

N° d'ordre : 08 / 2006-M / CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

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

FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

En : CHIMIE

Spécialité : Chimie Organique Appliquée

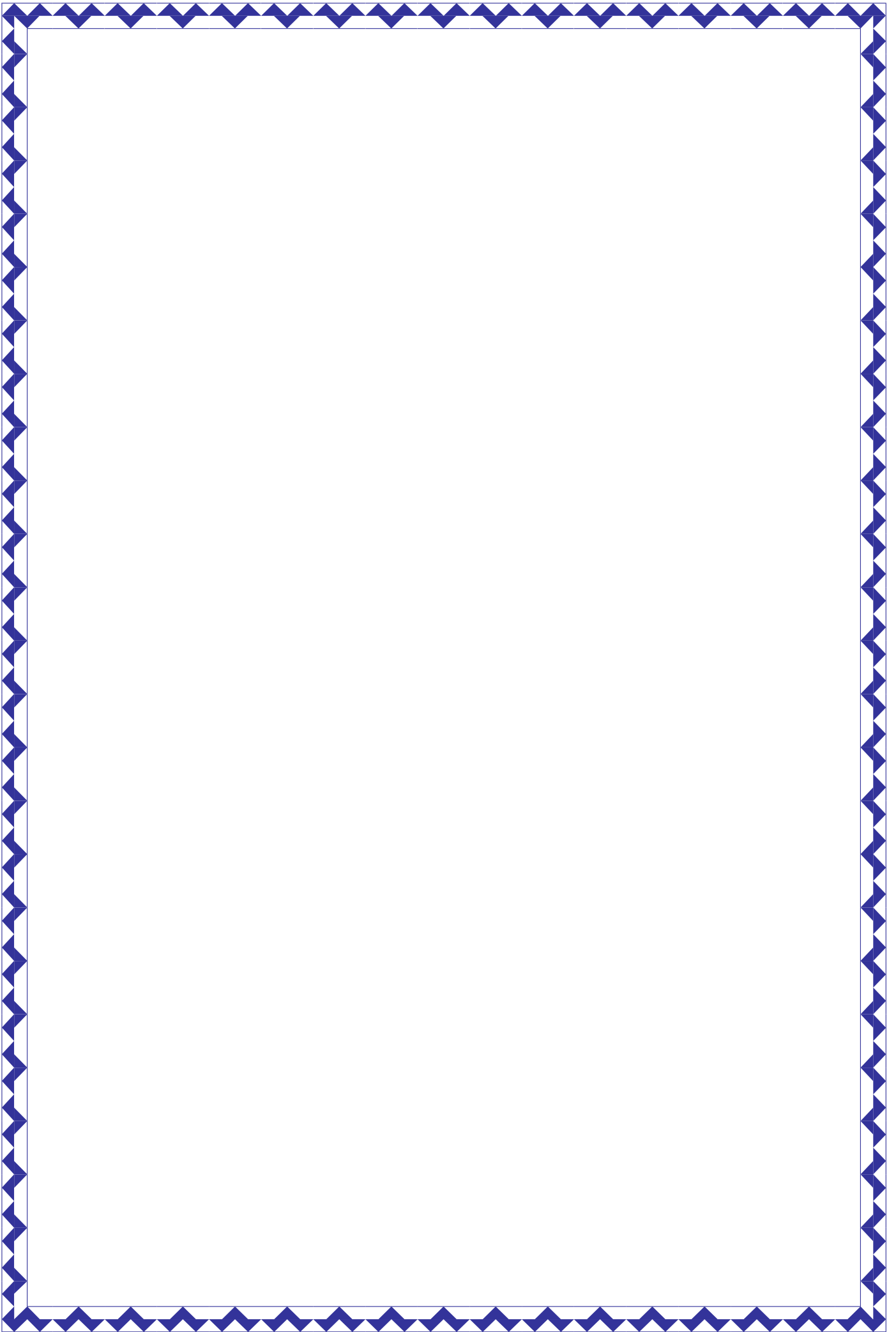
Par : **M^{me} MOUSLI RADIA**

Sujet :

**ELABORATION ET CARACTERISATION DE
DODECANESULFONAMIDES A PARTIR DE
CHLORURES DE DODECANESULFONYLE**

Soutenu publiquement le 2 / 07 / 2006, devant le jury composé de :

M. Z. KESSAISSIA	Professeur, USTHB	Président
M^{me} B. KOLLI	Professeur, USTHB	Examineur
M. O. BAALIOUAMER	Professeur, USTHB	Examineur
M^{lle} A. TAZEROUTI	Professeur, USTHB	Directeur de Thèse



Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie organique appliquée de l'USTHB, sous la direction de M^{lle} 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 Z. KESSAISSIA pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Madame le professeur B. KOLLI, m'a fait l'honneur d'examiner ce travail, qu'elle en soit chaleureusement remerciée.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur O. BAALIOUAMER, professeur à l'USTHB, pour avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie de ce jury.

Je ne saurais oublier de remercier R. AZZOUZ pour les analyses (I.R, R.M.N et analyse élémentaire) qui m'ont permis de concrétiser ce travail.

Mes remerciements vont également à tous les membres de l'équipe : N. ASSASSI, H. AZIRA, M. IDOUHAR qui ont toujours fait preuve de bonne volonté pour me prodiguer leur aide et me faire bénéficier de leurs expériences. Sans oublier mes amies D. GUERNICHE, M. AOUN et S .DAIKHI qui m'ont aidées tout le long de ce travail.

DEDICACES

Je dédie ce travail

A 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.

A la mémoire de mon très cher oncle Tayeb.

A mon mari

A ma sœur et mes frères
Sarah,

Azzedine,

Sofiane et sa femme lila .

A ma belle famille et en particulier à ma très chère belle mère.

A mes très chères amies.



SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
---------------------------	---

CHAPITRE I: LES ALCANESULFONAMIDES.

I- Méthodes de synthèse des alcanesulfonamides	3
I-1 Alcanesulfonamides à courte chaîne	3
I-2 Alcanesulfonamides à chaîne grasse	5
II- Les tensioactifs dans l'industrie textile	6
III- Importance des chlorures d'alcanesulfonyle	8
III-1 Méthodes d'obtention des chlorures d'alcanesulfonyle secondaires	9
III-1-1 Chlorosulfonation par SO₂/Cl₂/hν	9
III-1-2 Chlorosulfonation par le chlorure de sulfuryle	11
IV- Optimisation de la photochlorosulfonation	12
V- Techniques de séparation des chlorures d'alcanesulfonyle	12
VI- Les méthodes de synthèse de quelques alcanesulfonamides	14
VI-1 L'alcanesulfonamide	14
VI-2 Le N-éthanol alcanesulfonamide	15
VI-3 L'alcanesulfonamido acétate de sodium	16
Conclusion	17
Bibliographie	18

CHAPITRE II: SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES DODECANESULFONAMIDES

A -Synthèse et caractérisation des chlorures de dodécanesulfonyle primaire et secondaires	20
I- Synthèse du chlorure de dodécane-1-sulfonyle	20
II- Analyse du chlorure de dodécane-1-sulfonyle	21
II-1 Analyse par Infra-Rouge	21
II-2 Analyse par Chromatographie en Phase Gazeuse Couplée à la Spectrométrie de Masse (GC-MS/IE)	22

II-3 Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire du proton.....	24
II-4 Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire du carbone 13.....	25
II-5 Analyse élémentaire.....	27
III- La synthèse des chlorures de dodécanesulfonyle secondaires par photochlorosulfonation	27
III-1 Description du montage expérimental de la chlorosulfonation.....	27
III-2 Description de la procédure expérimentale de la chlorosulfonation.....	28
III-3 Analyse du mélange réactionnel par chromatographie en phase gazeuse.....	28
III-4 Séparation des chlorures de dodécanesulfonyle secondaires du mélange réactionnel.....	30
III-5 Analyse des isomères de position du chlorure de dodécanesulfonyle par GC-MS/IE.....	32
B- Synthèse des N-éthyl dodécanesulfonamides primaire et secondaires.....	36
I- Synthèse du N-éthyl dodécanesulfonamide primaire.....	36
II- Analyse du N-éthyl dodécane-1-sulfonamide.....	36
II-1 Analyse par Infra-Rouge.....	37
II-2 Analyse par Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse (GC-MS/IE).....	38
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.....	43
III- Synthèse des N-éthyl dodécanesulfonamides secondaires.....	43
III-1 Analyse du mélange réactionnel par C.P.G.....	43
III-2 Purification des N-éthyl dodécanesulfonamides secondaires	43
III-3 Résultats et discussion de la séparation par précipitation à froid.....	44
III-4 Résultats et discussion de la séparation par extraction liquide-liquide.....	44
III-5 Purification par chromatographie sur colonne.....	44
IV- Caractérisation des N-éthyl dodécanesulfonamides.....	45
IV-1 Analyse par C.P.G après purification.....	45
IV-2 Analyse des isomères de position du N-éthyl dodécanesulfonamide par GC-MS/IE.....	46
C- Synthèse des N-éthanol dodécanesulfonamides primaire et secondaires.....	51
I- Synthèse du N-éthanol dodécanesulfonamide primaire.....	51

II- Analyse du N-éthanol dodécane-1-sulfonamide.....	51
II-1 Analyse par Infra-Rouge.....	51
II-2 Analyse par Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse (GC-MS/IE).....	52
II-3 Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire du Proton.....	54
II-4 Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire du Carbone 13.....	56
II-5 Analyse élémentaire.....	57
III- Synthèse des N-éthanol dodécanesulfonamides secondaires.....	57
III-1 Analyse du mélange réactionnel par C.P.G.....	57
III-2 Purification des N-éthanol dodécanesulfonamides secondaires.....	57
IV- Caractérisation des N-éthanol dodécanesulfonamides secondaires.....	58
IV-1 Analyse par C.P.G après purification.....	58
IV-2 Analyse des isomères de position du N-éthanol dodécanesulfonamide par GC-MS/IE.....	59
D- Synthèse des dodécanesulfonamido acétates de sodium primaire et secondaires	64
I- Synthèse du dodécanesulfonamido acétate de sodium primaire.....	64
II- Analyse du dodécanesulfonamido acétate de sodium primaire.....	64
II-1 Analyse par Infra-Rouge.....	64
II-2 Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire du Proton.....	65
II-3 Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire du Carbone 13.....	66
III- Synthèse des dodécanesulfonamido acétates de sodium secondaires.....	68
IV- Analyse par Infra-Rouge des dodécanesulfonamido acétates de sodium secondaires...	68
Conclusion	69
Bibliographie	70

CHAPITRE III: PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES DODECANESULFONAMIDES

A- LES AGENTS DE SURFACES ET LEURS PROPRIETES	72
I- Application des agents de surface.....	73
II- Propriétés physico-chimiques des tensioactifs en solution.....	75
II-1 La tension superficielle et principe de mesure	75
II-2 Formation de micelles.....	76

II-3 Concentration micellaire critique C.M.C.....	77
II-4 Facteurs influençant la CMC.....	77
II-4-1 Influence de la structure.....	77
II-4-2 Influence de l'addition d'un électrolyte.....	77
II-4-3 Influence de la température.....	78
II-4-4 Influence des additifs organiques.....	78
II-5 Détermination de la C.M.C.....	78
III- Evaluation et détermination des propriétés moussantes.....	79
IV- Les différentes méthodes de détermination du pouvoir moussant.....	80
B: PARTIE EXPERIMENTALE	82
I- Détermination de la tension superficielle et de la C.M.C.....	82
I-1 Procédure expérimentale.....	82
I-1-1 Résultats et discussions.....	82
II- Détermination des propriétés moussantes.....	87
II-1 Détermination du pouvoir moussant.....	88
II-1-1 Procédure expérimentale.....	88
II-1-2 Résultats et discussions.....	88
II-2 Détermination de la stabilité de la mousse et étude comparative.....	91
II-2-1 Résultat et discussions.....	91
Conclusion	95
Bibliographie	96
CONCLUSION GENERALE	99
ANNEXE	
Références des appareils.....	100

Les agents de surface ou tensioactifs sont des composés organiques dont la structure est caractérisée par la présence d'un groupement hydrophobe (qui a une affinité pour l'huile) et d'un groupement hydrophile (qui a une affinité pour l'eau). Ce sont des composés efficaces à des concentrations très faibles, approximativement 100 ppm, et donc employés dans presque tous les procédés industriels en plus d'être utilisés dans les produits de nettoyage. La matière première de l'industrie des agents de surface provient :

- Soit des corps gras d'origine animale ou végétale.
- Soit du pétrole.

La recherche sur les tensioactifs est un domaine très dynamique car il faut associer efficacité et biodégradabilité. C'est dans cet esprit que nous nous sommes intéressés à la synthèse des alcanesulfonamides à chaîne grasse, composés biodégradables, caractérisés par la présence du groupement $-SO_2NH-$ 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 hydrocarbonée assurant le caractère hydrophobe et du groupement sulfonamide assurant le caractère hydrophile. De ce fait, ils sont retrouvés dans différentes formulations de détergents, de produits pour l'industrie chimique, l'industrie textile, l'industrie du papier et même comme inhibiteur de corrosion.

