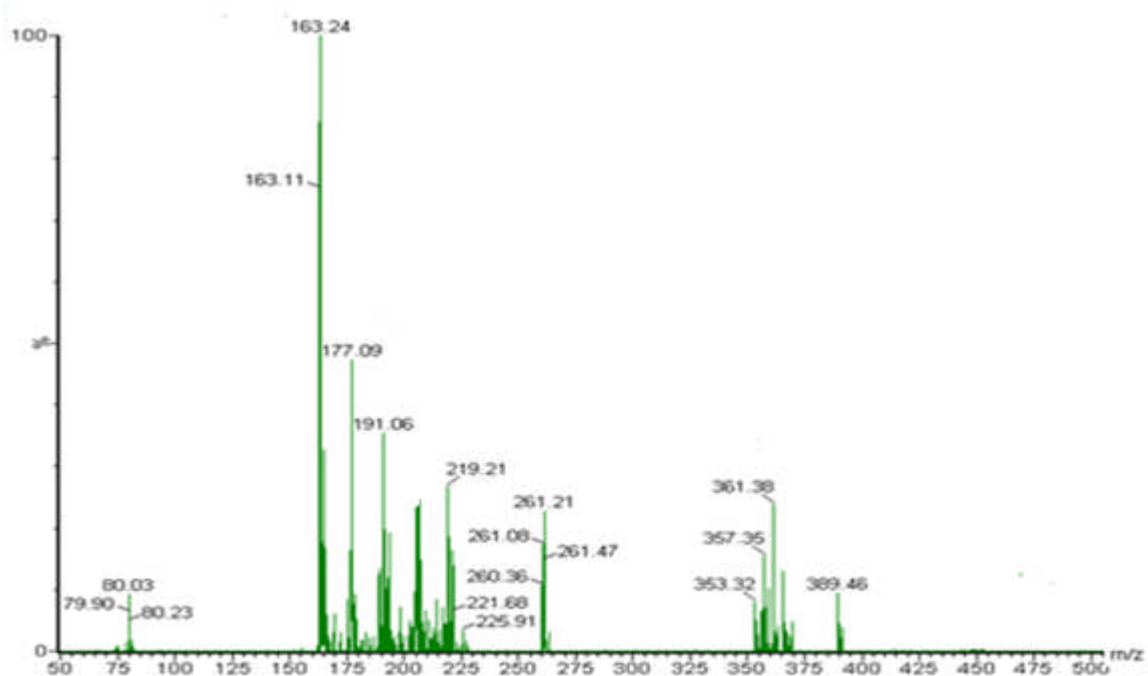


Figure 40-II : LC-MS/ES du sel d'acide tétradécane-1-sulfonamido acétate de sodium.

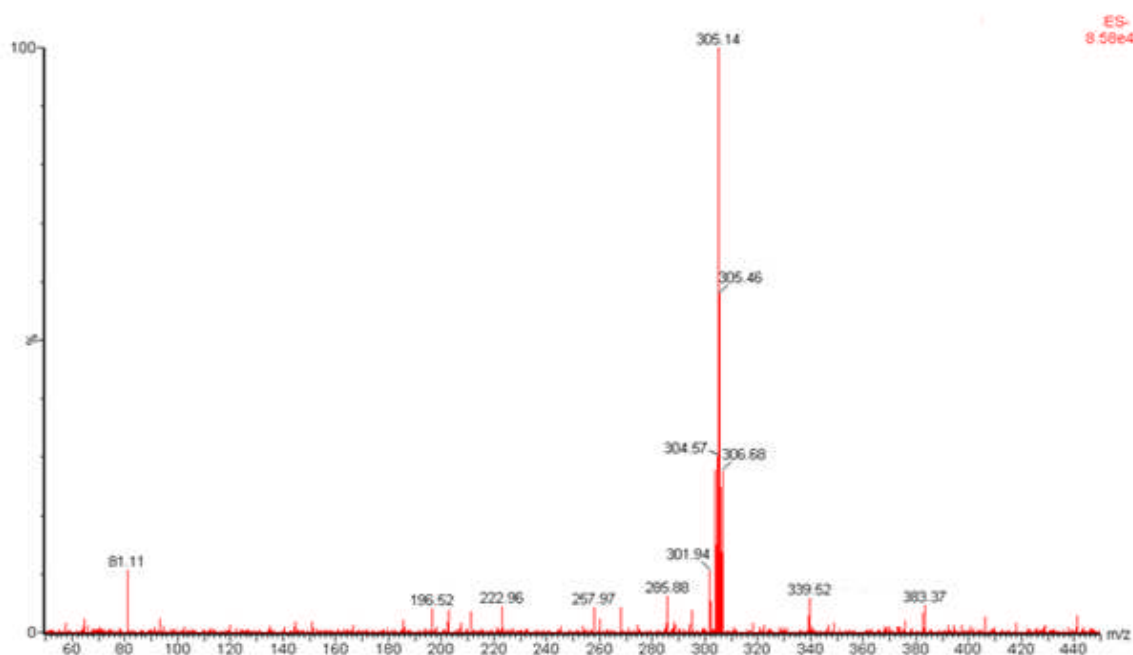


Figure 41-II : LC-MS/ES du sel d'acide hexadécane-1-sulfonamido acétate de sodium.

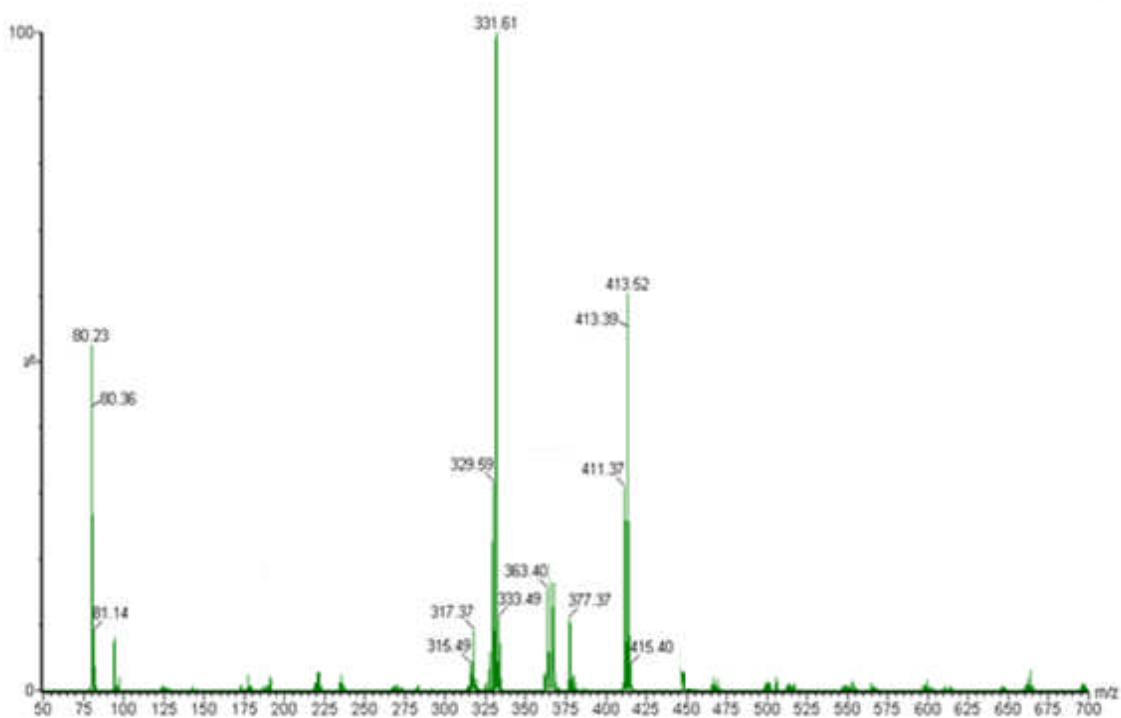


Figure 42-II: LC-MS/ES du sel d'acide d'octadécane-1-sulfonamido acétate de sodium.

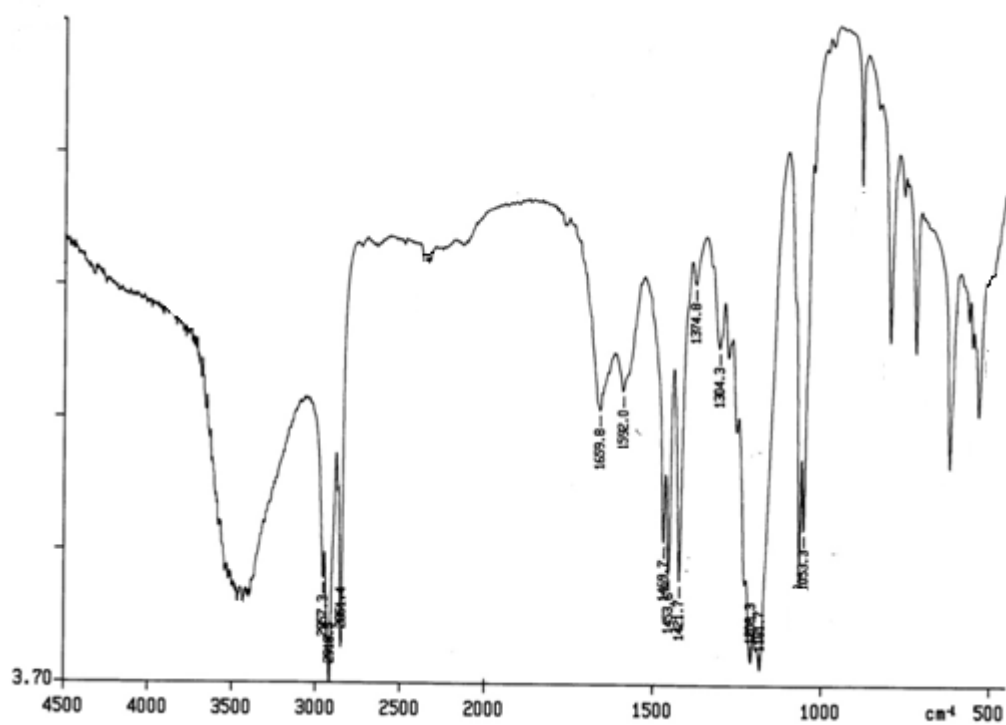


Figure 43-II: Spectre I.R des dodécanesulfonamido acétates de sodium secondaires

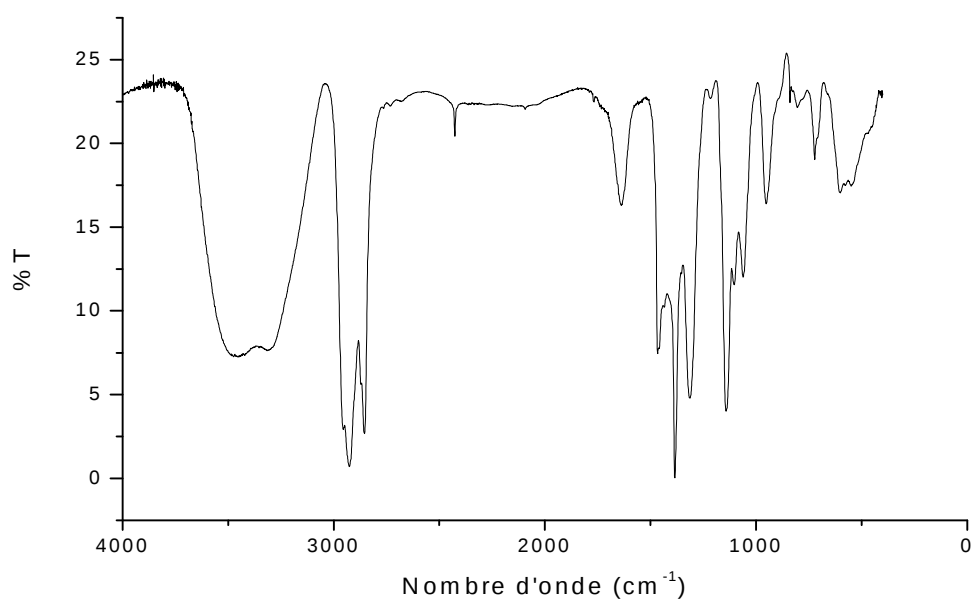


Figure 44-II: spectre IR des sels d'acides tétradécanesulfonamido acétates de sodium secondaires

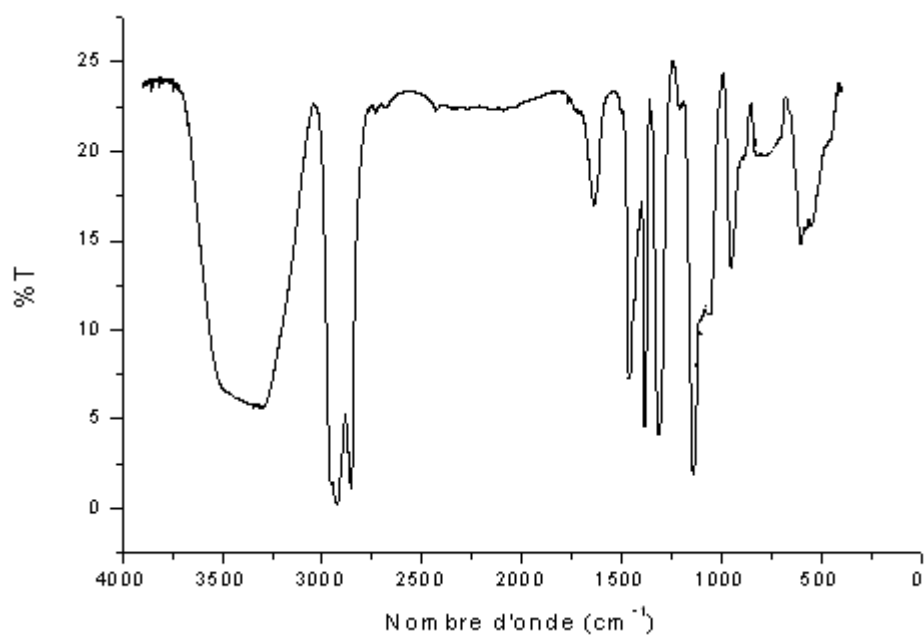


Figure 45-II: Spectre I.R des sels d'acides héxadécanesulfonamido acétates de sodium secondaires