Les précurseurs de ces composés 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. L'intérêt de la chlorosulfonation réside dans le fait qu'on passe directement d'un produit de première génération, les paraffines issues du pétrole, à des tensioactifs utilisables directement dans les différentes formulations.

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 ait un regain d'intérêt pour ce type de composés, et c'est dans le but de diversifier l'utilisation des chlorures d'alcanesulfonyle synthétisés selon un nouveau procédé au sein de notre laboratoire

que nous nous sommes intéressés à la synthèse de différents types de dodécanesulfonamides.

Ainsi, notre travail s'articule autour de trois chapitres. Dans le premier chapitre, nous présentons une étude bibliographique sur les méthodes d'obtention des alcanesulfonamides et des chlorures d'alcanesulfonyle obtenus par photochlorosulfonation.

Le deuxième chapitre est consacré à la synthèse du chlorure de dodécanesulfonyle primaire, aux chlorures de dodécanesulfonyles secondaires et aux différents sulfonamides, ainsi qu'à la caractérisation de tous les composés synthétisés par les méthodes spectroscopiques usuelles d'analyse.

Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation physico-chimique des dodécanesulfonamides synthétisés. Nous présentons les résultats des mesures de la tension superficielle en fonction de la concentration, ainsi que ceux de 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 ceux d'un tensioactif commercial.

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

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 [1, 2]. 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 [1].

I- Méthodes de synthèse des alcanesulfonamides :

I-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 [3, 4, 5, 6, 7]. 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 [3], la préparation d'alcanesulfonamides en particulier, le méthane et l'éthane sulfonamides par un traitement de chlorures d'alcanesulfonyle avec l'amine correspondante. 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'ammoniaque ou d'amine, c. à. d un milieu réactionnel légèrement basique. Toutefois, cette manière de procéder présente de sérieux inconvénients :

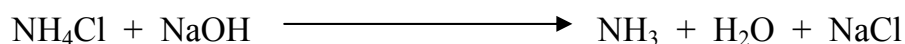
- Elle conduit à un amide renfermant divers produits secondaires indésirables.
- Elle conduit à la formation de dialkyldisulfonamides.
- Difficultés de séparation engendrées par la présence de produits secondaires.

Dans le brevet de O. J. C. Buzzy [3], 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 réaction secondaires.

Par contre dans le brevet de Sandler Stanley Robert [4], 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 [5], il est revendiqué que la réaction de 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 pour maintenir la température de la réaction entre -20°C à 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 [6], 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 [7] 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.

I-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 secondaires 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 [8b], il est cité que la réaction des chlorures d'alcanesulfonyle secondaires synthétisés par chlorosulfonation des hydrocarbures paraffiniques à longue chaîne 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 [2, 9], 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 secondaires 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, 4, 5, 9, 10-15], 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.

II- Les tensioactifs dans l'industrie textile :

De la filature à la confection, l'industrie textile est une importante consommatrice de produits auxiliaires et de tensioactifs [4, 5, 16]. Si certains de ces produits auxiliaires confèrent à la matière textile, les propriétés qui en font un article marchand, la plupart d'entre eux ne connaissent qu'un bref passage à son contact, apportant leur contribution au résultat final recherché. Cette grande chaîne commence par la filature primaire qui consiste à transformer un polymère en une fibre se rapprochant le plus possible des fibres naturelles. Lors de cette transformation, il est nécessaire d'apporter une protection au polymère afin d'assurer son bon comportement sur la ligne de production ainsi qu'une bonne préparation au traitement ultérieur : c'est la fonction des produits d'ensimage, tensioactifs associés ou non à des huiles de différentes natures.

La matière ainsi préparée est ensuite reprise en filature secondaire, dans le but d'obtenir une structure définie : le fil. Cette opération exige également un traitement de protection. La phase suivante consiste à obtenir une structure plus complète : le tissu ou la maille.

La préparation se résume en 5 opérations essentielles:

- Le flambage, processus purement mécanique, élimine les fibres émergentes du tissu.

- Le désencollage, réalisé par lavage en milieu oxydant ou par traitement enzymatique en présence de produits tensioactifs anioniques et non ioniques alliant un pouvoir émulsifiant et dispersant.
- Le débouillissage élimine les substances d'accompagnement du coton par saponification et dégradation en produits solubles. Ce traitement alcalin est renforcé par l'addition de produits tensioactifs non ioniques et anioniques, ayant une résistance élevée en milieu alcalin et un pouvoir moussant modéré.
- Le blanchiment sert à éliminer les salissures colorées. Les produits utilisés sont l'eau oxygénée, l'hypochlorite de sodium et autres oxydants. Dans tous les cas, il est nécessaire d'ajouter des produits tensioactifs présentant un bon pouvoir mouillant, dispersant, détergent, une bonne stabilité en milieu alcalin et oxydant, et un pouvoir moussant modéré.
- Le mercerisage conduit à des fibres plus brillantes de résistance plus élevée et d'affinité accrue vis-à-vis des colorants. Il s'effectue en milieu fortement sodique avec addition de produits tensioactifs anioniques ou non ioniques.

Après ces opérations de préparation, la matière est teinte ou imprimée. Dans le cas de l'impression, les pigments sont appliqués et fixés en présence d'émulsions de solvants contenant des produits tensioactifs non ioniques.

Lors de nos travaux, nous nous sommes intéressés à la préparation des alcanesulfonamides secondaires biodégradables de haute qualité 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 [17a-f].

III- Importance des chlorures d'alcanesulfonyles :

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 [8a], les chlorures de sulfonyle ont une application directe dans le traitement du cuir et dans la coloration des peaux de chamois [18], et dans la protection de différents produits de l'eau [8a]. D'autres composés peuvent être formés à partir des chlorures d'alcanesulfonyle comme produits de départ. 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, 4, 5, 9, 10]. Ils sont également utilisés 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 [12-15], tensioactifs qui peuvent être utilisés pour le traitement des textiles, du papier, du cuir ou des plastiques [2, 4, 5, 9, 10].

Cependant une grande partie des chlorures d'alcanesulfonyle produits industriellement est hydrolysée. L'hydrolyse donne les alcanesulfonates possédant des propriétés tensioactives [2, 8a, 10, 18, 19]. Ils sont utilisés entre autres comme détergents, émulsifiants, agents mouillants, inhibiteurs de corrosion, nettoyants de métaux et dans les pesticides.

III-1 Méthodes d'obtention des chlorures d'alcanesulfonyl secondaires :

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

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

Cette réaction brevetée par Reed en 1936 [20] 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 1.

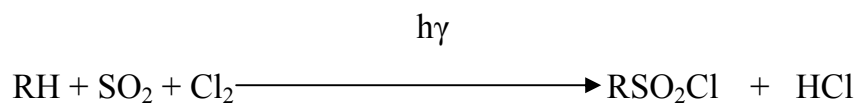
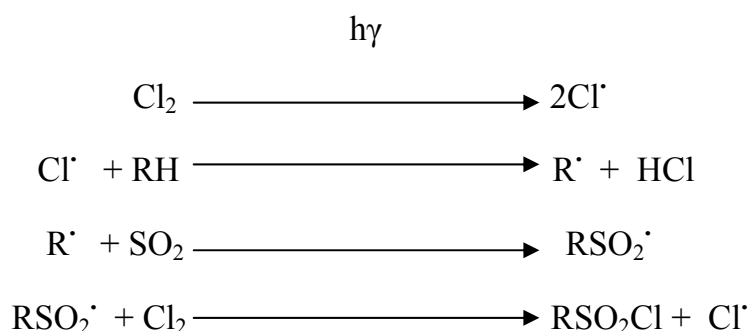


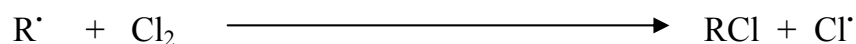
Schéma 1

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 [2, 20b, 20d, 21]. Le mécanisme de cette réaction a été étudié par de nombreux auteurs [2, 22- 24]. 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 10³ nm) [25]. Toutefois, à côté du produit principal de la réaction, le chlorure d'alcanesulfonyl (RSO₂Cl), 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 [2, 18, 25]. Ces derniers affectent considérablement les performances des tensioactifs obtenus [9]. 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 [2, 26].

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 SO₂ par rapport à Cl₂ [2, 11, 20c] 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 SO₂/Cl₂, 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 poids 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 [27-29]. Il est toutefois utile de rapporter que vers 1945, des auteurs [23] ont proposé de remplacer le mélange gazeux SO₂/Cl₂ par le chlorure de sulfuryle dans la réaction de Reed. Cependant, cette réaction n'a pas connu l'essor escompté.

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

Quelques travaux, notamment ceux de Kharasch [23a, 23b] proposent la substitution du chlore par le chlorure de sulfuryle dans la réaction de Reed [30], connaissant les propriétés de ce dernier comme agent de chloration (schéma 2).

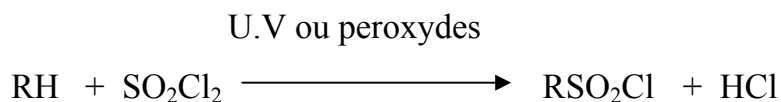


Schéma 2

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 [23a]. Les études concernant la chlorosulfonation par le chlorure de sulfuryle sont peu nombreuses et se limitent essentiellement à trois brevets [31- 33]. 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 et de différents composés organiques et inorganiques. Cette réaction a été surtout appliquée au cyclohexane et a conduit au chlorure de cyclohexanesulfonyle. 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 [32], 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 [31] et J. Ross [33], s'accordent à ce que la lumière est préférable vu le danger que représente l'utilisation des peroxydes, ce qui est en accord avec les données de la littérature. 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 [33] 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 [17a].

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.

IV- 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 [34] 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 est suivie sur des paraffines linéaires pures (n-heptane, n-dodécane, n-tétradécane, n-hexadécane, n-octadécane) en vue d'améliorer ces résultats [17]. 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 [31, 33], 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.

V- Techniques de séparation des chlorures d'alcanesulfonyle :

Un parcours de la littérature montre que quelle que soit la réaction photochimique utilisée, le produit principal monochlorure d'alcanesulfonyle est accompagné de produits secondaires qui diminuent ses performances [2, 10, 18]. 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 [2, 18, 35]. 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. 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 [2].

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 [9]. La littérature propose l'utilisation de nombreux solvants pour l'extraction des chlorures d'alcanesulfonyle.

Les brevets de D.J. potter et J. Ross [33] 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 [8], 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 [9], 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'alcanesulfonyle 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 [2, 8a, 9, 36-38] 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.

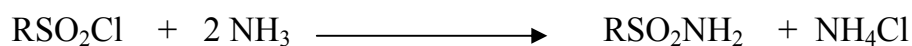
Un solvant très approprié d'après la littérature est l'acétonitrile [2, 18]. Ce solvant est aussi performant que le dioxyde de soufre liquide et l'extraction peut se faire à température ambiante. De même, il est utile de noter que dans le cas du n-dodécane, plusieurs solvants ont été testés, tels que 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 [17c]. 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 du n-dodécane.

VI- Les méthodes de synthèse de quelque alcanesulfonamides :

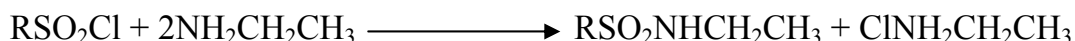
Dans la littérature, la synthèse des alcanesulfonamides est effectuée selon différents procédés.

VI-1 L'alcanesulfonamide:

Le mélange réactionnel du chlorure d'alcanesulfonyle réagit avec une base azotée comme l'ammoniac pour obtenir des dérivés d'alcanesulfonamides [9], selon le schéma réactionnel suivant :

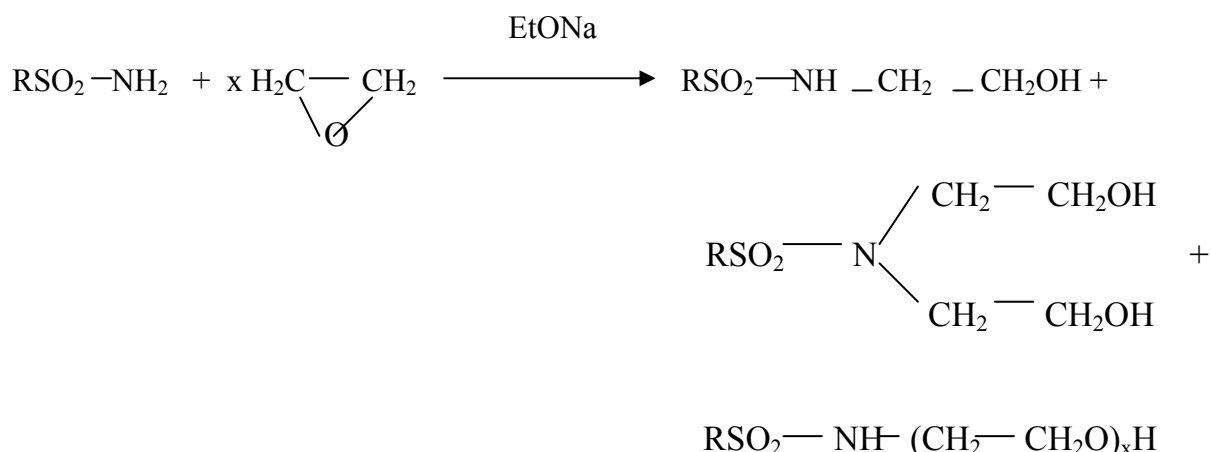


La réaction est réalisée en faisant réagir le chlorure d'alcanesulfonyle avec un excès d'ammoniac jusqu'à ce que le chlorure de sulfonyle ait complètement réagi. Le mélange réactionnel est ensuite débarrassé de l'excès d'ammoniac, et lavé à l'eau chaude pour éliminer le sel formé. Pour l'obtention du N-éthyl dodécanesulfonamide, nous nous proposons de le synthétiser en une seule étape selon le schéma réactionnel suivant :

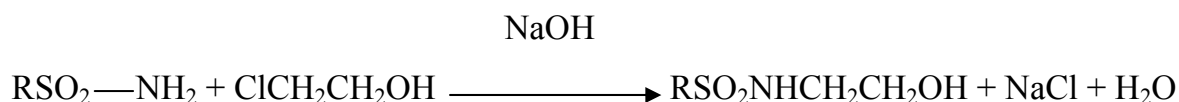


VI-2 Le N-éthanol alcanesulfonamide:

Les alcanesulfonamides substitués sur l'azote par un groupement hydroxyéthyl sont connus comme de bons détergents, à haute capacité tensioactive et résistants à la dureté de l'eau [11, 21]. Ils sont obtenus par réaction des sulfonamides avec un époxyde, en présence de catalyseur et à température élevée.



Un autre procédé proposé par la littérature [2, 11] 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. Dans

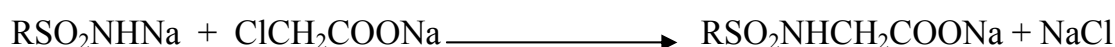
le but d'éviter de passer par ces étapes, nous nous proposons de synthétiser le N-éthanol dodécanesulfonamide en une seule étape à partir des chlorures de sulfonyle et l'éthanolamine selon le schéma réactionnel suivant :



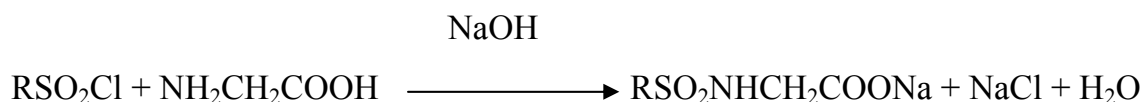
Les conditions utilisées et les résultats obtenus sont développés dans le chapitre suivant.

VI-3 L'alcanesulfonamido acétate de sodium :

D'après la littérature [2], 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 :



Dans le but d'éviter de passer par 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:



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 [10].

D'ailleurs, ces dernières années d'excellentes huiles de forage ont été développées à partir des acides alcanesulfonamidocarboxyliques. De telles huiles de forage ont le grand avantage d'empêcher simultanément la corrosion des pièces en métal traitées, de sorte qu'elles ne se rouillent pas même lorsqu'on les met au contact de l'air pendant longtemps. Le produit Emulgator STH sur lequel l'huile de forage est basée est un mélange d'alcanesulfonamido acétate de sodium secondaire $\text{RSO}_2\text{NHCH}_2\text{COONa}$ et le sel de sodium d'alcanedisulfonimide $(\text{RSO}_2)_2\text{NNa}$ [2]. Ces huiles de forage sont fabriquées en grand tonnage en raison de leur caractère polaire. Ces huiles s'attachent sur les couches monomoléculaires de la surface en métal, le protégeant contre la corrosion [2, 10, 11].

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 la synthèse en une seule étape de trois sulfonamides grasses différentes, primaires et secondaires à partir des chlorures d'alcanesulfonyle primaire et secondaires synthétisés, ainsi que les résultats de l'analyse spectroscopique de tous les produits obtenus.

Bibliographie :

- [1]- B. Johnson, J. Am. Chem. Soc, 36 372, **1914**.
- [2]- F. Asinger, "Paraffin's Chemistry and Technology", ed. by Pergamon Press, **1968**.
- [3]- O. J. C. Buzy, U. S. P. O., 0 276 182, **1988**.
- [4]- R. S. Sandler, L.Hemlock, U. S. P. O., 0 371 271 B1, **1989**.
- [5]- R. S. Sandler, U .S .P. O., 2 028 717, **1991**.
- [6]- N. Ronchi, E. Pallucca, D. Tarallo, U. S. P. O., 2 708 266, **1994**.
- [7]- G. S. Smith, U. S. P. O., 5 599 983, **1997**.
- [8]- a- C. D. Kennedy, U. S. P. O., 3 746 759, **1973**.
b- C. D. Kennedy, U. S. P. O., 3 755 439, **1973**.
- [9]- O. C. Kerfoot, A. J. Lundeen, C. D. Kennedy, U. S. P.O., 3 808 272, **1974**.
- [10]- A. M. Schwartz, J. W. Perry, " Surface Active Agents and Detergents", Knieger R.E. publishing company, New York, **1977**.
- [11]- A. M. Braum, M. Th. Maurette, E. Oliveros, "Technologie Photochimique", Presses Polytechniques Romandes, **1983**.
- [12]- H. Pattberg, S. Welper, U. S. P. O., 5 536 430, **1996**.
- [13]- J. Frantisek, U. S. P. O., 4 175 062, **1989**.
- [14]- K. Engelskirchen, U. S. P. O., 4 755 318, **1996**.
- [15]- E.Reinwald, U. S. P. O., 4 071 377, **1978**.
- [16]- ASPA, "Syndicat National de Fabricants d'Agents de Surface et de Produits Auxiliares Industriels ", Canada, **1990**.
- [17]- 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 and Detergents, 6, 1, **2003**
f- N. Assassi, H. Azira, A. Tazerouti, J. Surfactants and Detergents, **2006**, sous presse.
- [18]- W. H. Lockwood, chem. Ind., 62, 760-763, **1948**.

- [19]- M. Trautman et al., Tenside Detergents, 21, 2, 152-155, **1984**.
- [20]- 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**.
- [21]- J. M. Tinker, P. L. Grove and A. L. Fox, U. S. P. O., 2 174 507, **1939**.
- [22]- H. B. Hass, E. T. Mc Bee and L. F. Hatch, Ind. Eng. Chem., 29, 1335, **1937**.
- [23]- 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**.
- [24]- H. J. Schumacher and J. Stauff, Die Chemie, N°45/46 341, **1942**.
- [25]- J. F. Black, U. S. P. O., 2 947 094, **1961**.
- [26]- F. Asinger, Jahrg, 77, N°3-4, 191-194, **1944**.
- [27]- W. P. K. Flanagan, Patent Specification, 879 900, **1961**.
- [28]- a- B. Johnson and L. B. Douglas, J. A. C. S., 61, 2548, **1939**.
b- A. Clarck, London P. O., 879 900, **1960**.
- [29]- C. Ziegler and J. M. Sprague, J. Org, chem., 16, G 21-625, **1957**.
- [30]- I. Tabuschi and H. Kitagushi, Synth. Reagents, 4, 336-396, **1981**.
- [31]- M. S. Kharasch, U. S. P. O., 2 383 319, **1945**.
- [32]- H. M. Grubb and E. B. Tucker, U. S. P. O., 2 374 193, **1945**.
- [33]- J. Ross, D. J. Botter and S. Yolles, U. S. P. O., 2 434 7436, **1948**.
- [34]- A. Tazerouti, "Thèse de Magister", U. S. T. H. B., Alger, **1988**.
- [35]- L. N. Britton, journal of surfactants and detergents, 11, 1, 109-112, **1998**.
- [36]- R. C. Nelson, J. Amer. Oil. Chemist's Soc. Vol 59 N°110, 823 A, **1982**.
- [37]- La Recherche 250, vol 24, 18-25, **1993**.
- [38]- K.G. Malle, Git Fachz. lab., 5, 422-429, **1993**.

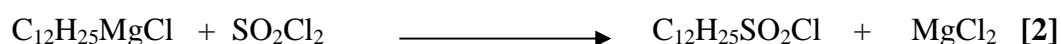
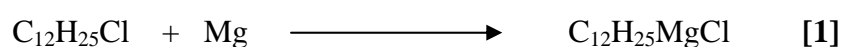
Il s'agit de la synthèse des dodécanesulfonamides primaires et secondaires, à partir des chlorures d'alcanesulfonyle. La procédure suivie consiste d'abord à synthétiser les chlorures de dodécanesulfonyle primaire et secondaires.

A- Synthèse et caractérisation des chlorures de dodécanesulfonyle primaire et secondaires :

Le chlorure de dodécanesulfonyle primaire est obtenu par voie chimique, et les chlorures de dodécanesulfonyle secondaires sont obtenus par photochlorosulfonation.

I- Synthèse du chlorure de dodécane-1-sulfonyle:

La préparation du chlorure de dodécane-1-sulfonyle se fait en deux étapes par l'intermédiaire du réactif de Grignard partant du chloro-1-dodécane correspondant, selon le schéma réactionnel suivant :



Mode opératoire :

Première étape :

1.1 moles (26.7 g) de magnésium en tournures et un cristal d'iode sont placés dans un ballon tricol. 0.12 mole de chloro-1-dodécane 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-dodécane 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 du mélange de chloro-

1-dodécane goutte à goutte 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 réfrigérant. 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 étherées sont rassemblées avec la phase organique, 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. Le chlorure de dodécane-1-sulfonyle est recristallisé dans de l'éther de pétrole. L'analyse par C.P.G révèle la présence d'un seul pic.

II- Analyses du chlorure de dodécane-1-sulfonyle:

Les résultats de l'analyse du chlorure de dodecane-1-sulfonyle sont présentés comme suit :

II-1 Analyse par Infra-Rouge :

L'analyse par I.R. (figure1) du solide blanc a été effectuée en pastille KBr et montre les deux bandes d'absorption caractéristiques du groupement $-\text{SO}_2$ (tableau1):

Tableau 1 : Bandes caractéristiques d'absorption du groupement $-\text{SO}_2$:

Résultats expérimentaux	Littérature [3, 4, 5]
1356 cm^{-1}	1335 cm^{-1} (SO_2)
1153 cm^{-1}	1175 cm^{-1} (SO_2)

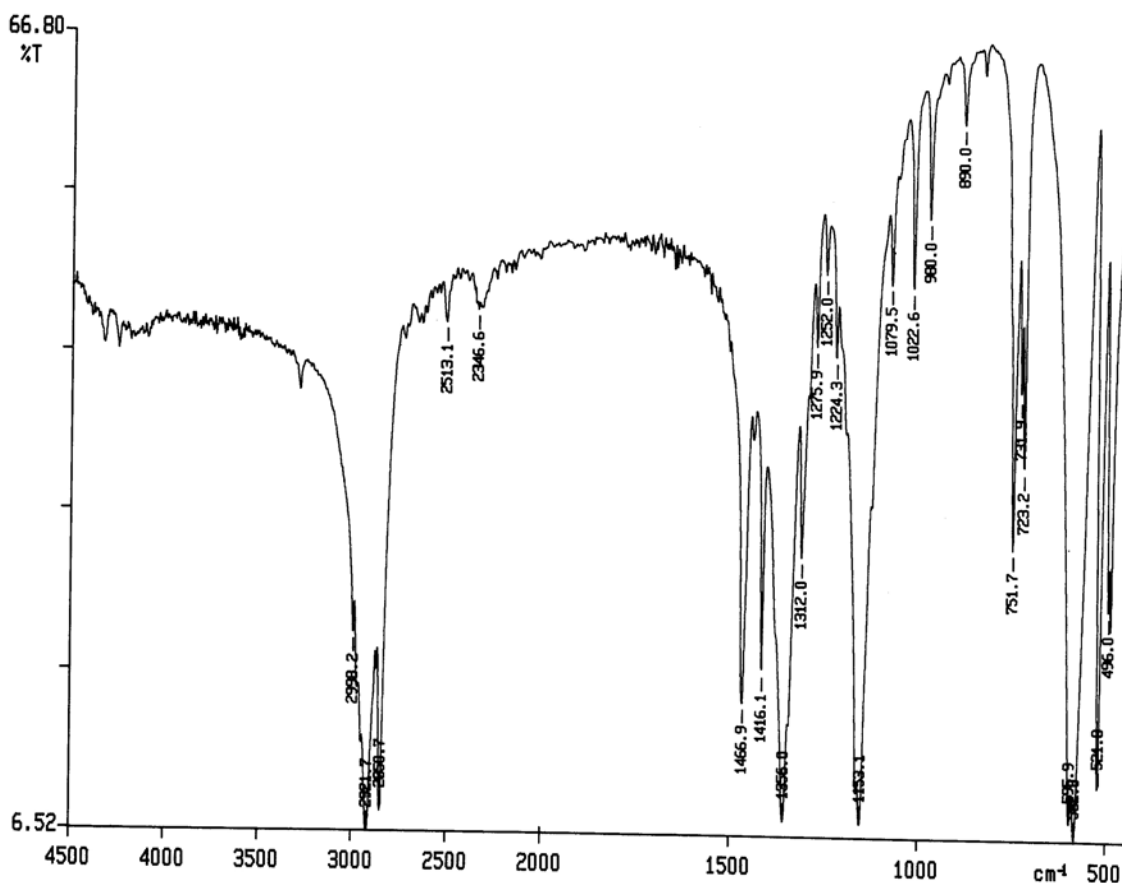


Figure 1 : Spectre Infra Rouge du chlorure de dodécane-1-sulfonyle

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

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 2). L'analyse des pics correspondant à la fragmentation du chlorure de dodécane-1-sulfonyle a permis de relever le pic à m/z 233 qui correspondrait au fragment $C_{12}H_{25}SO_2^+$, 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 $C_{12}H_{24}^+$ à m/z 168 donne lieu à des pics à m/z 97, 83 et 55 qui correspondraient 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 1).