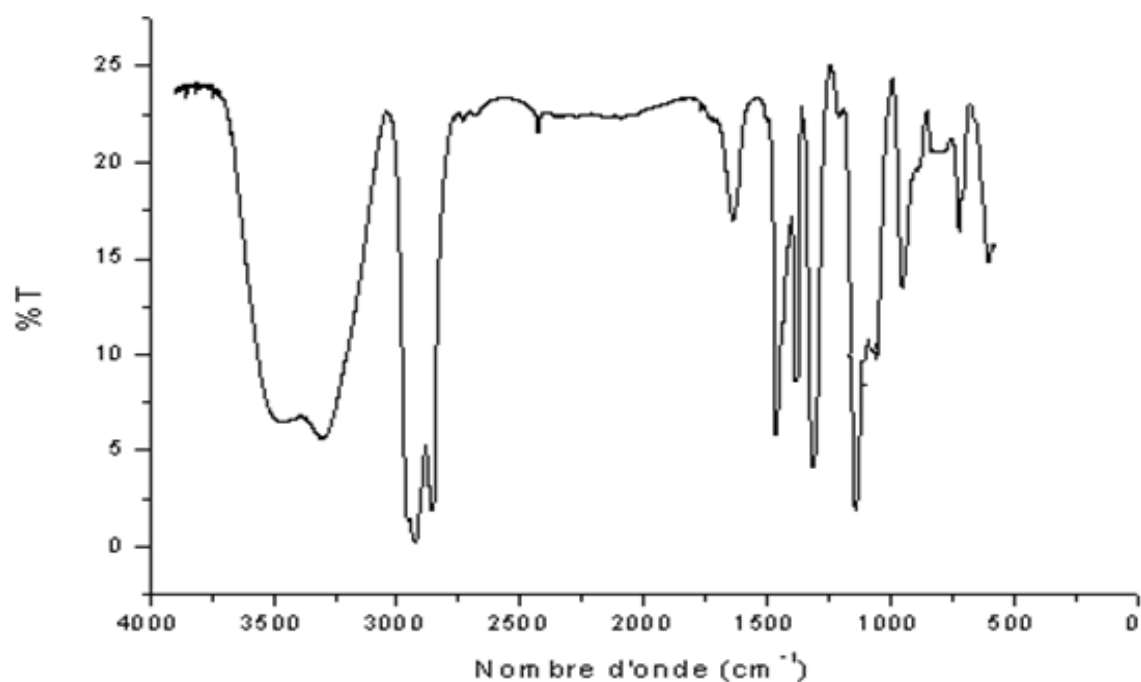


Figure 46-II: Spectre I.R des sels d'acides octadécanesulfonamido acétates de sodium secondaires

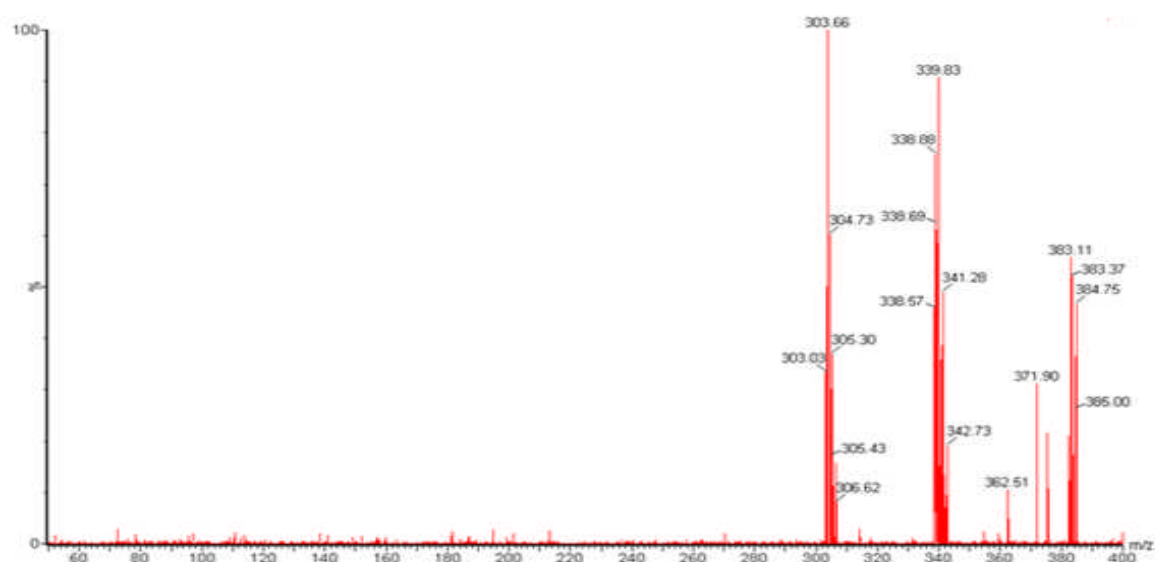


Figure 47-II: LC-MS/ES des sels d'acides hexadécanesulfonamido acétates de sodium secondaires

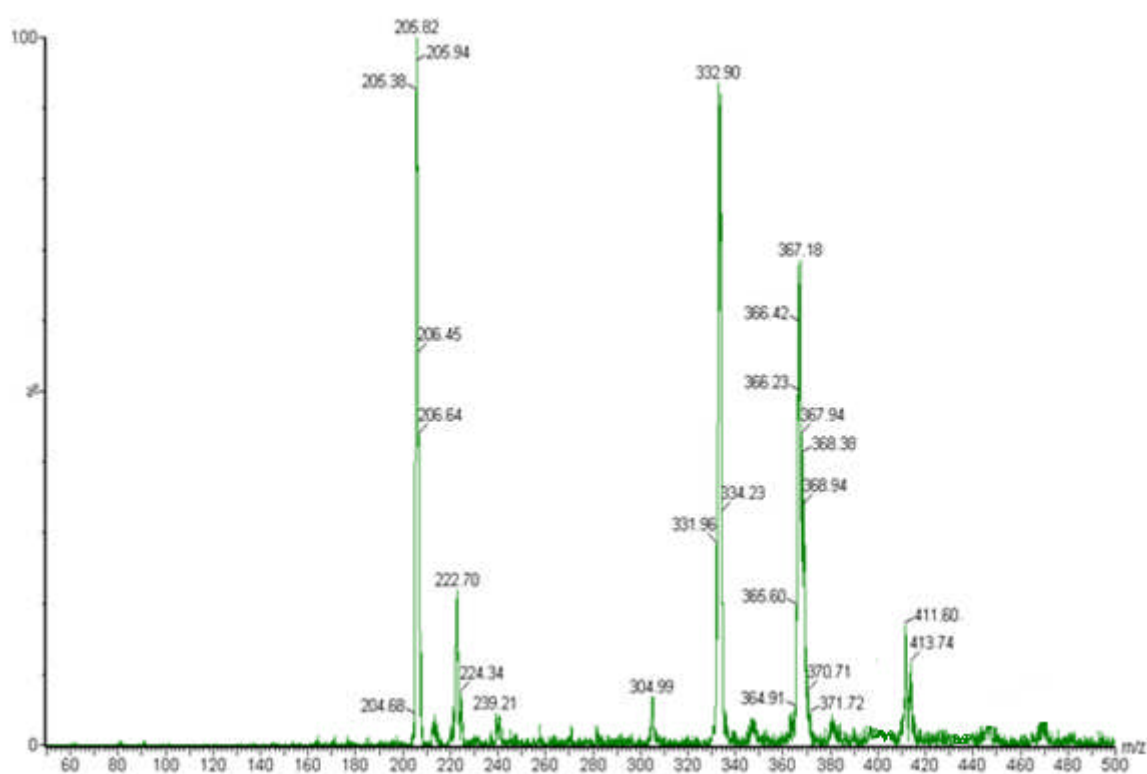


Figure 48-II : LC-MS/ES des sels d'acides octadécanesulfonamido acétates de sodium secondaires.

Annexe II

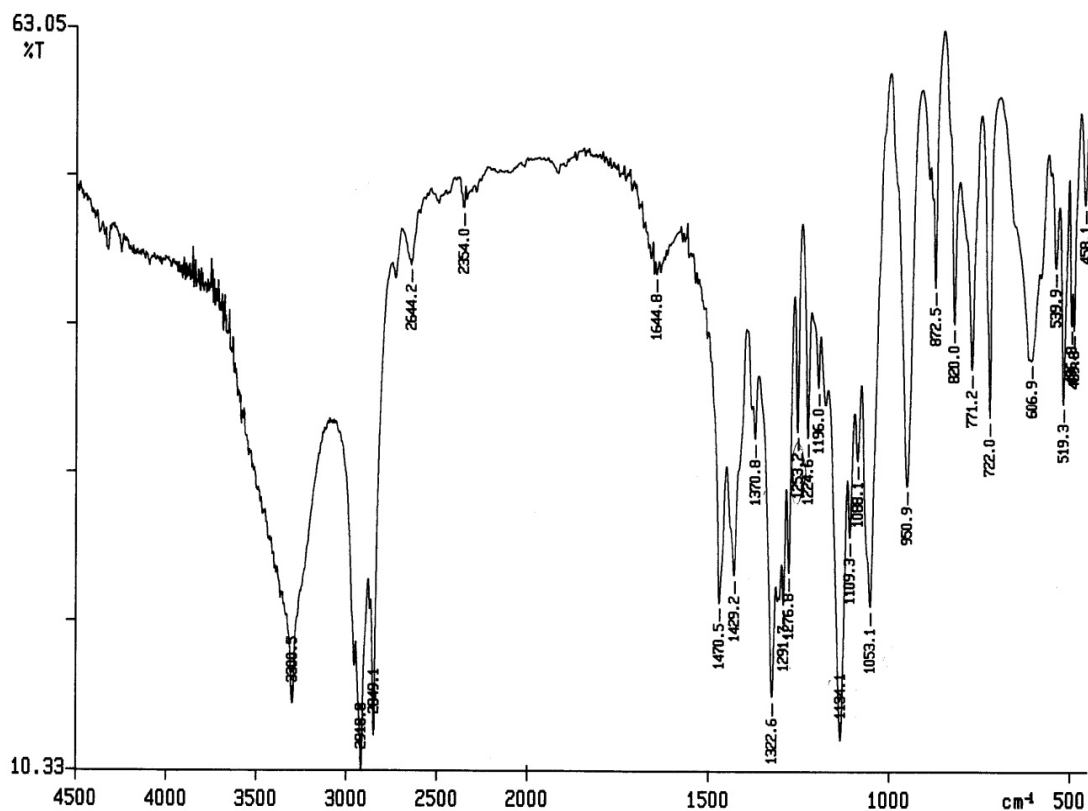


Figure 1-IV: Spectre I.R des N-dodécyl dodécanesulfonamido éthanol secondaires

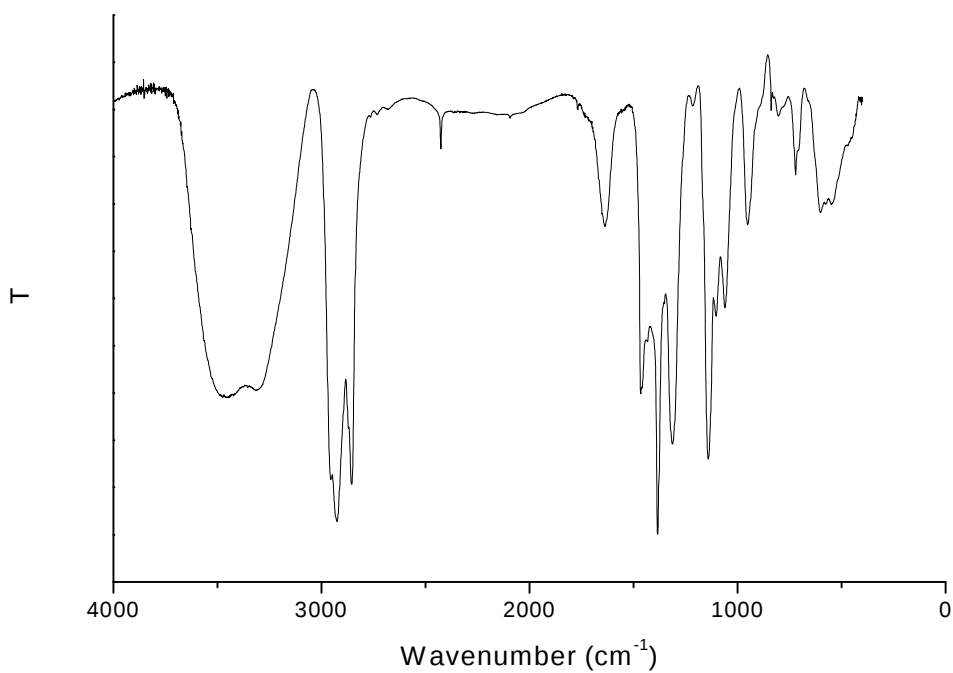


Figure 2-IV: Spectre I.R des N-tétradécyl tétradécanesulfonamido éthanol secondaires

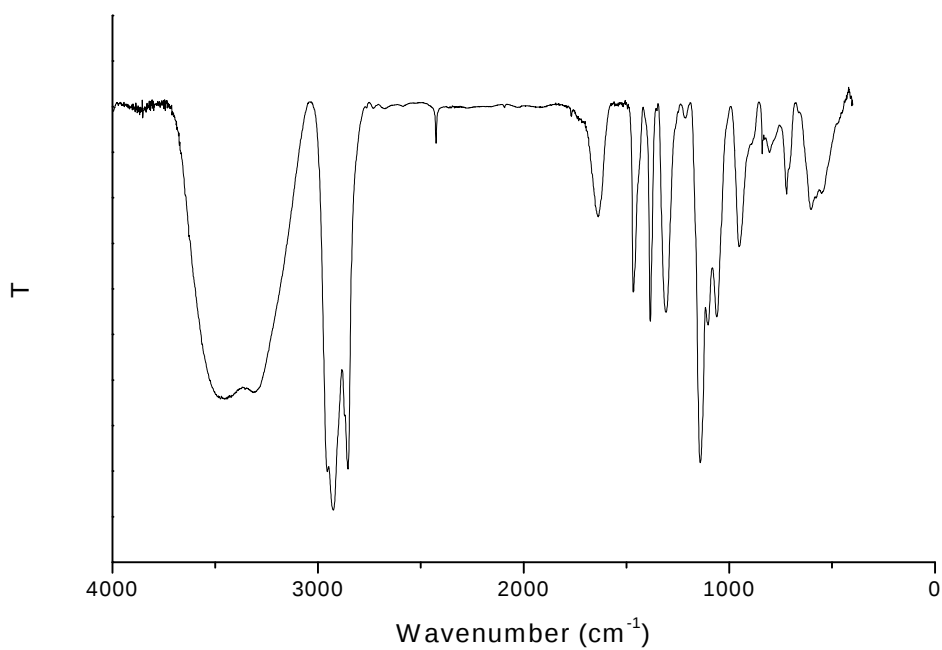


Figure 3-IV: Spectre I.R des N-héxadécyl héxadécanesulfonamido éthanol secondaires

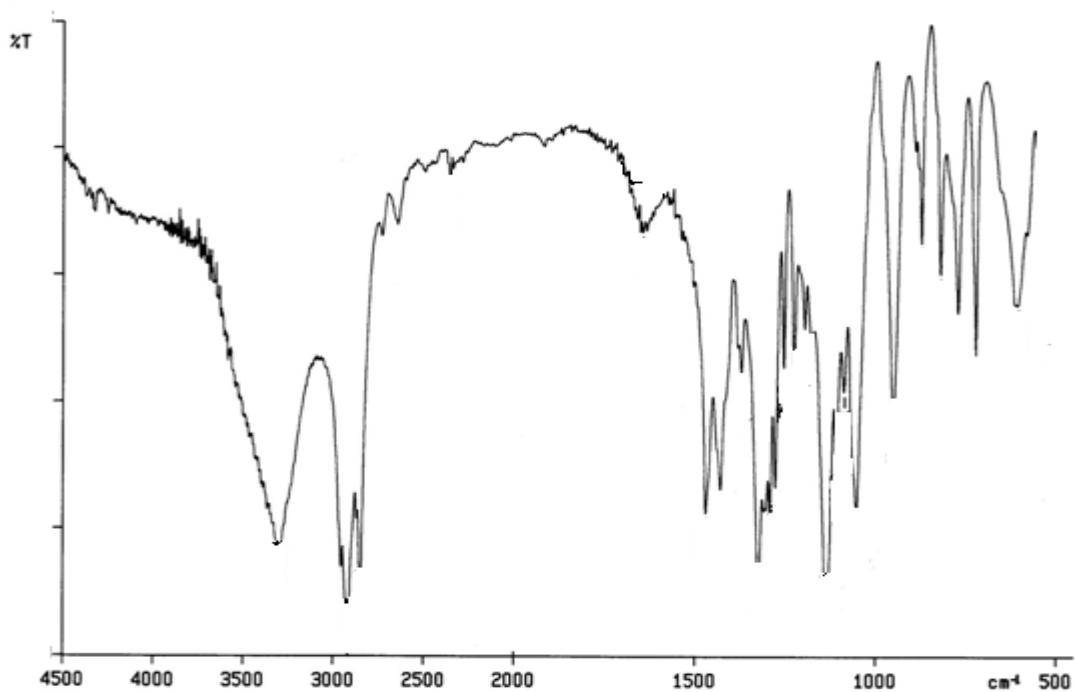


Figure 4-IV: Spectre I.R des N-octadécyl héxadécanesulfonamido éthanol secondaires

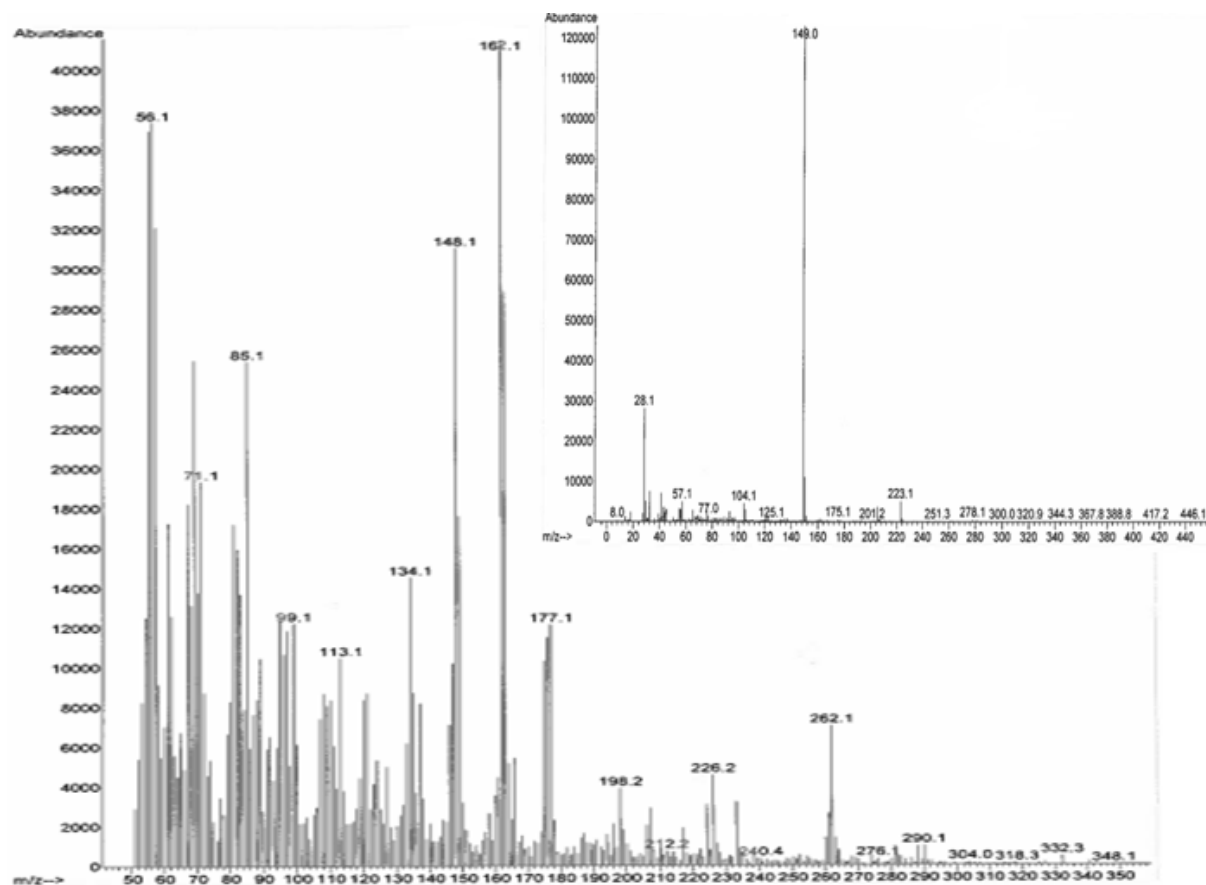


Figure 5a-IV- Spectre de masse (IE) du N-dodécyl dodécane-1-sulfonamido éthanol.

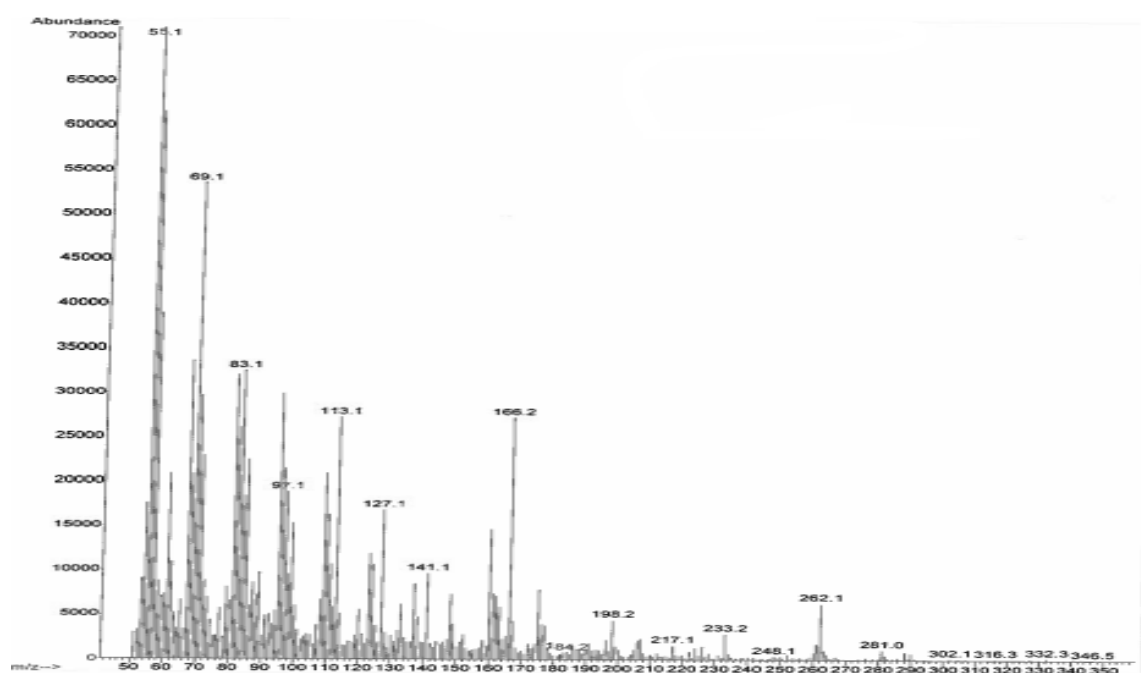


Figure 5b-IV- Spectre de masse (IE) du N-dodécyl dodécane-2-sulfonamido éthanol.

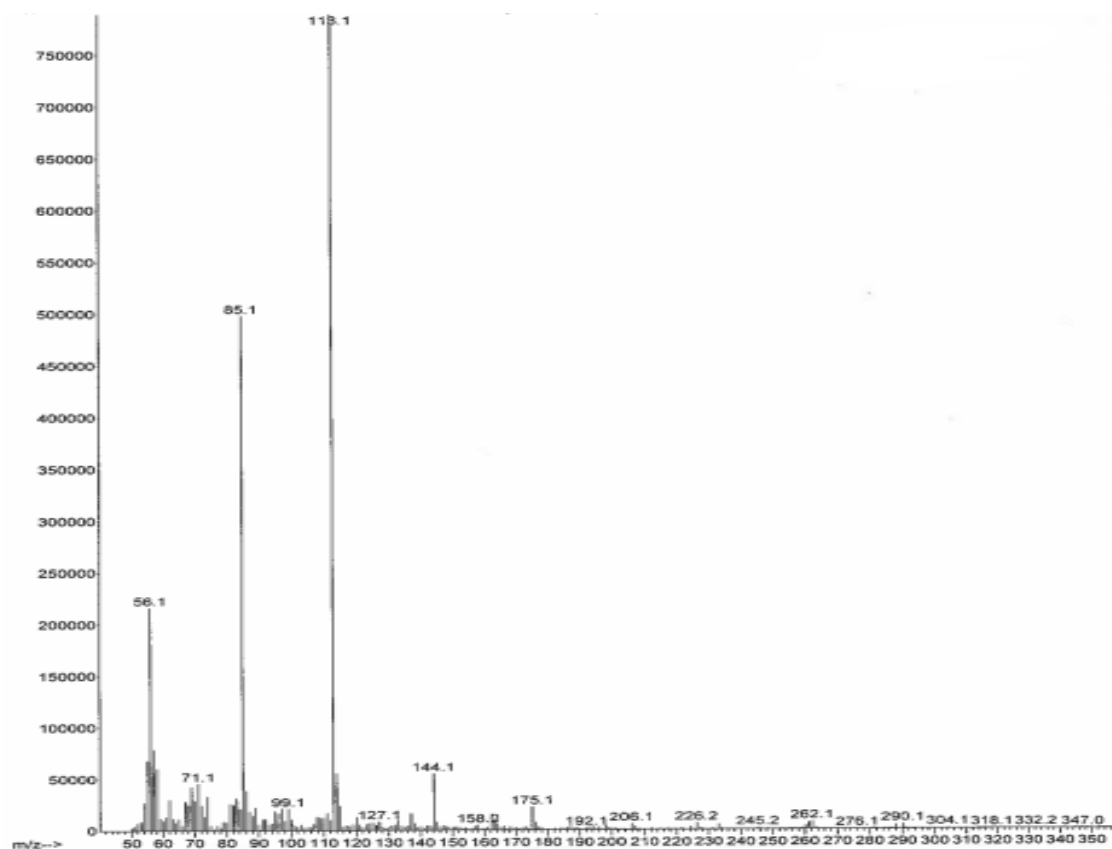


Figure 6a-IV- Spectre de masse (IE) du N-dodécyl dodécane-3-sulfonamido éthanol.

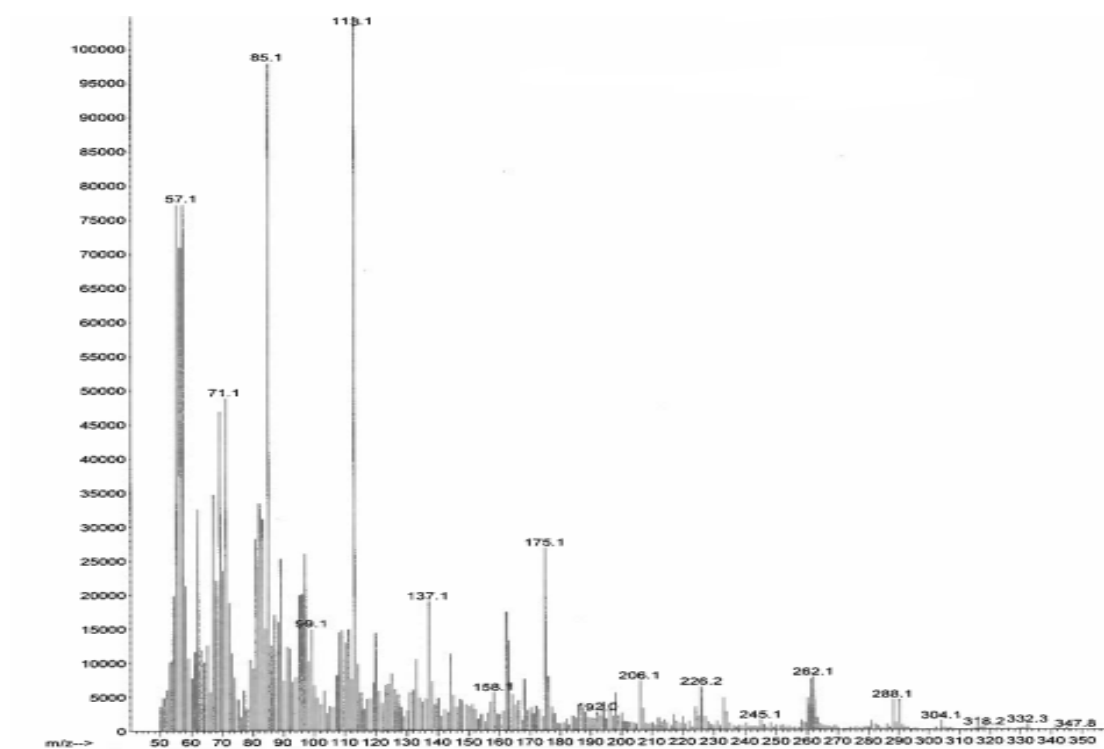


Figure 6b-IV- Spectre de masse (IE) du N-dodécyl dodécane-4-sulfonamido éthanol.