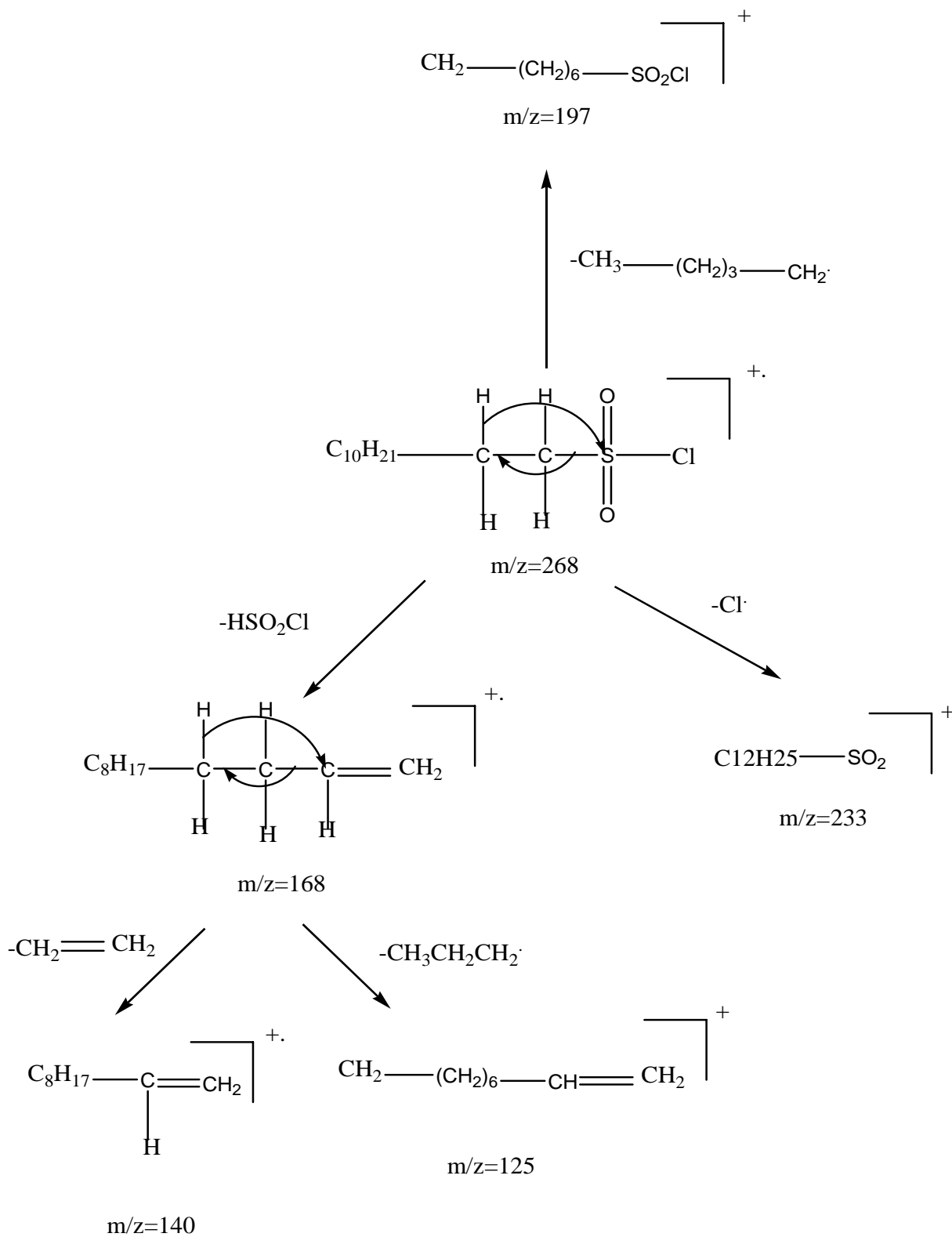


Schéma 1: Proposition de fragmentation du chlorure de dodécanesulfonyle primaire

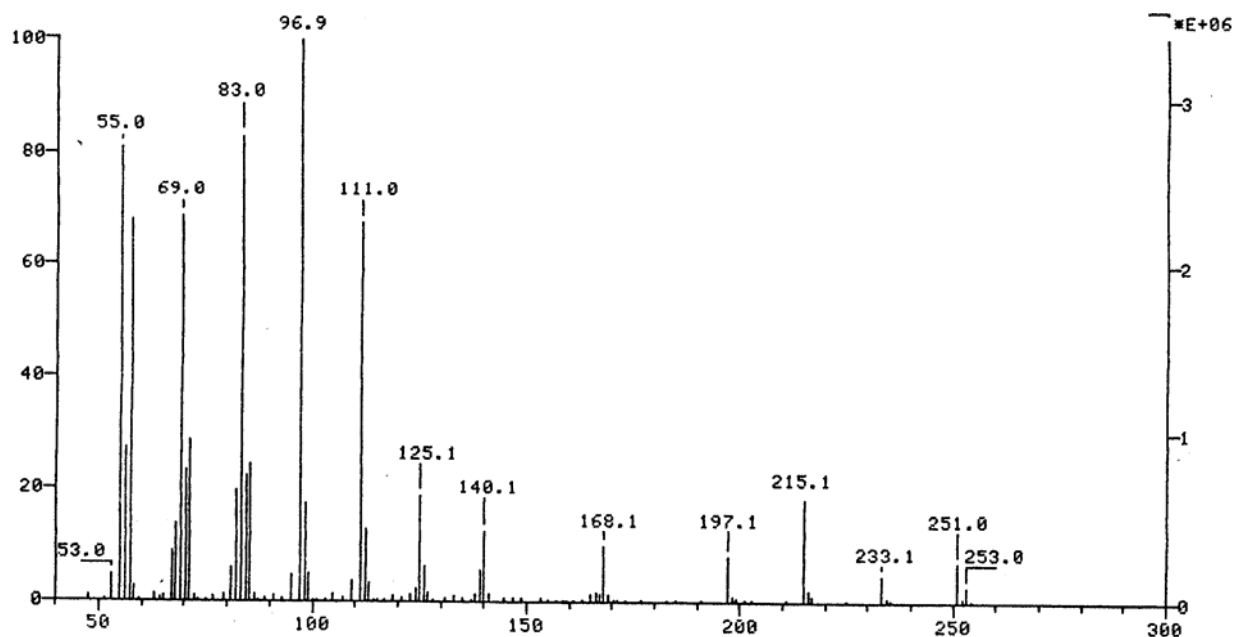


Figure 2: Spectre de masse (I.E) du chlorure de dodécanesulfonyle primaire.

II-3 Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire du proton :

L'analyse par R.M.N du proton (figure 3) du chlorure de dodécane-1-sulfonyle (schéma 2), réalisée dans du chloroforme deutéré avec le tétraméthylsilane comme standard interne, révèle les résultats suivants (tableau 2):

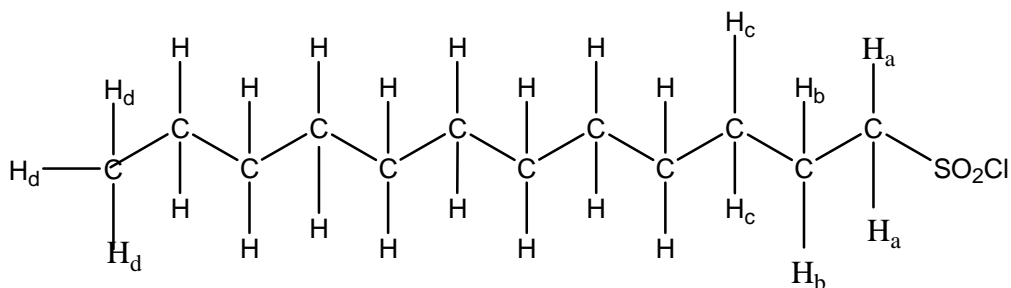


Schéma 2

Tableau 2: 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, CH ₃) 1.45-1.70 (H, m, 16H, CH ₂). 1.75 (H _c , q _i , 2H, CH ₂). 2.28 (H _b , q _i , 2H, CH ₂). 3.9 (H _a , t, 2H, CH ₂).

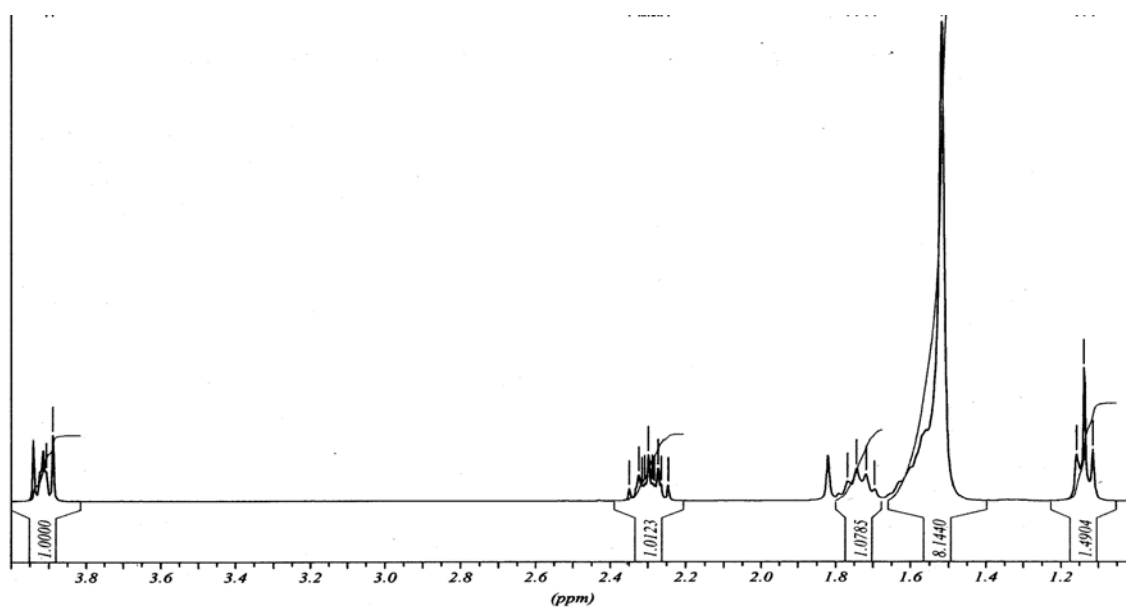


Figure 2: Spectre RMN H¹ du chlorure de dodécane-1-sulfonyle.

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

L'analyse par R.M.N du ¹³C (Figure 4), du chlorure de dodécane-1-sulfonyle (Schéma 3) 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:

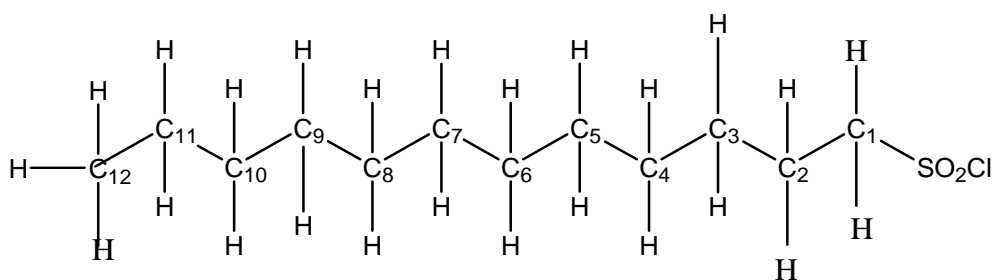
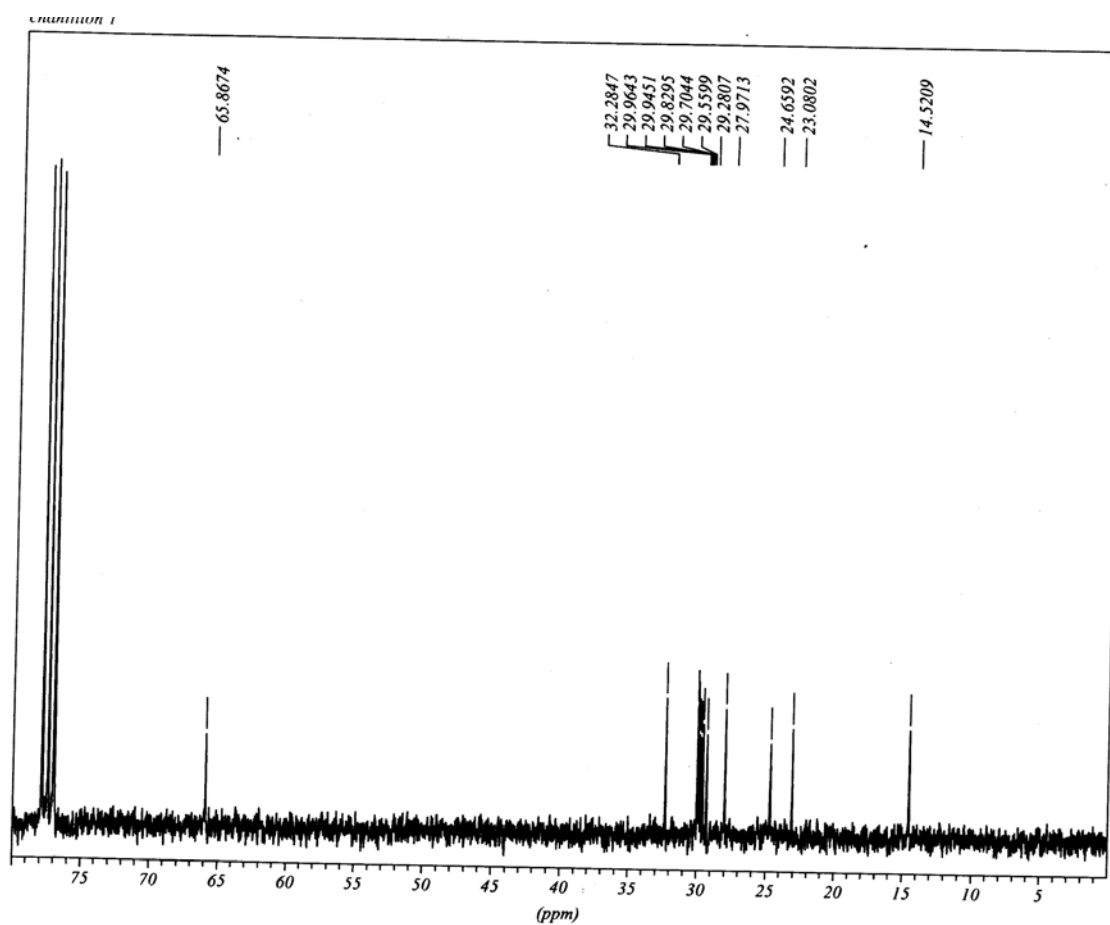


Schéma 3

Tableau 3: Déplacements chimiques du ¹³C 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

Figure 4: Spectre R.M.N C¹³ du chlorure de dodécane-1-sulfonyle

II-5 Analyse élémentaire:

L'analyse élémentaire du chlorure de dodécanesulfonyle primaire montre les résultats suivants (Tableau 4)

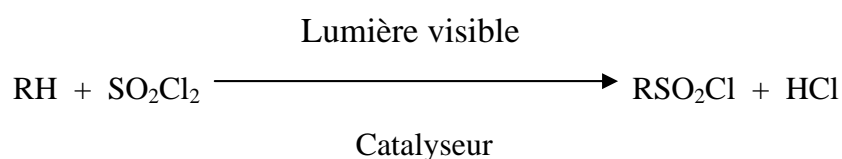
Tableau 4: Analyse élémentaire du dodécane-1-sulfonyle

$C_{12}H_{25}SO_2Cl$	C %	H %	S %
Résultats théoriques	53.61	9.31	11.91
Résultats expérimentaux	53.79	9.43	12.12

La réaction de chlorosulfonation des n-paraffines conduit entre autres aux chlorures d'alcanesulfonyle secondaires (RSO_2Cl). Ces derniers sont des intermédiaires réactionnels d'une grande importance, entre autres précurseurs des tensioactifs anioniques et des alcanesulfonamides.

III- Synthèse des chlorures de dodécanesulfonyle secondaires par photochlorosulfonation :

Nous avons repris le procédé de chlorosulfonation mis au point au sein de notre laboratoire lors de travaux antérieurs [6]. Il s'agit de substituer le mélange gaz SO_2 et Cl_2 par un réactif liquide, le chlorure de sulfuryle. L'autre avantage est que ce procédé ne nécessite plus l'utilisation des rayons U.V, 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 Tungstein 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 Description de la procédure expérimentale de chlorosulfonation :

0.345 mole de n-dodécane 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 est la chromatographie en phase gazeuse. Le chromatogramme obtenu révèle la présence de deux groupes de pics (figure 5). 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 dodécanesulfonyle.

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-sulfonyle préparé par voie de synthèse (schéma 4) et caractérisés par les méthodes spectroscopiques usuelles d'analyse.



Schéma 4

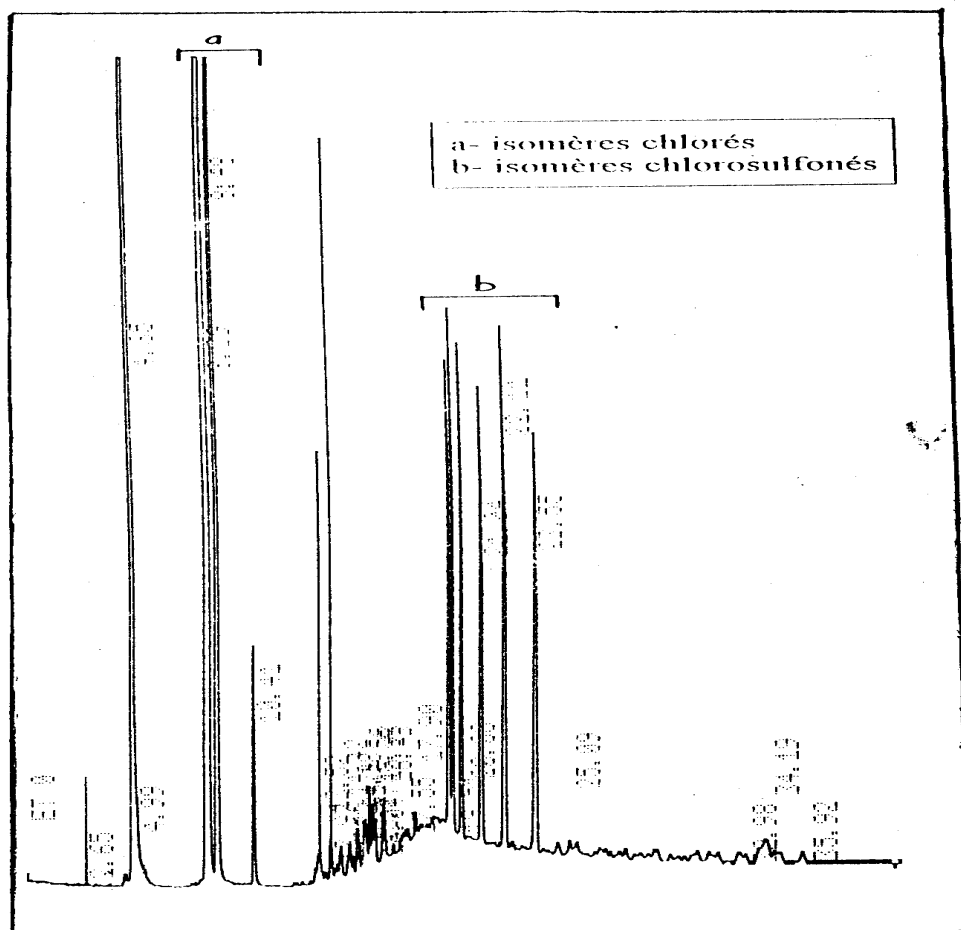


Figure 5 : Chromatogramme du mélange réactionnel issu de la chlorosulfonation du n-dodécane

Le mélange réactionnel issu de la photochlorosulfonation du n-dodécane est constitué des chlorures de dodécanesulfonyle, accompagnés des chlorododécanes et du n-dodécane non réagi. L'étape suivante consiste à séparer les chlorures de dodécanesulfonyle du mélange réactionnel.

III-4 Séparation des chlorures de dodécanesulfonyle secondaires du mélange réactionnel :

La procédure suivie est l'extraction liquide-liquide en utilisant un solvant sélectif tel que l'acétonitrile [6]. Toutefois d'après la littérature [7a, 7b, 8], 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'émulsion.

Les phases d'acétonitrile sont rassemblées à la fin et lavées avec de l'hexane, pour éliminer toute trace d'hydrocarbure. Un schéma illustrant les différentes étapes effectuées jusqu'à l'obtention des chlorures de dodécanesulfonyle et leur transformation en sulfonamides est proposé (schéma 5).

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

L'analyse de la phase apolaire par C.P.G, révèle la présence exclusive des chlorododécane et du n-dodécane 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 1775 et à 1335 cm^{-1} . Elles correspondent bien à celles citées par la littérature, relatives aux groupements SO_2 dans les chlorures d'alcanesulfonyle [9]. 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 [9]. Cette analyse confirme bien, que la phase apolaire est essentiellement constituée de chlorododécane et du n-dodécane non réagi.

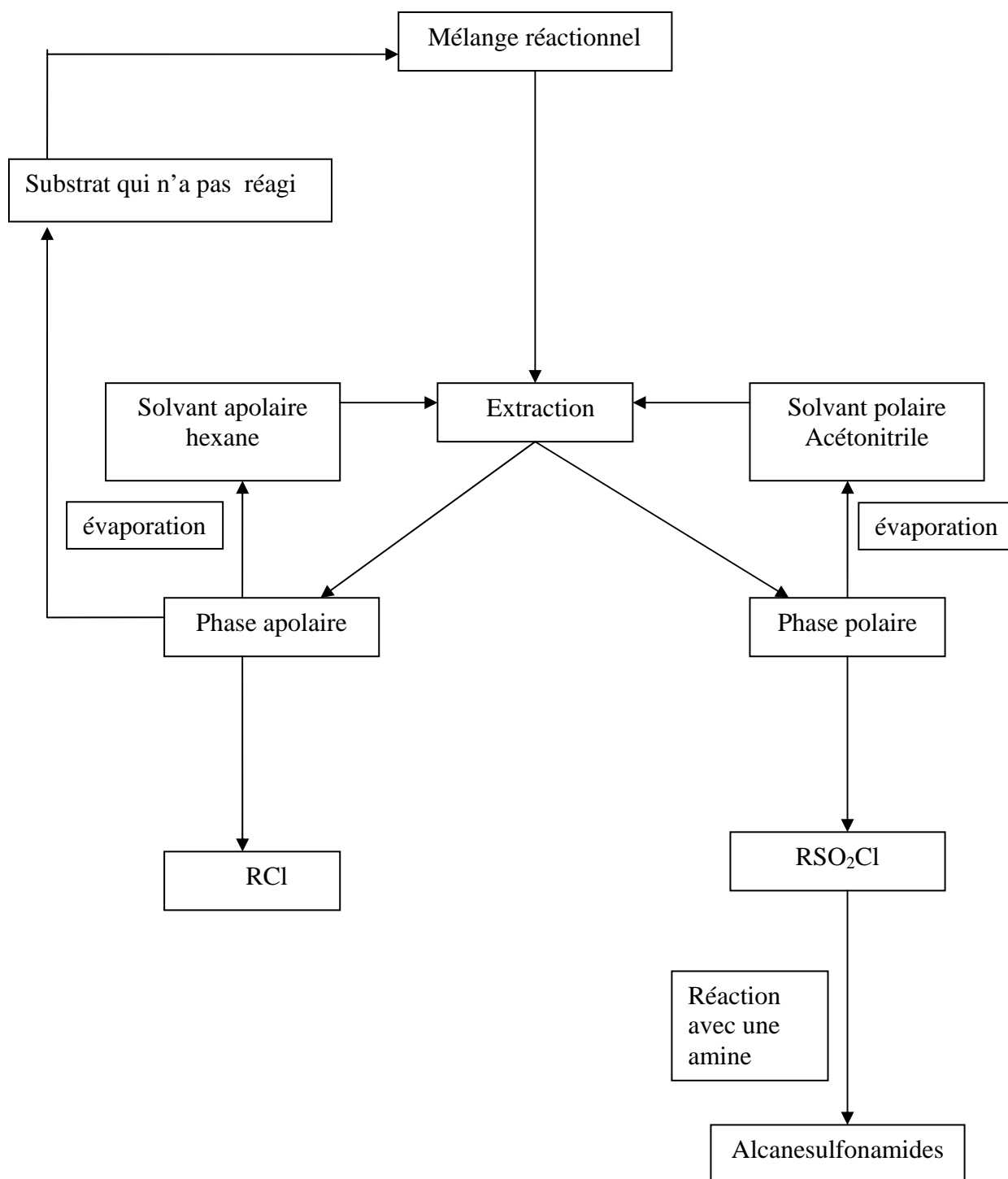


Schéma 5: Processus de séparation des produits de la réaction de chlorosulfonation

III-5 Analyse des isomères de position du chlorure de dodécanesulfonyle 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 du chlorure de dodécanesulfonyle. Contrairement aux chlorures, l'ensemble des chlorures de dodécanesulfonyle ont pu être séparés sauf pour les isomères 5 et 6.