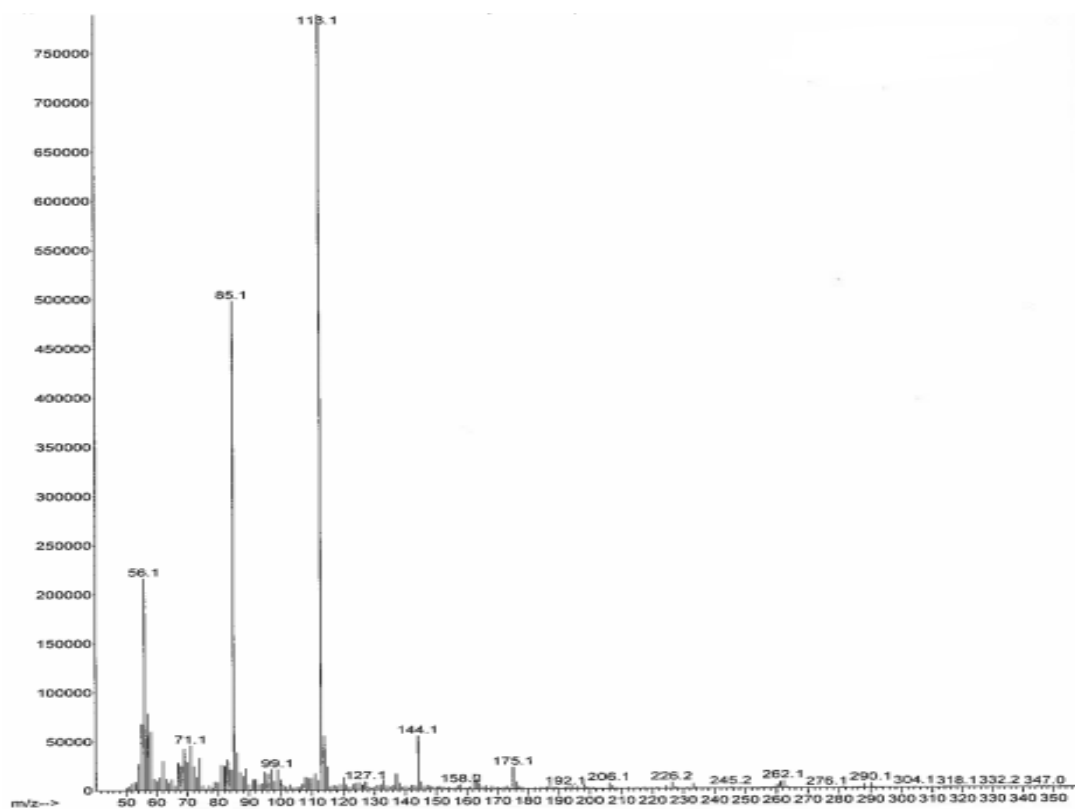


Figure 7a-IV- Spectre de masse (IE) du N-dodécyl dodécane-5-sulfonamido éthanol.

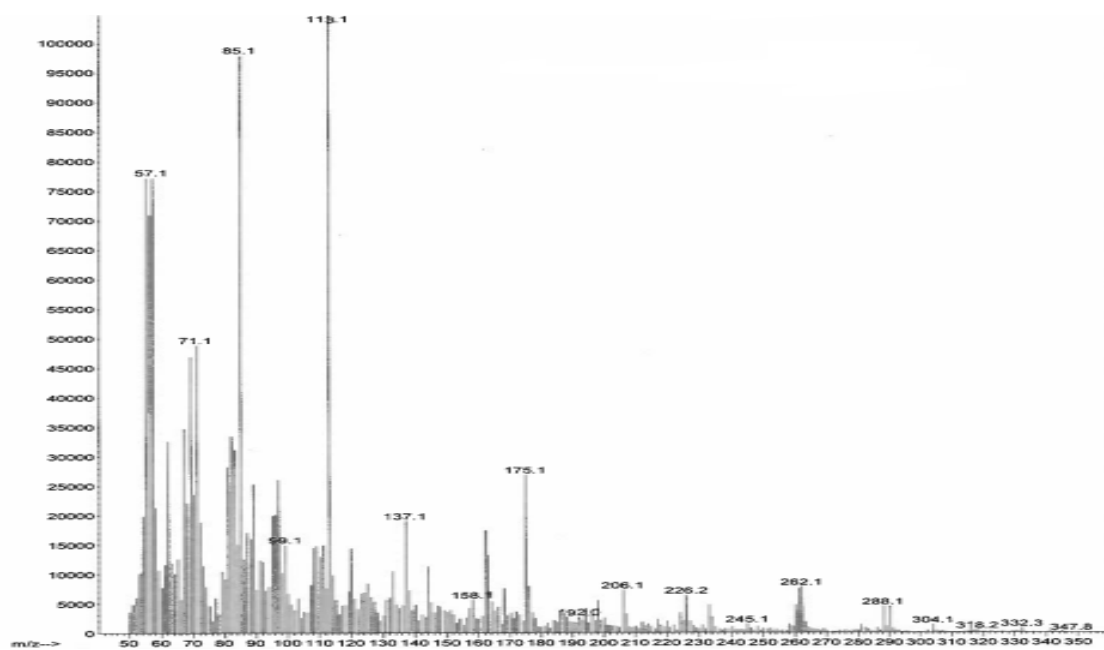


Figure 7b-IV- Spectre de masse (IE) du N-dodécyl dodécane-6-sulfonamido éthanol.

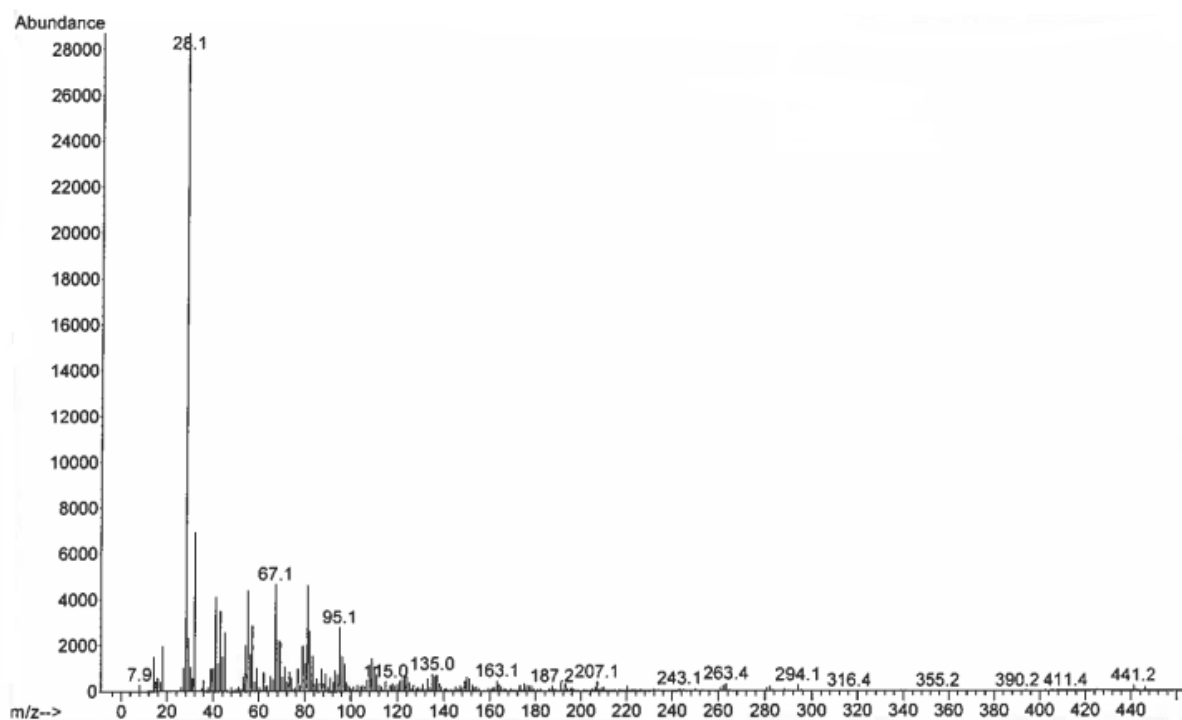


Figure 8a-IV- Spectre de masse (IE) du N-tétradécyl tétradécane-1-sulfonamido éthanol

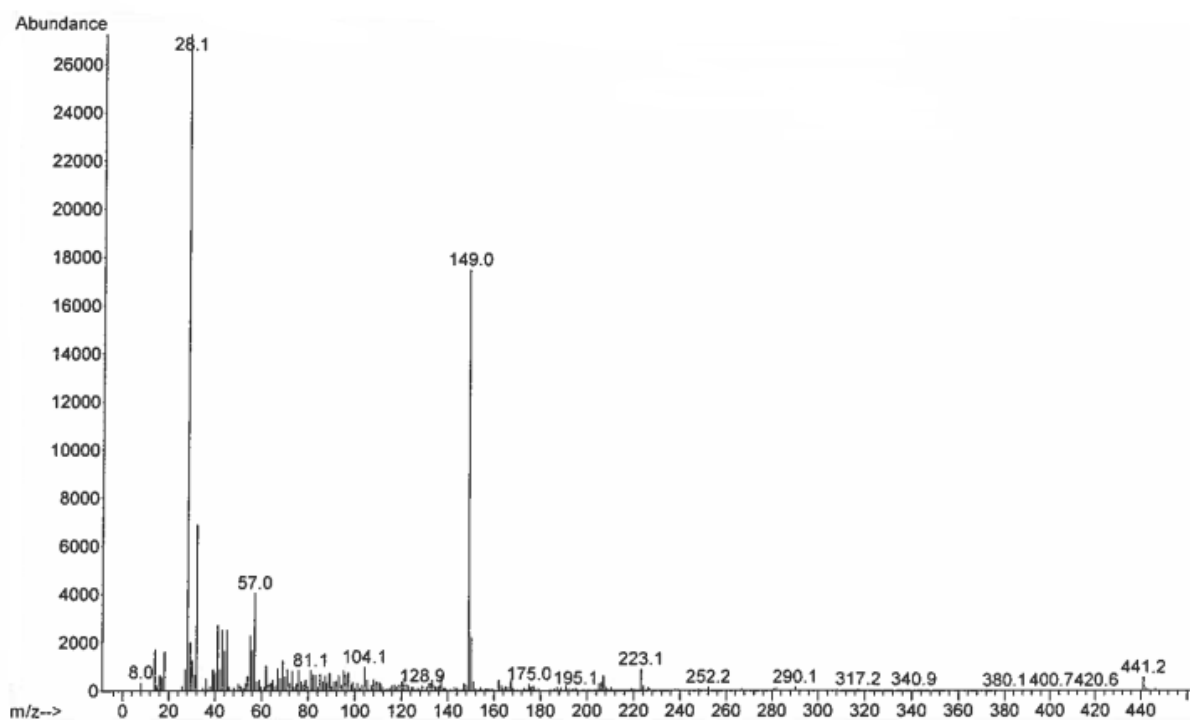


Figure 8b-IV- Spectre de masse (IE) du N-tétradécyl tétradécane-2-sulfonamido éthanol

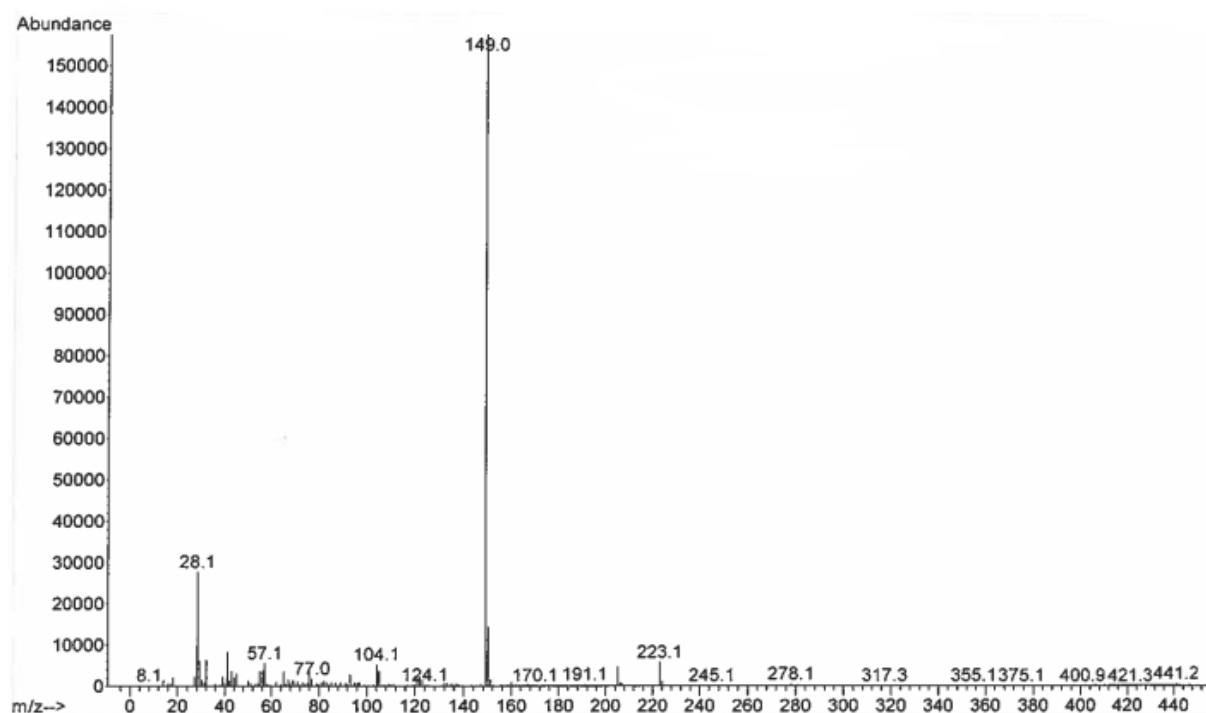


Figure 9a-IV- Spectre de masse (IE) du N-tétradécyl tétradécane-3-sulfonamido éthanol

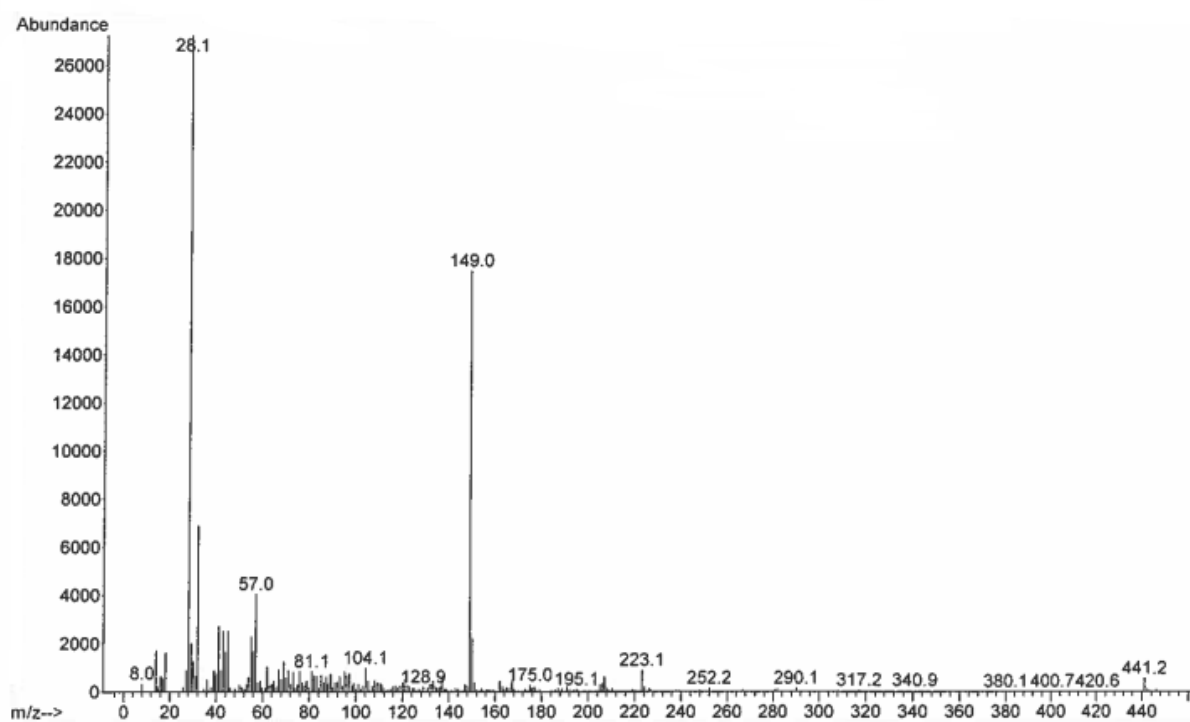


Figure 9b-IV- Spectre de masse (IE) du N-tétradécyl tétradécane-4-sulfonamido éthanol