L'analyse des spectres de masse obtenus lors de l'analyse par GC-MS en mode I.E (figures 6 et 7), révèle 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 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 6).

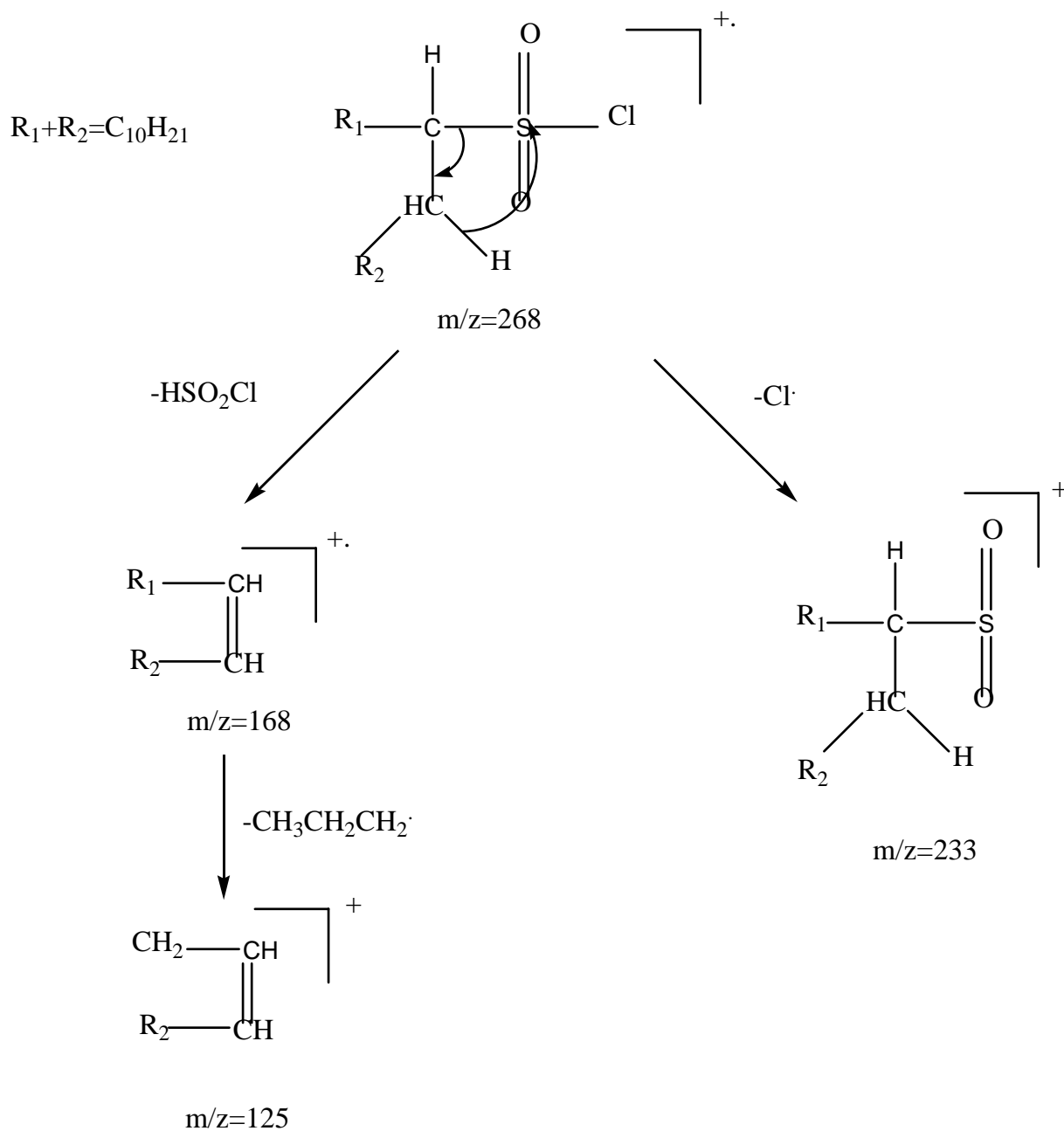


Schéma 6: Proposition de fragmentation des chlorures de dodécanesulfonyle secondaires

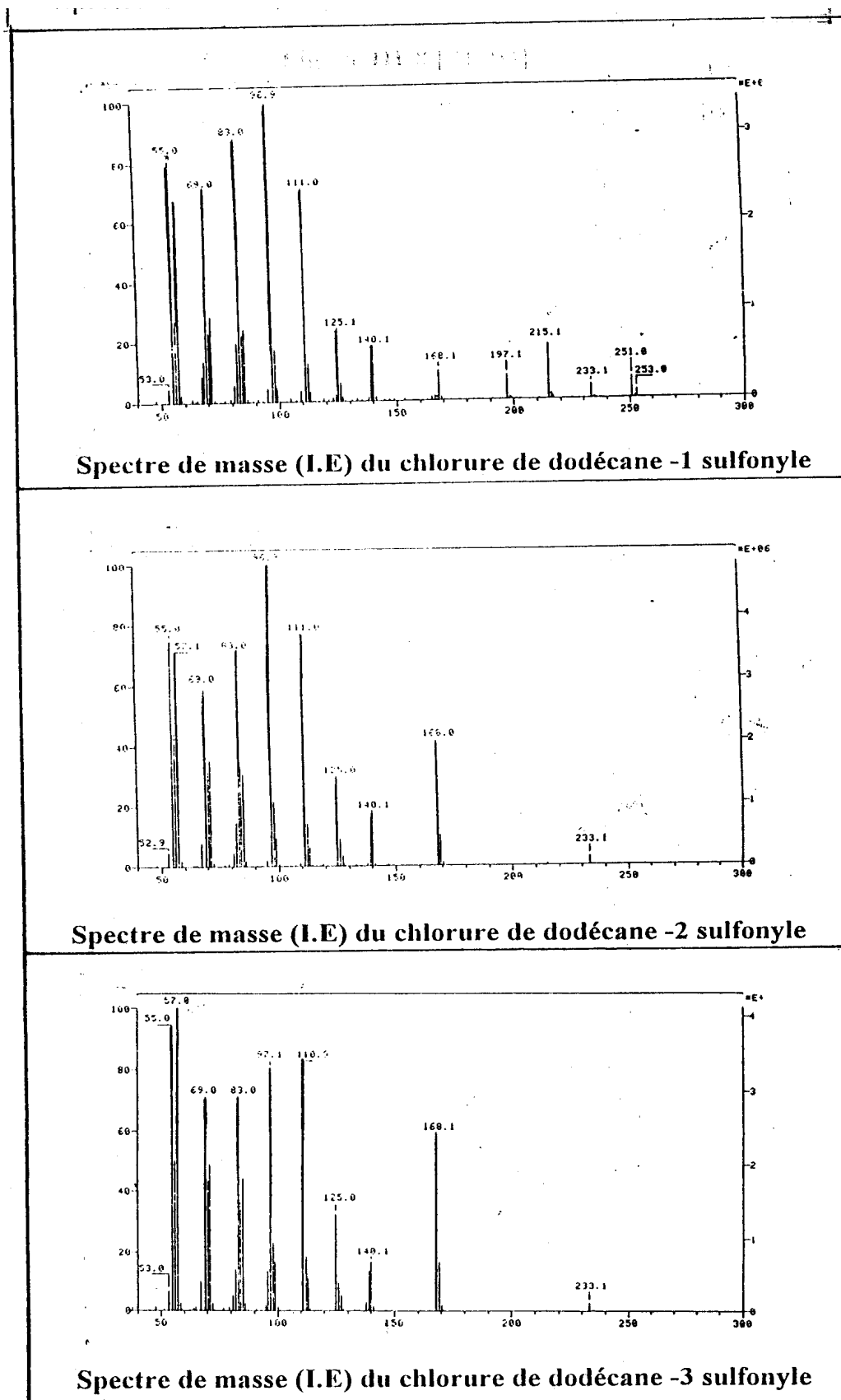


Figure 6: Spectres de masse.

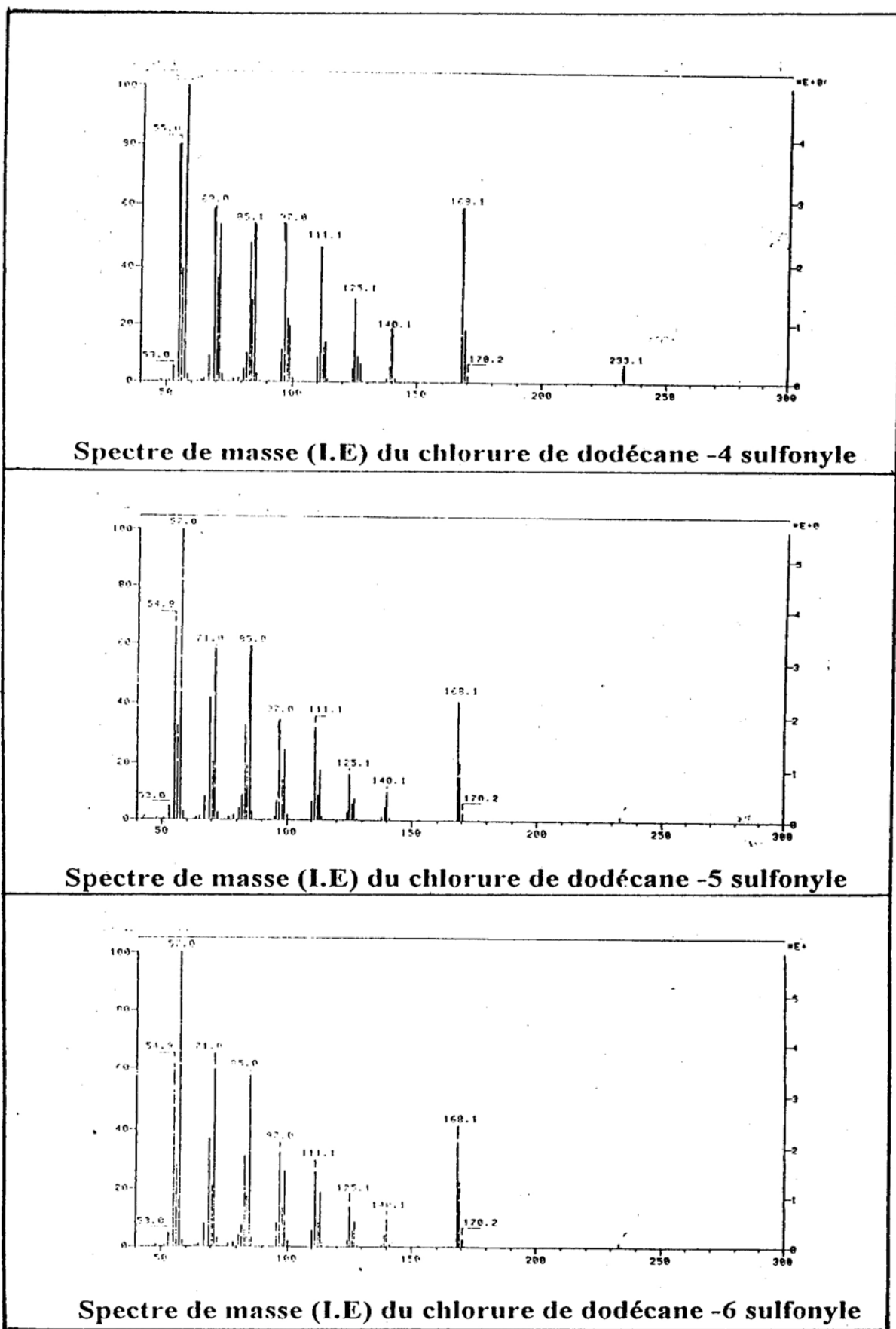


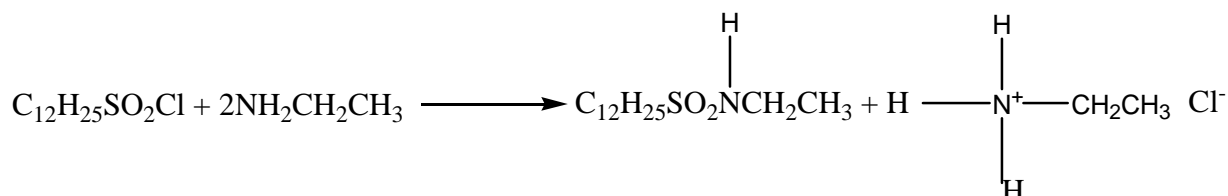
Figure7: Spectres de masse.

Les chlorures de dodécanesulfonyle ainsi obtenus sont dérivés en N-éthyl dodécanesulfonamides, N-éthanol dodécanesulfonamides et en dodécanesulfonamido acétates de sodium.

B- Synthèse des N-éthyl dodécanesulfonamides primaire et secondaires:

I- Synthèse du N-éthyl dodécanesulfonamide primaire :

L'action de l'éthylamine sur le chlorure de sulfonyle primaire donne lieu à la formation de la sulfonamide correspondante :



Mode opératoire:

Une solution de 10 m moles de chlorure de dodécanesulfonyle et 10 ml d'éther sec sont ajoutés goutte à goutte, sous agitation magnétique à 0°C, à une solution de 40 m moles d'éthylamine dans 10 ml d'éther sec. A la fin de l'addition, le mélange est chauffé à reflux pendant 30 mn. Le mélange refroidi, est filtré. On obtient alors un solide blanc. Le produit est ensuite purifié par recristallisation dans l'eau. Le rendement obtenu est de 80.58 %. L'analyse par C.P.G du sulfonamide ainsi obtenue révèle la présence d'un seul pic à $t_r = 14$ mn. L'analyse a été réalisée en isotherme à $T_c = 220^\circ\text{C}$ avec $T_d = 250^\circ\text{C}$ et $T_{inj} = 250^\circ\text{C}$.

II- Analyse du N-éthyl dodécane-1-sulfonamide :

Les résultats de l'analyse du N-éthyl dodécanesulfonamide sont résumés comme suit :

II-1 Analyse par Infra-Rouge :

L'analyse par I.R. (figure 8) du solide blanc a été effectuée en pastille KBr, et montre les deux bandes d'absorption du groupement sulfonamide $\text{—SO}_2\text{—NH}$ (Tableau 5) :

Tableau 5: Bandes caractéristiques d'absorption du groupement $\text{—SO}_2\text{—NH}$:

Résultats expérimentaux		Littérature [3]	
1318 cm^{-1}	1138.2 cm^{-1} ($\text{SO}_2\text{—NH}$)	1335 cm^{-1}	1175 cm^{-1} ($\text{SO}_2\text{—NH}$)
	3289.2 cm^{-1} (N-H)		3335 cm^{-1} (N-H)

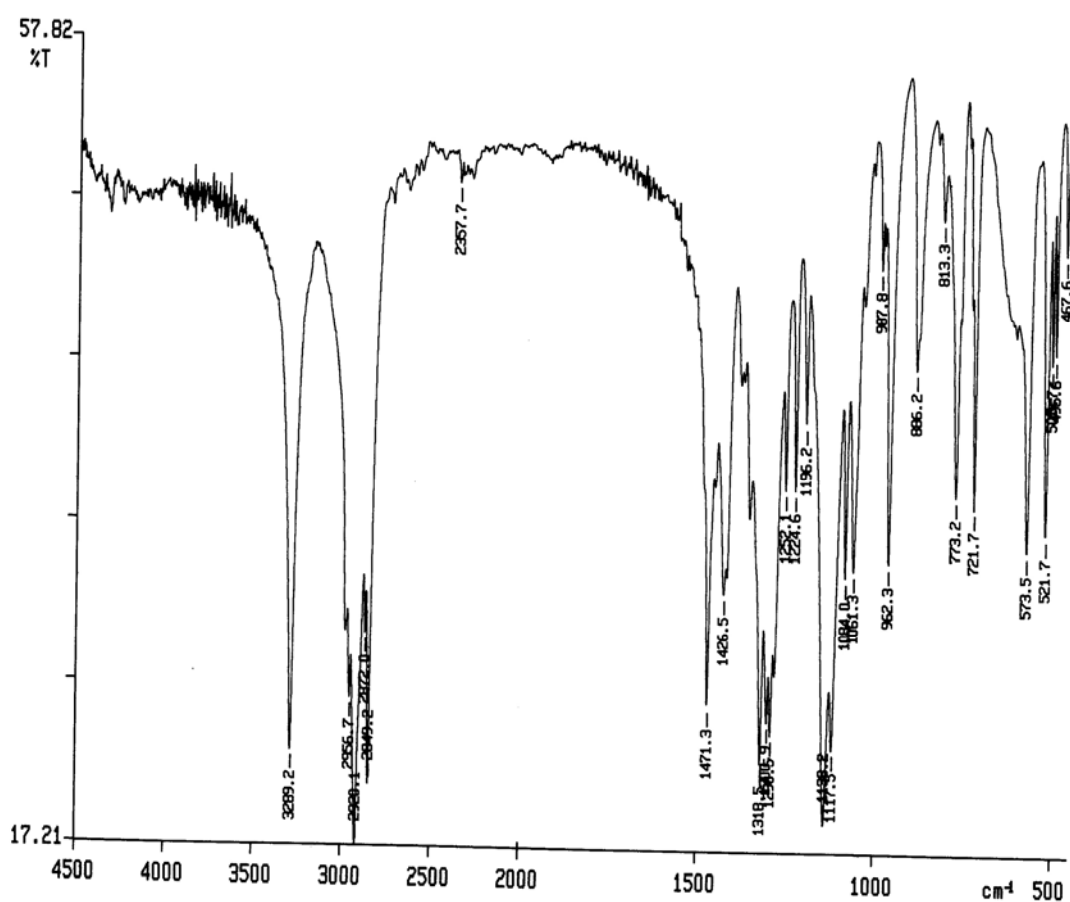


Figure 8: Spectre I.R. du N-éthyl dodécane-1-sulfonamide

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

A l'examen du spectre de masse obtenu par l'analyse par GC-MS en mode E.I (figure 9), il est remarqué la présence du pic à m/z 233 et qui correspond au départ du fragment $[\text{HNC}_2\text{H}_5]^+$, conduisant au fragment $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_2]^+$. Il est repéré également les pics à m/z 97, 83 et 69 qui correspondent respectivement aux fragments $[\text{C}_7\text{H}_{13}]^+$, $[\text{C}_6\text{H}_{11}]^+$ et $[\text{C}_5\text{H}_9]^+$, 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 observés [10] (schéma 7-1 et 7-2).