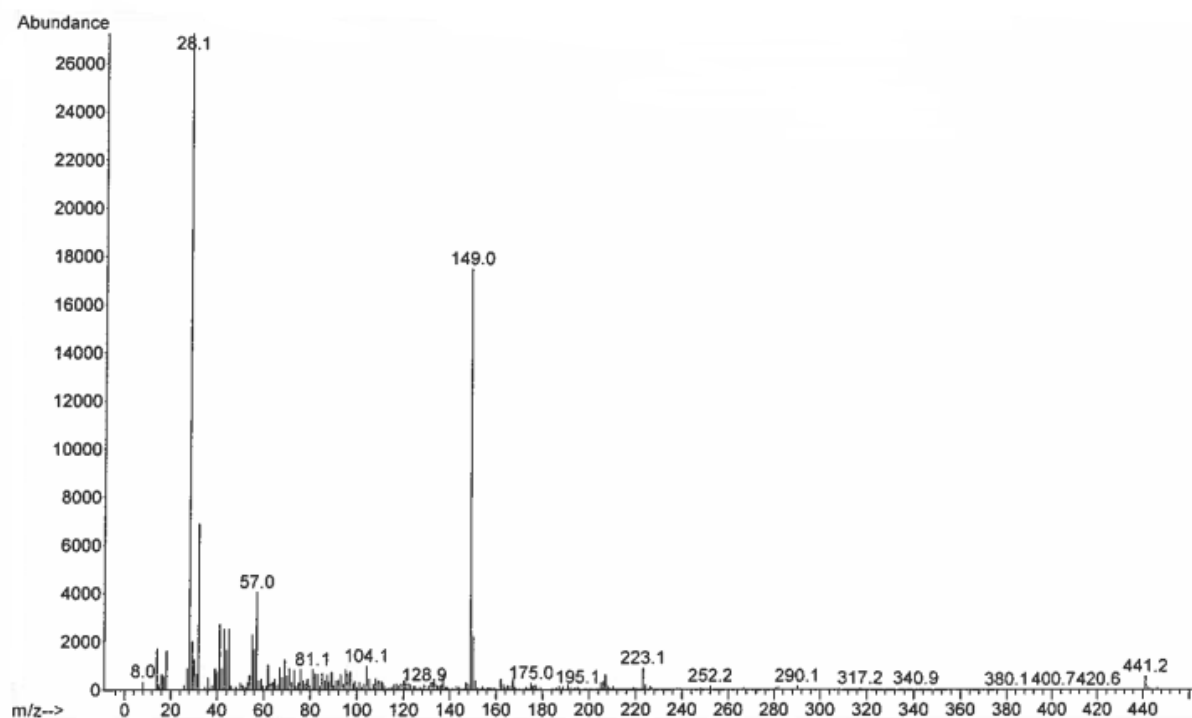


Figure 10a-IV- Spectre de masse (IE) du N-tétradécyl tétradécane-5-sulfonamido éthanol.

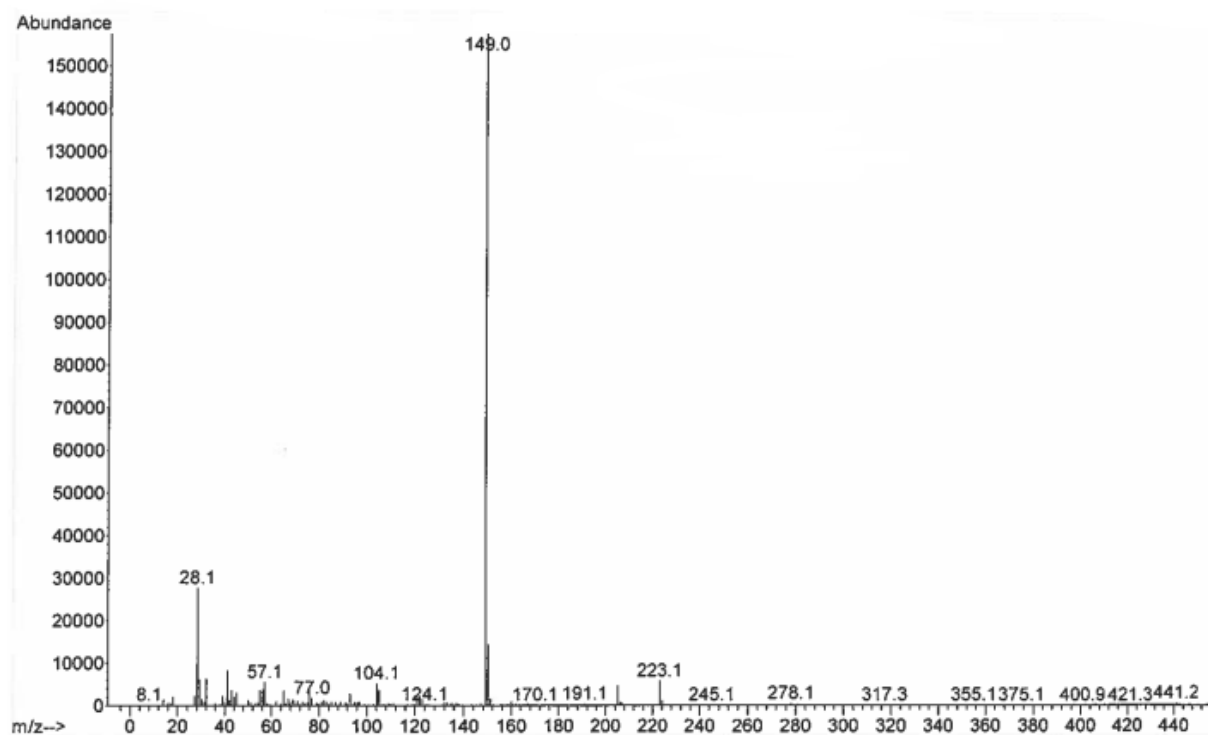


Figure 10b-IV- Spectre de masse (IE) du N-tétradécyl tétradécane-6-sulfonamido éthanol

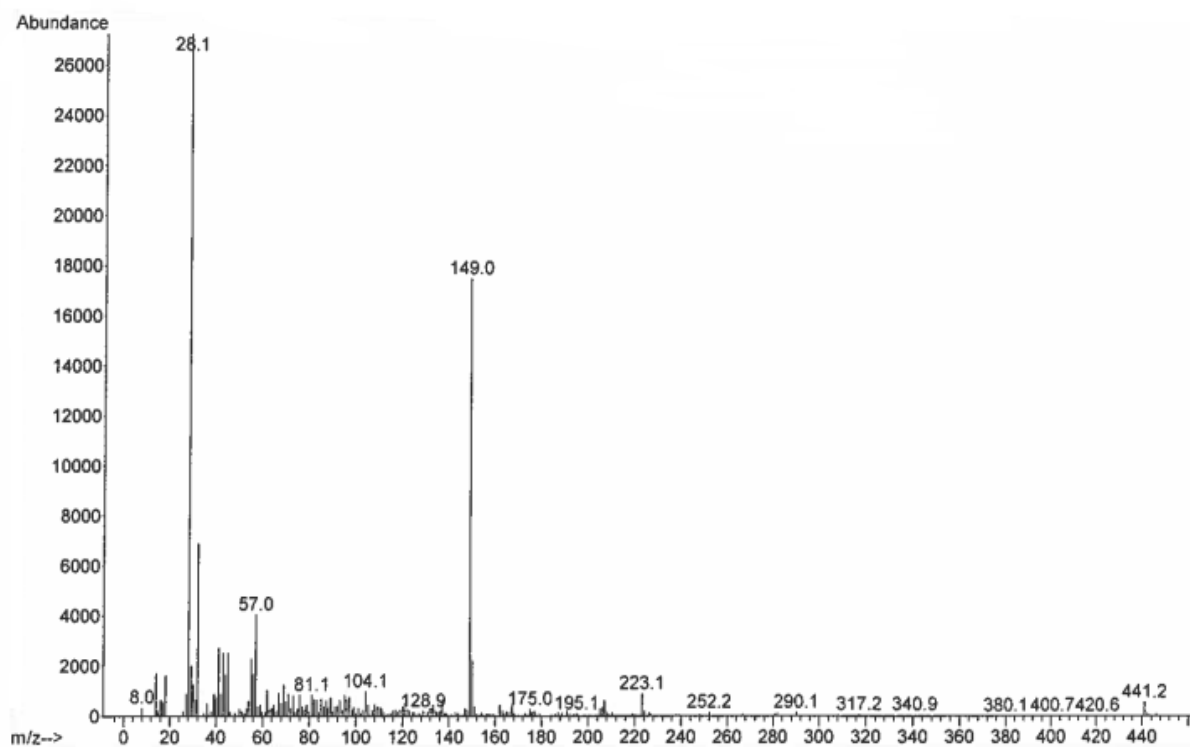


Figure 11a-IV- Spectre de masse (IE) du N-tétradécyl tétradécane-7-sulfonamido éthanol.

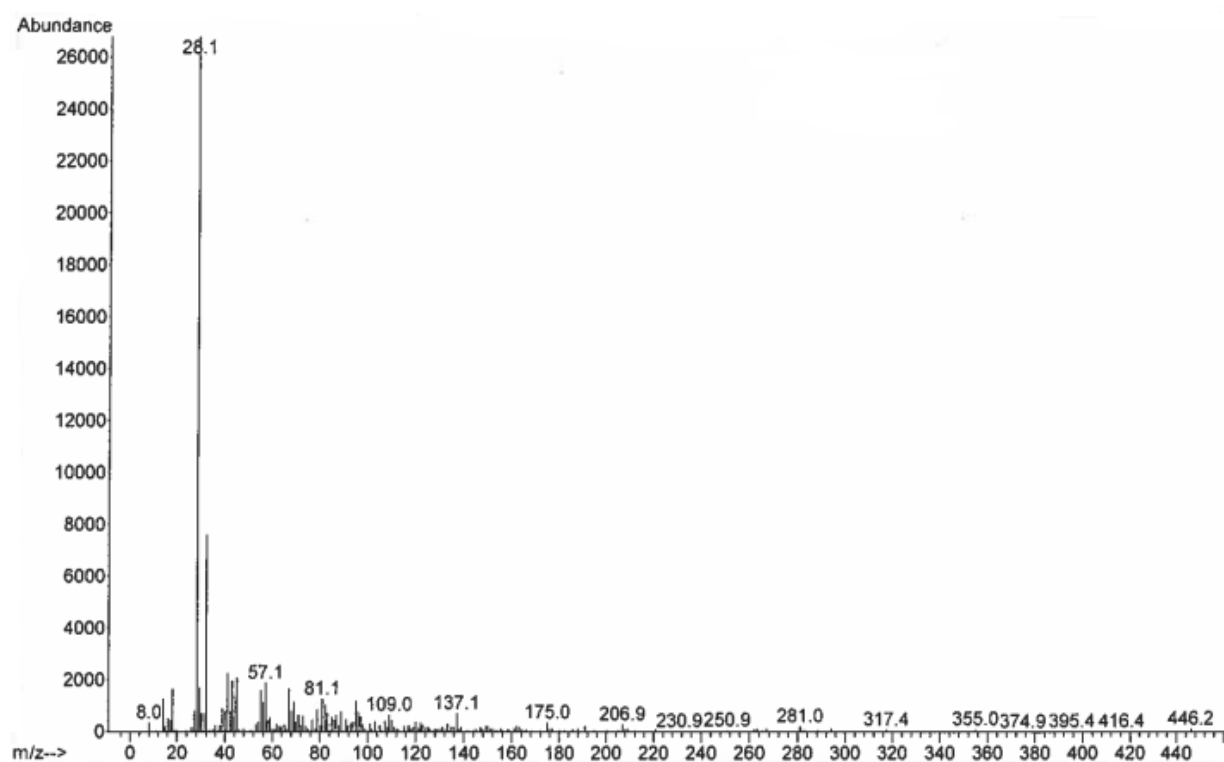


Figure 12a-IV- Spectre de masse (IE) du N-héxadécyl héxadécane-1-sulfonamido éthanol

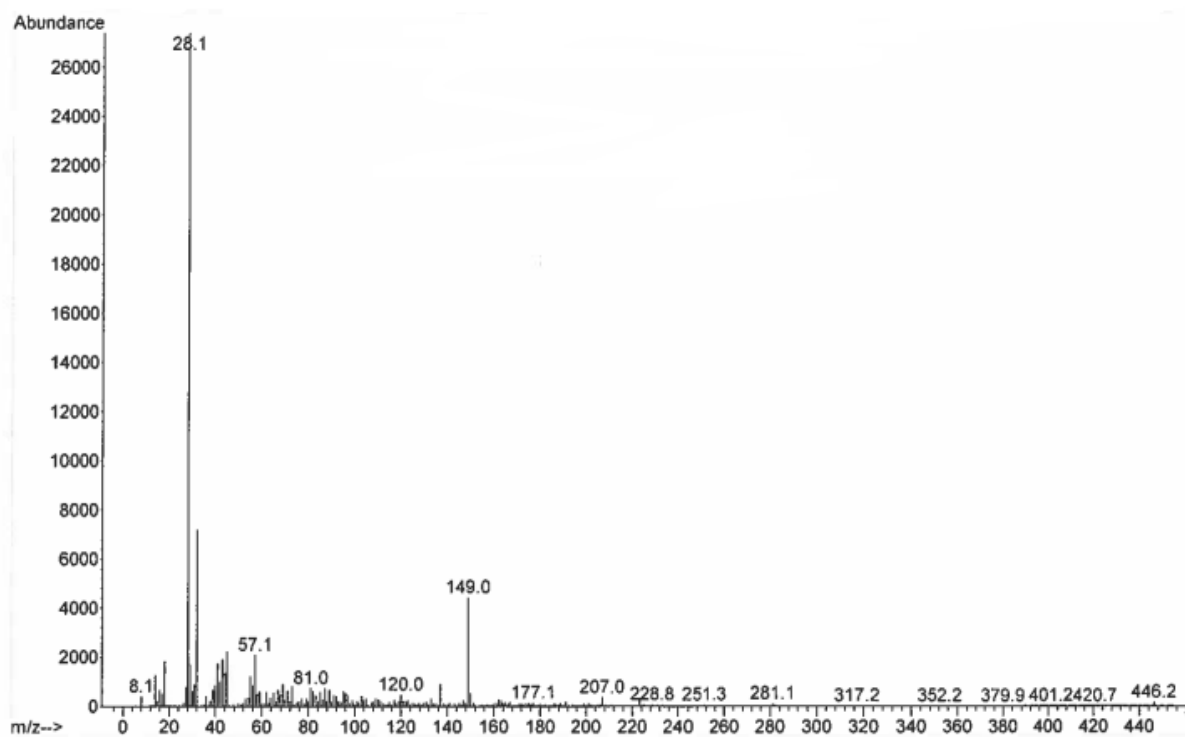


Figure 12b-IV- Spectre de masse (IE) du N-héxadécyl héxadécane-2-sulfonamido éthanol

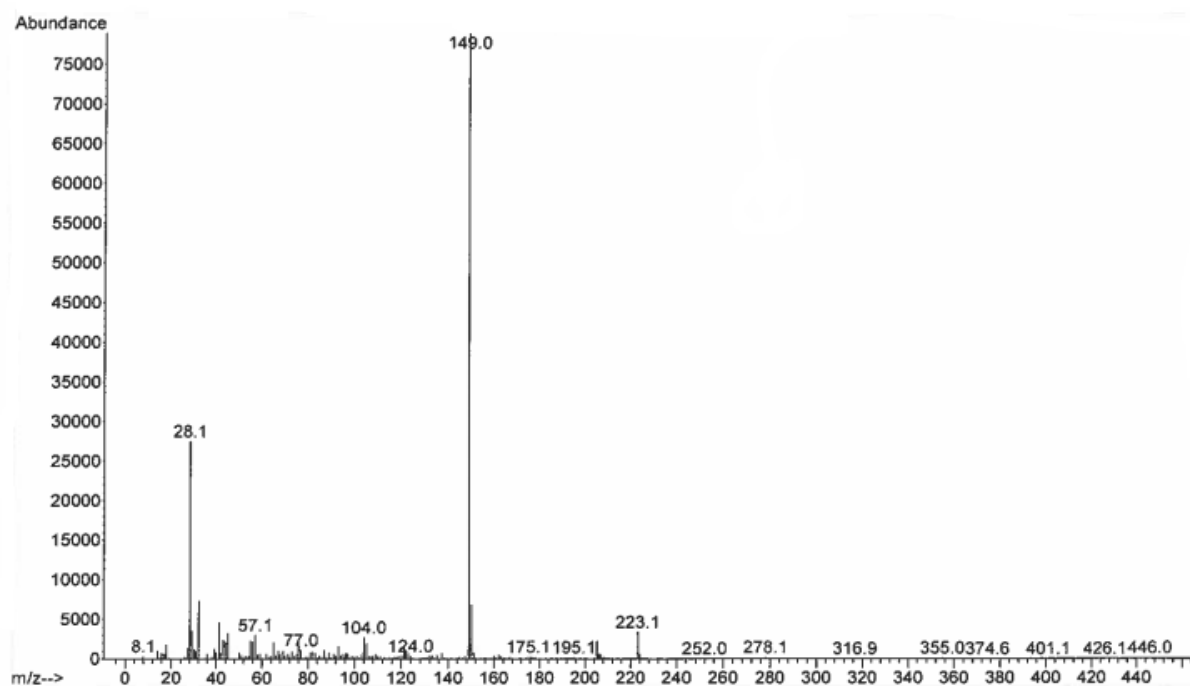


Figure 13a-IV- Spectre de masse (IE) du N-héxadécyl héxadécane-3-sulfonamido éthanol

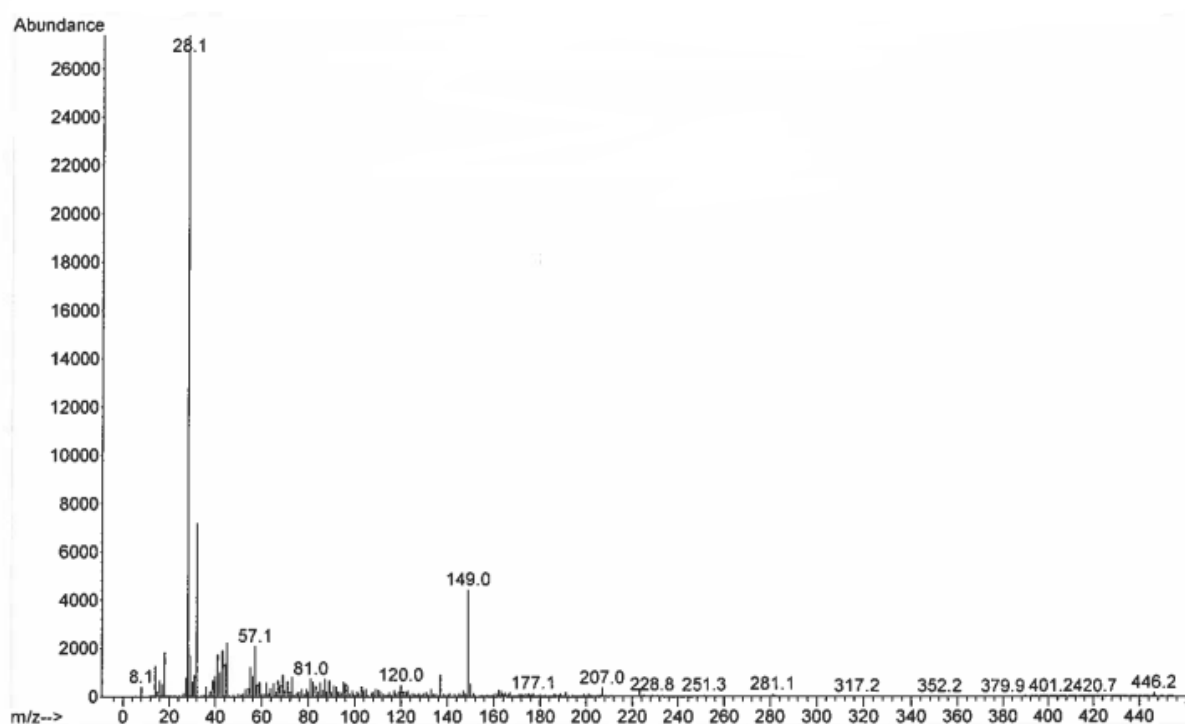


Figure 13b-IV- Spectre de masse (IE) du N-héxadécyl héxadécane-4-sulfonamido éthanol

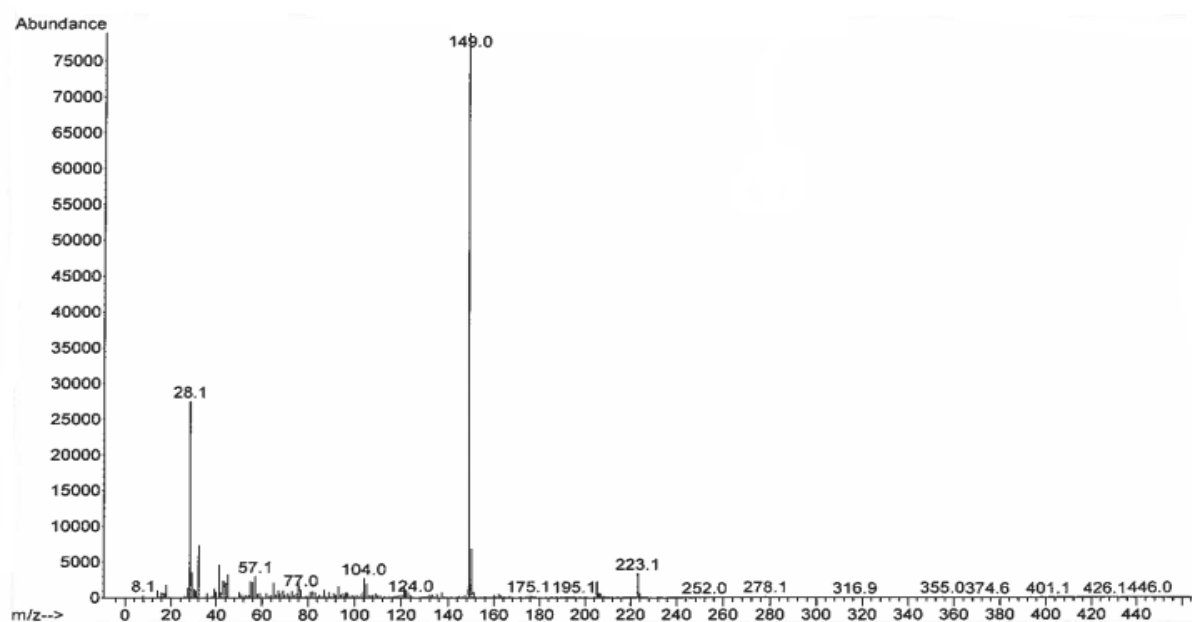


Figure 14a-IV- Spectre de masse (IE) du N-héxadécyl héxadécane-5-sulfonamido éthanol

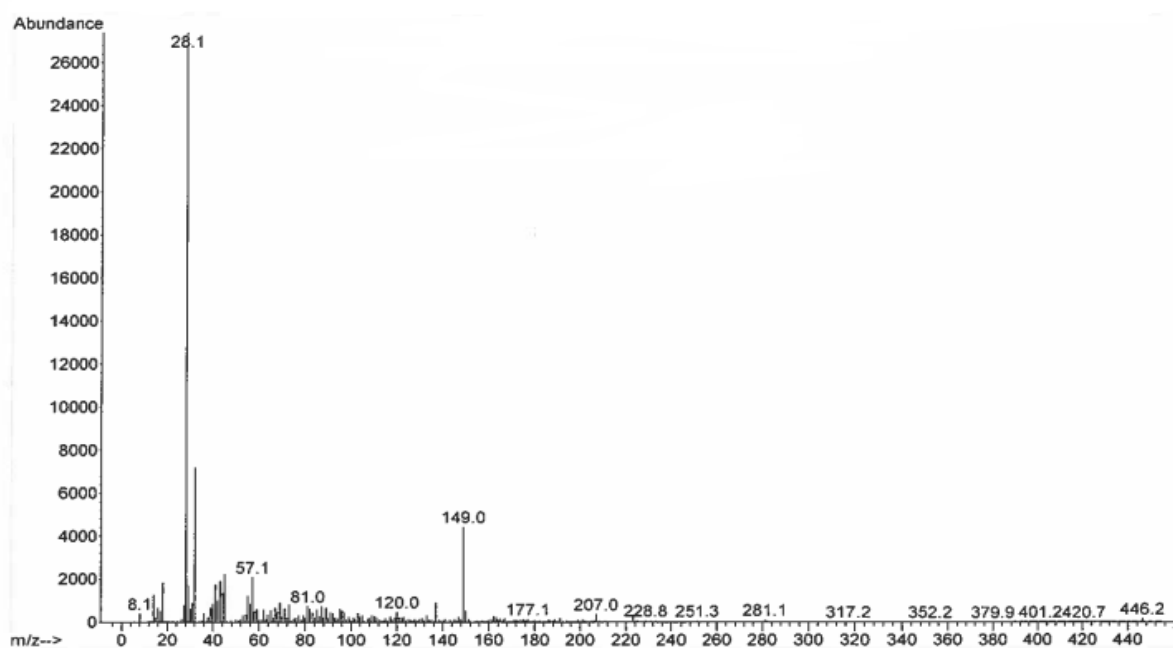


Figure 14b-IV- Spectre de masse (IE) du N-héxadécyl héxadécane-6-sulfonamido éthanol

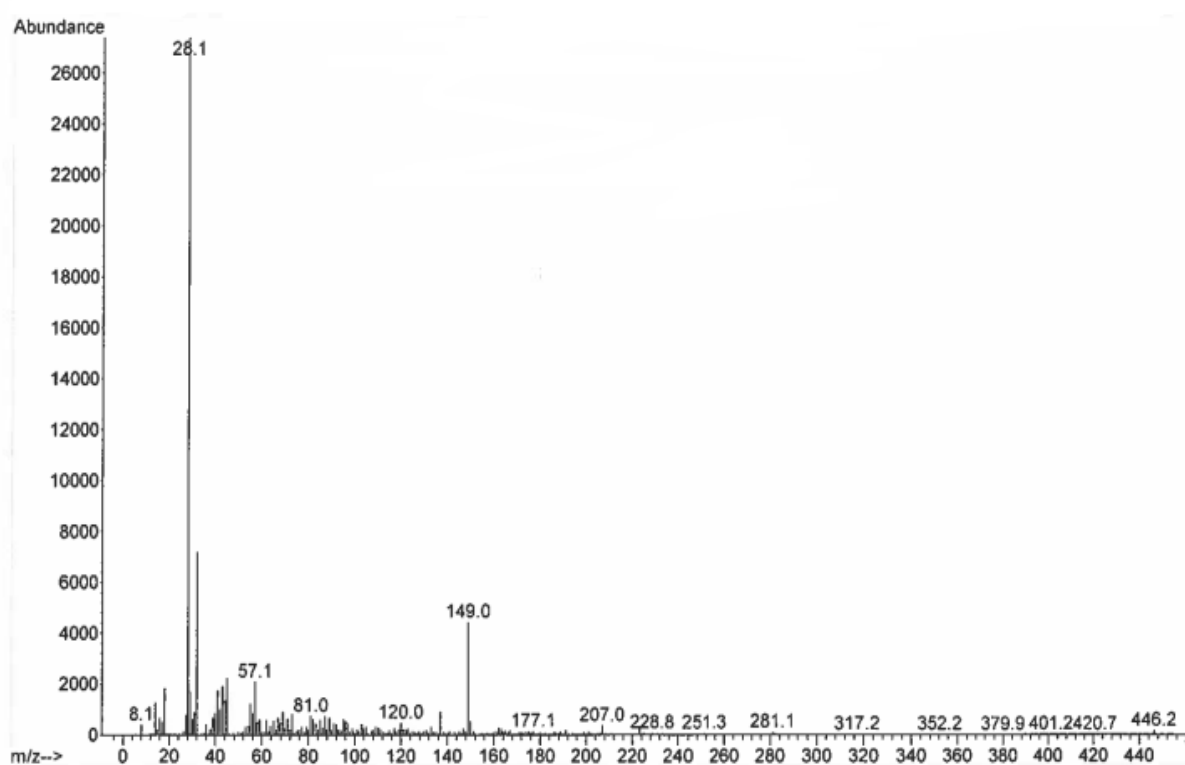


Figure 15a-IV- Spectre de masse (IE) du N-héxadécyl héxadécane-7-sulfonamido éthanol

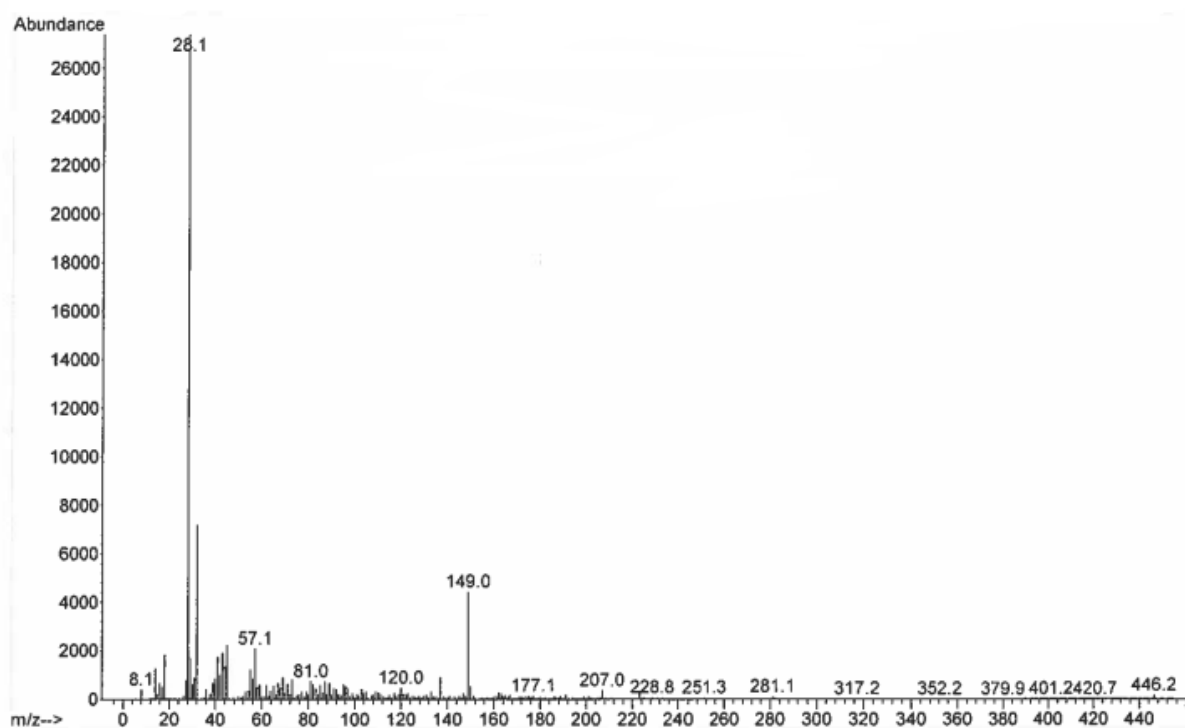


Figure 15b-IV- Spectre de masse (IE) du N-héxadécyl héxadécane-8-sulfonamido éthanol.

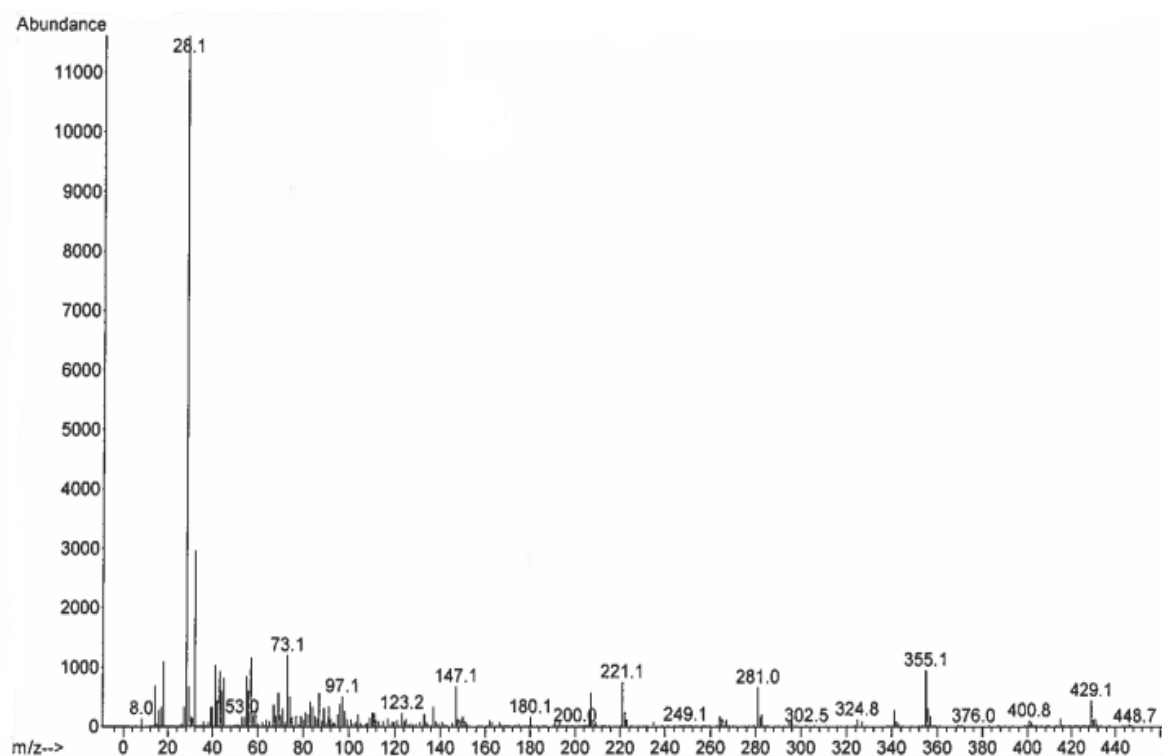


Figure 16a-IV- Spectre de masse (IE) du N-octadécyl octadécane-1-sulfonamido éthanol

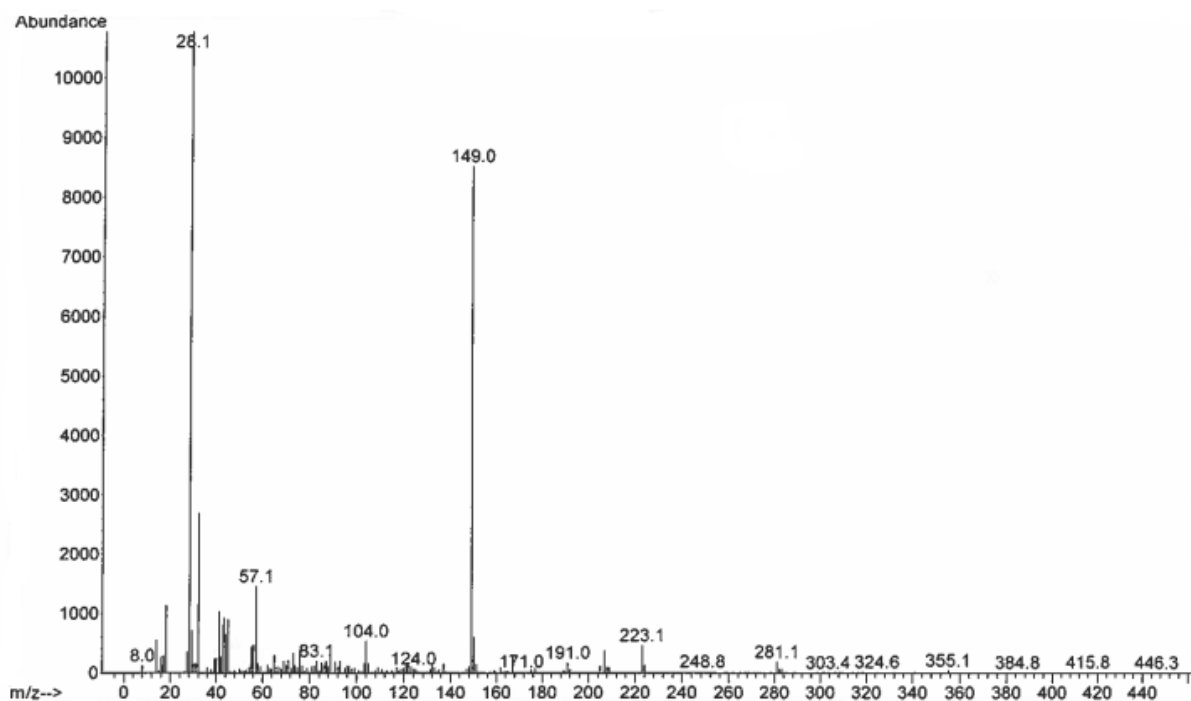


Figure 16b-IV- Spectre de masse (IE) du N-octadécyl octadécane-2-sulfonamido éthanol.

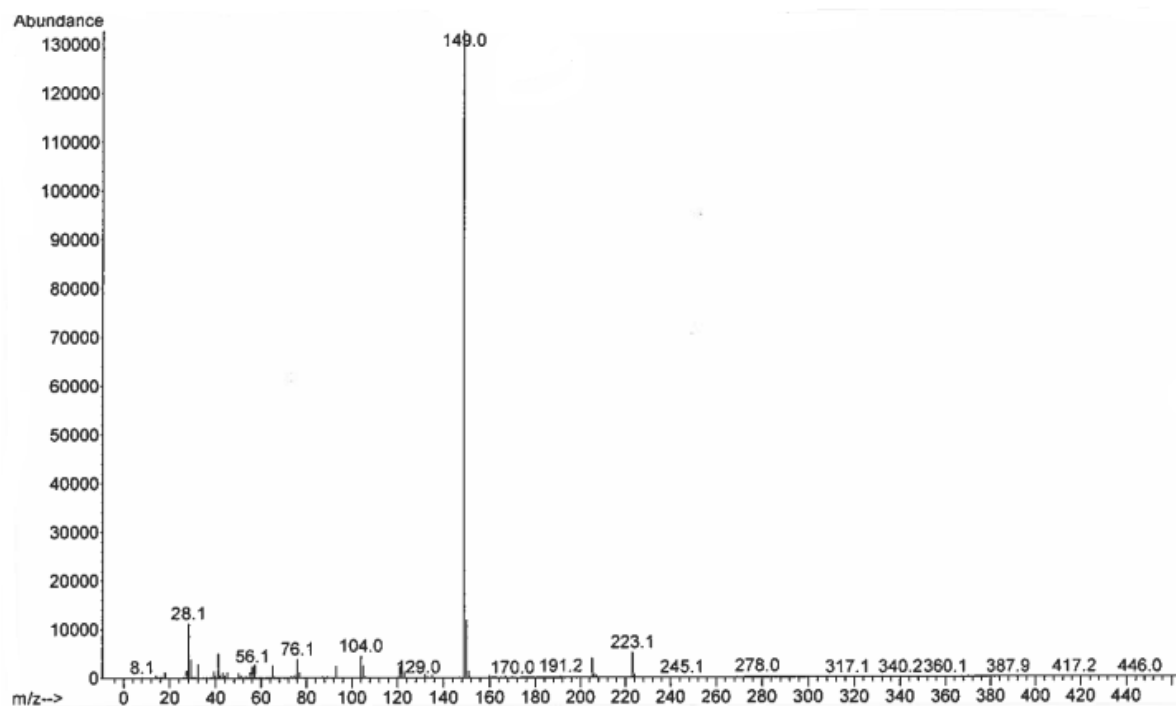


Figure 17a-IV - Spectre de masse (IE) du N-octadécyl octadécane-3-sulfonamido éthanol.

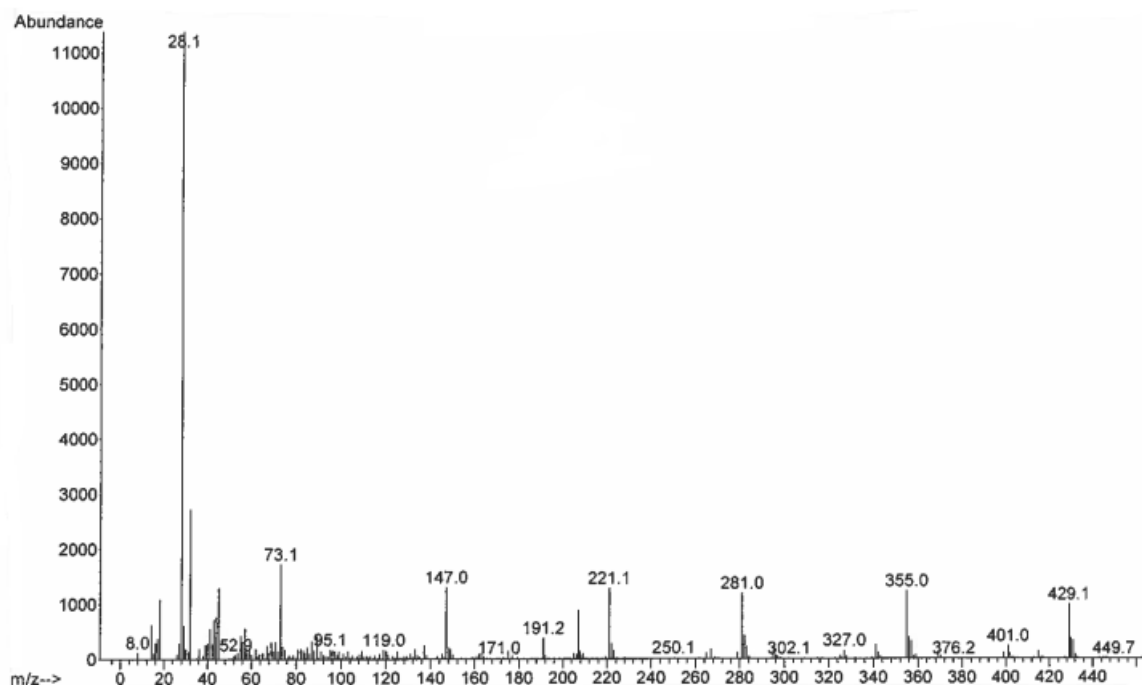


Figure 17b-IV Spectre de masse (IE) du N-octadécyl octadécane-4-sulfonamido éthanol.

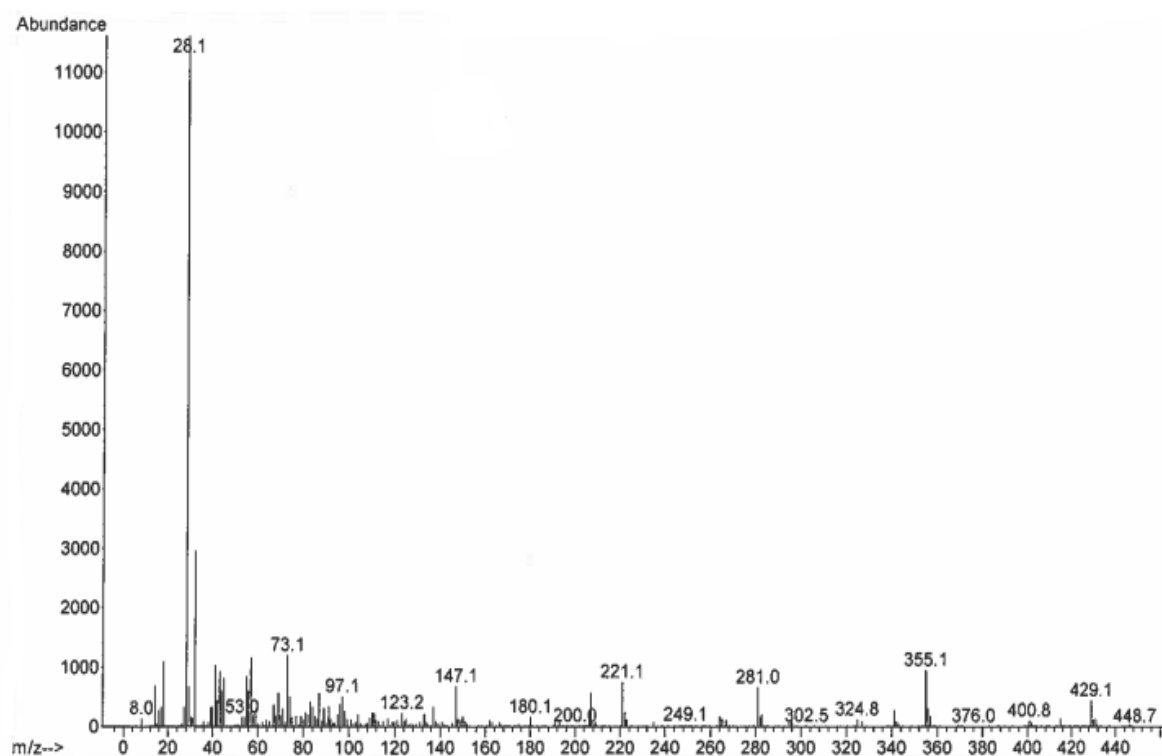


Figure 18a-IV- Spectre de masse (IE) du N-octadécyl octadécane-5-sulfonamido éthanol.

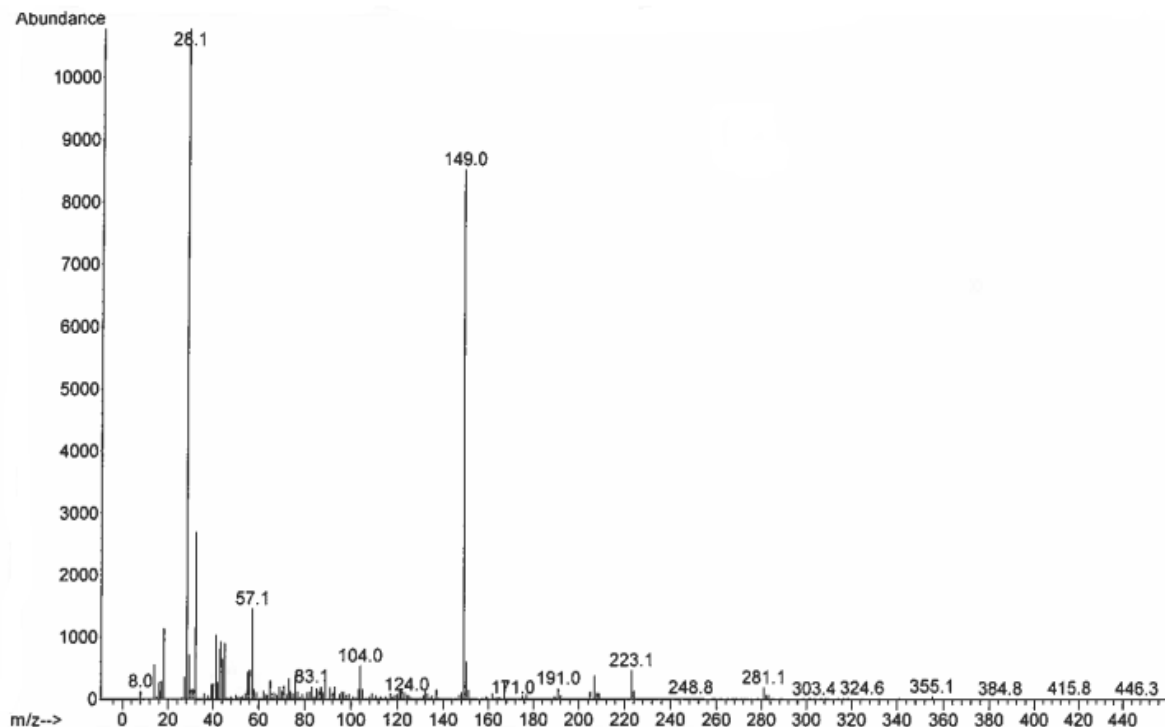


Figure 18b-IV- Spectre de masse (IE) du N-octadécyl octadécane-6-sulfonamido éthanol

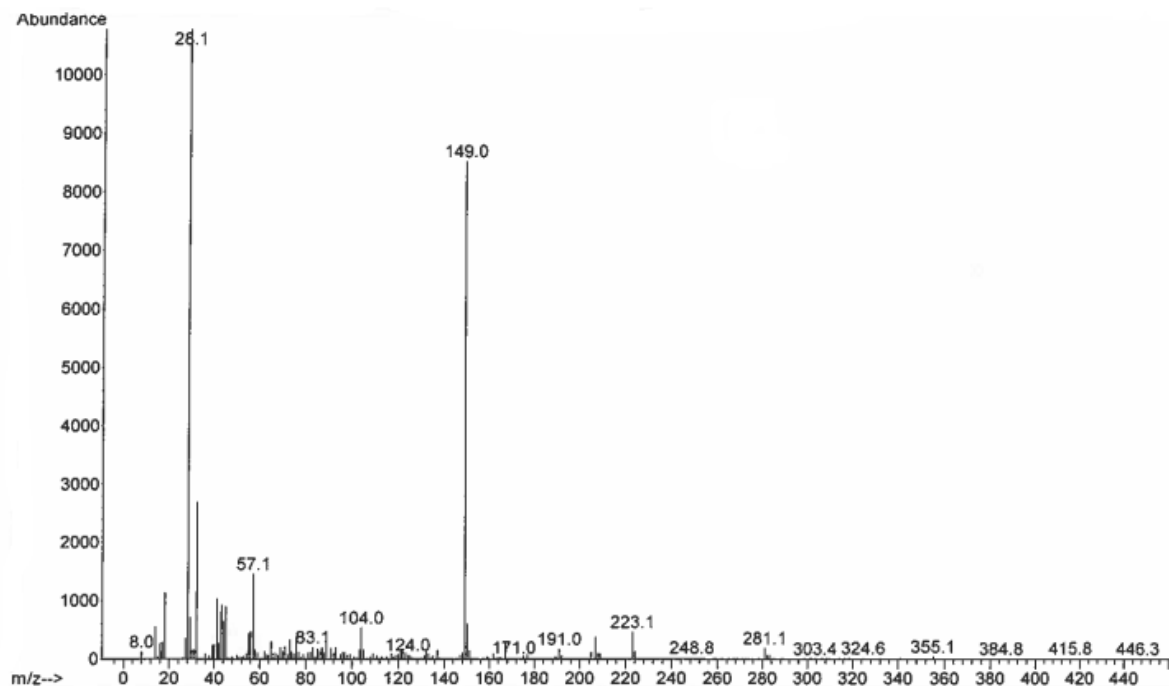


Figure 19a-IV- Spectre de masse (IE) du N-octadécyl octadécane-7-sulfonamido éthanol.

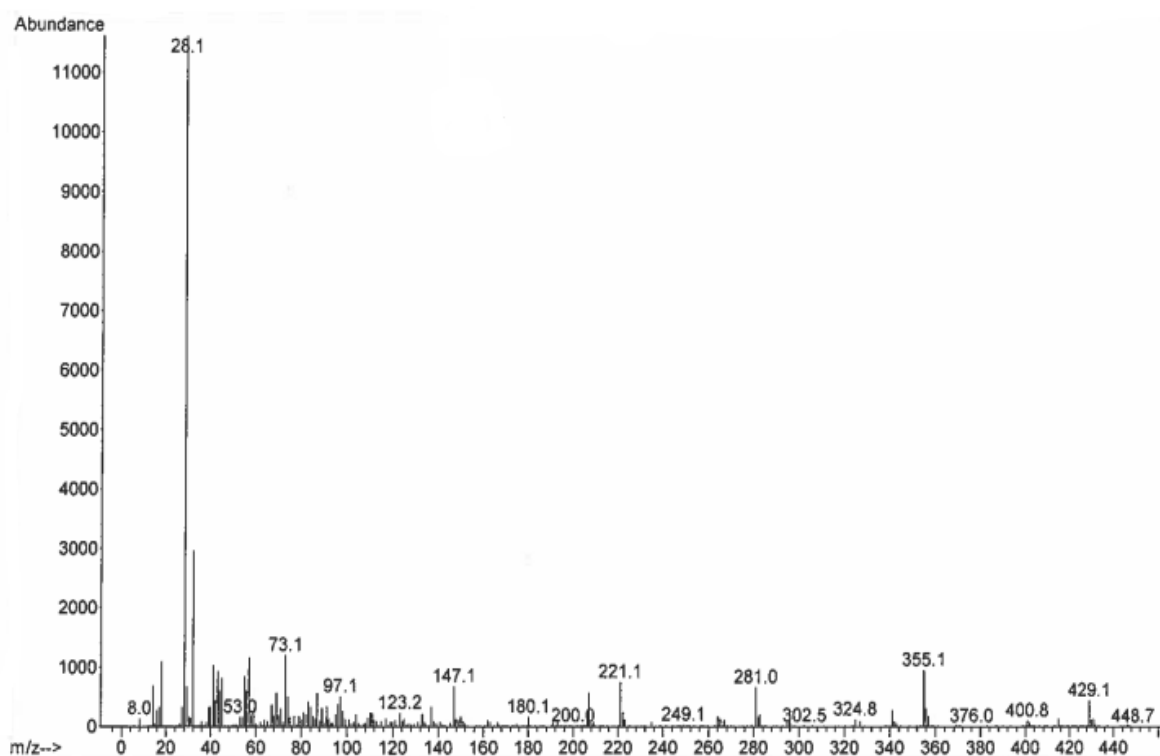


Figure 19b-IV- Spectre de masse (IE) du N-octadécyl octadécane-8-sulfonamido éthanol.

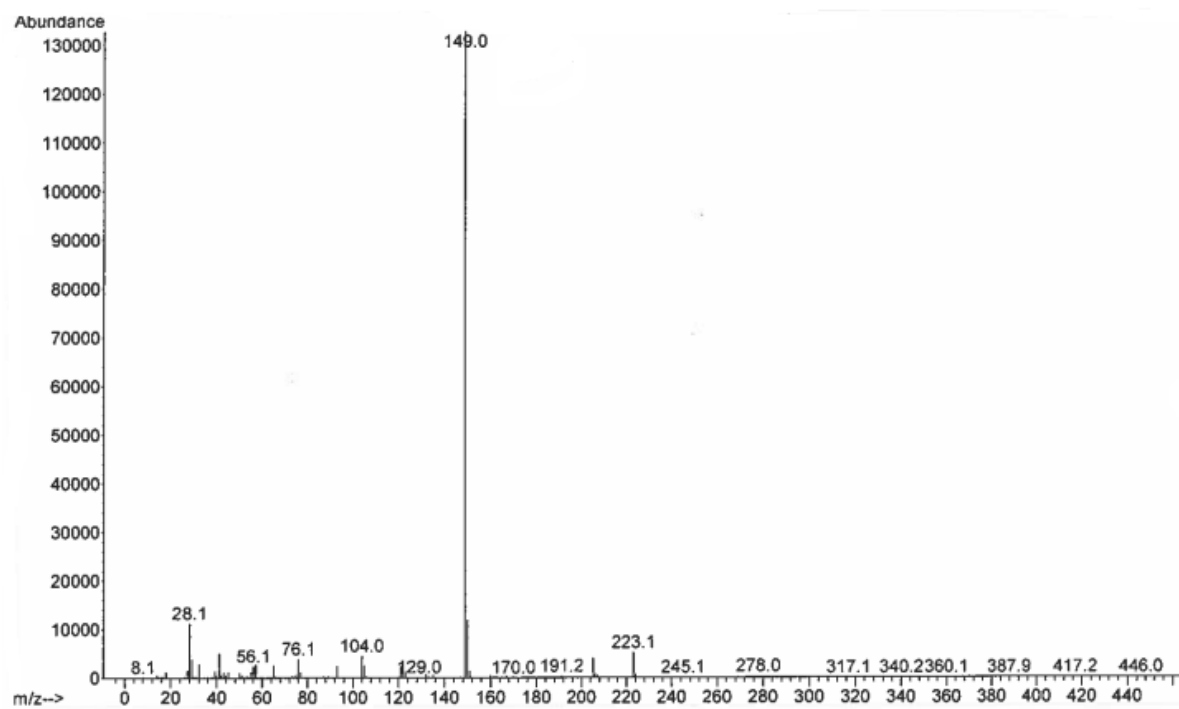


Figure 20a-IV- Spectre de masse (IE) du N-octadécyl octadécane-9-sulfonamido éthanol.

REFERENCES DES APPAREILS

I- Spectrophotométrie Infra-Rouge (I.R) :

Spectrophotomètre Infra-Rouge modèle Perkin Elmer Paragon 500.

II- Chromatographie en phase gazeuse (C.P.G) :

Appareil Perkin Elmer clarus 500.

Gaz vecteur Azote : 0.6 ml/s.

Détecteur : à ionisation de flamme.

Colonne capillaire en silice fondue ultra 2 ; 25m x 0.20 mm D.I., phase stationnaire 5% phenyl methyl silicone, épaisseur du film 0.33 μm .

Température du détecteur : 300°C

Température de l'injecteur : 300°C

Température du four : 180°C (5min) 20°C/min → 270°C (30 min)

III- Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) :

Appareil HP 6890 MSD 5973

Mode : Impact électronique

Potentiel d'ionisation : 70 eV

Colonne capillaire HP5MS 30m x 0.25mm x 0.25 μm

Gaz vecteur (Hélium) : 0.5ml/min

Température du détecteur : 280°C

Température de l'injecteur : 280°C

Température du four : 180°C (5min) 20°C/min → 270°C (40 min)

IV- LC/MS-MS Waters Acquity:

- Binary Solvent Manager (binary pump)

- Sample Manager (autosampler)

- TUV Detector (single wavelength)

- FLR Detector (fluorescence detector)
- TQ Detector (triple quadrupole mass spectrometer)
- Mass Lynx software

V- Résonance Magnétique Nucléaire (R.M.N) :

Un appareil Joël fonctionnant a une fréquence de 400 MHz pour le proton et 100 MHz pour le carbone 13

VI- Analyse élémentaire :

Appareils CARLO ERBA 1106 exactitude d'au moins 0.4% sur le carbone

VII- Appareil à mesure de la tension superficielle :

Tensiomètre PROLABO type Tensimat-Densimat TD 2000 N°56867