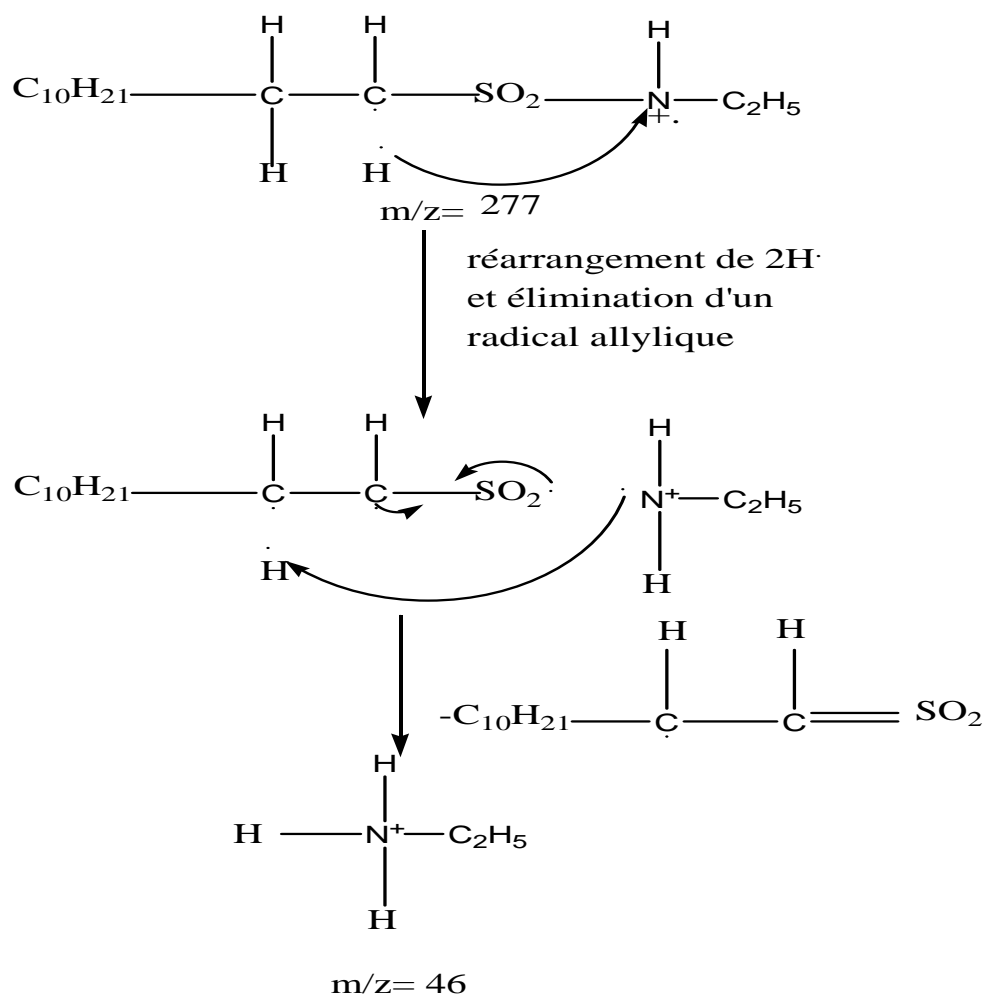


Schéma 7-1 : Proposition de fragmentation du N-éthyl dodécane-1-sulfonamide

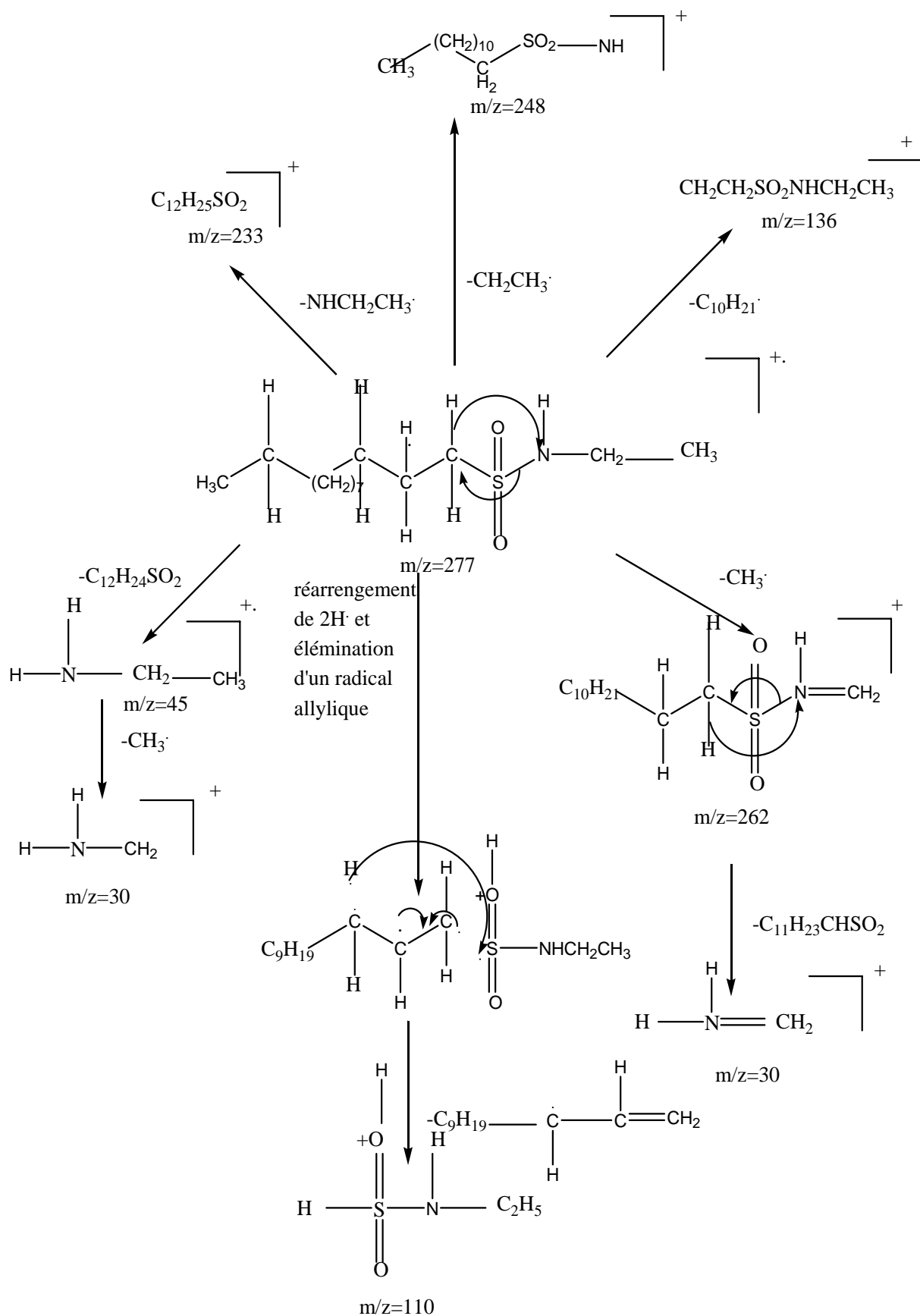


Schéma 7-2: Proposition de fragmentation du N-éthyl dodécane-1-sulfonamide

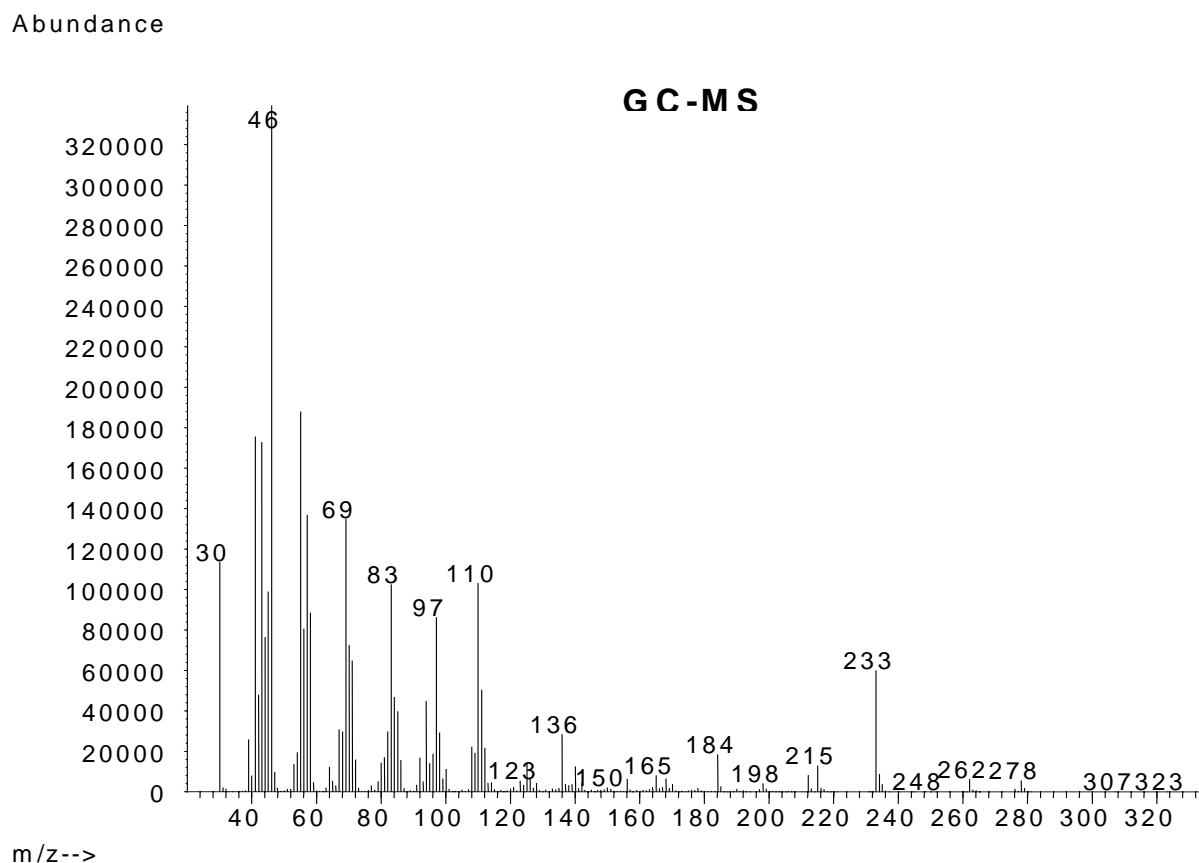


Figure 9 : GC-MS/EI du N-éthyl dodécanesulfonamide.

II-3 Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire du proton :

L'analyse du N-éthyl dodécanesulfonamide (schéma 8) par R.M.N du proton (figure 10), réalisée dans du chloroforme deutéré avec le tétraméthylsilane comme standard interne, révèle les résultats suivants (tableau 6).

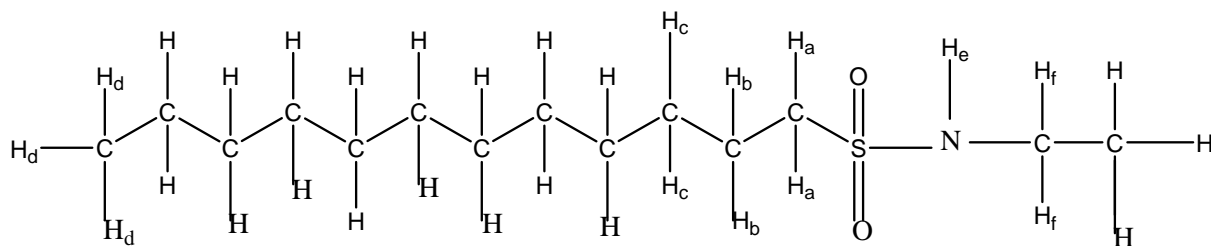


Schéma 8

Tableau 6: Déplacements chimiques du proton du N-éthyl dodécanesulfonamide primaire.

Solvant	Déplacements chimiques (ppm) et type de proton correspondant
CDCl ₃	0.81 (H _d , t, 3H, CH ₃) 1.05- 1.29 (H (m) CH ₂ , 19H). 1.32 (H _c , q _i , 2H, CH ₂). 1.71 (H _b , q _i , 2H, CH ₂). 2.93(H _f , q, 2H, CH ₂). 3.1 (H _a , t, 2H, CH ₂). 4.16 (H _e , pic large, 1H, NH).

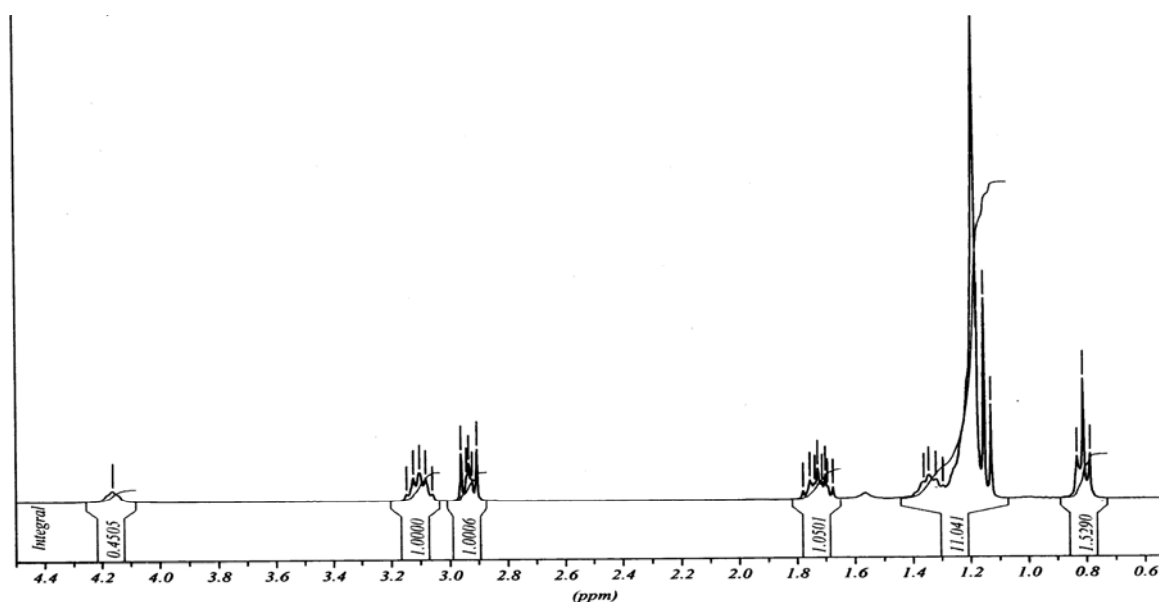


Figure 10 : Spectre R.M.N H¹ du N-éthyl dodécane-1-sulfonamide

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

Les résultats d'analyse du N-éthyl dodécane-1-sulfonamide (schéma 9) par R.M.N du ¹³C (figure 11), réalisée dans les mêmes conditions que la R.M.N du proton, sont repris dans le tableau 7 où les déplacement chimiques sont donnés.

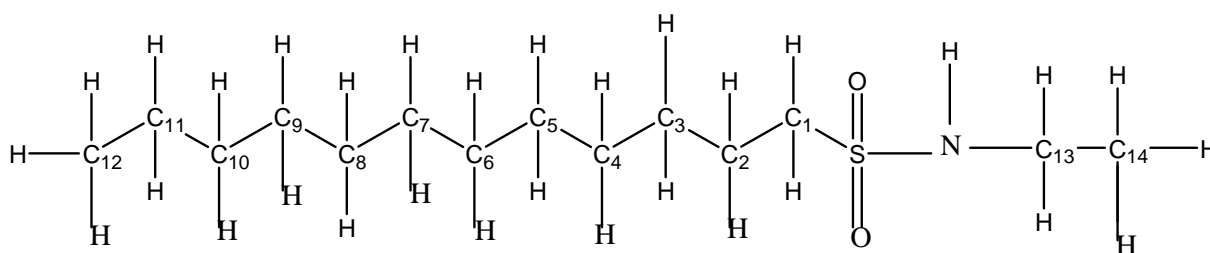


Schéma 9

Tableau 7: Déplacements chimiques du ^{13}C du N-éthyl dodécane-1-sulfonamide primaire.

RMN ^{13}C	C ₁₃	C ₁₄	C ₁ - C ₁₂
Résultats expérimentaux (ppm)	38.65	32.29	53.11 (C ₁), 29.99, 29.90, 29.72, 29.69, 29.50, 28.69, 24.07, 23.07, 16.31, 14.52 (C ₁₂).

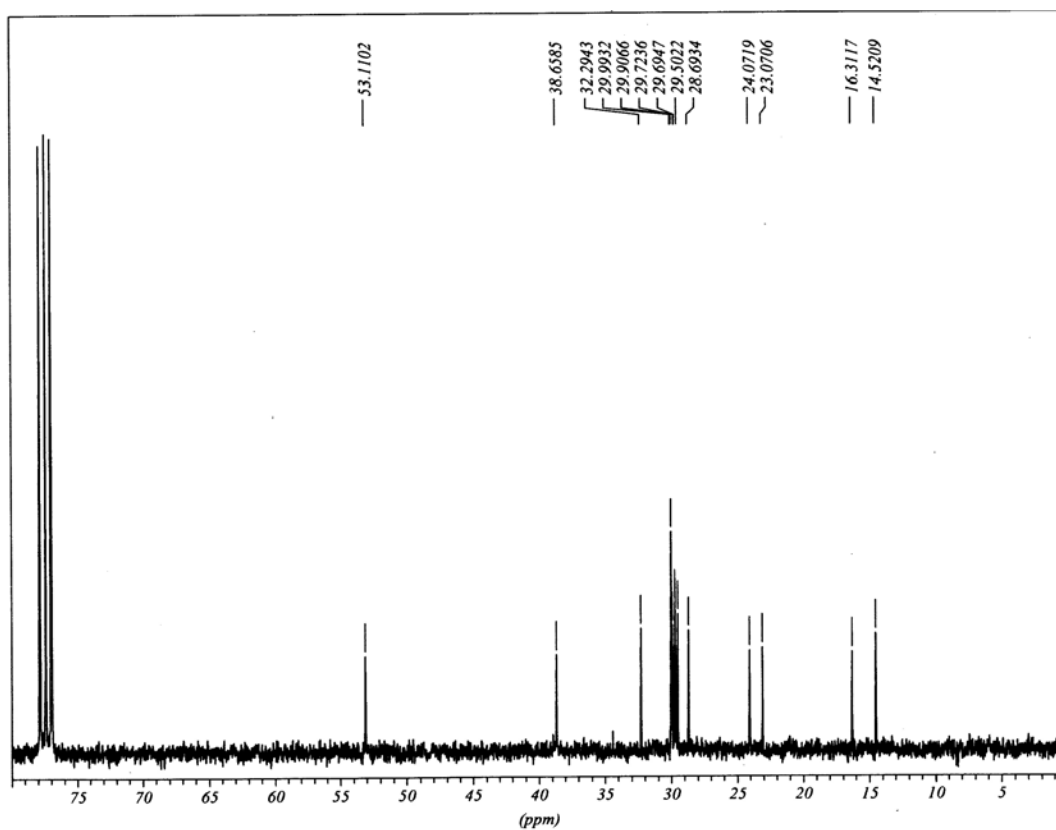


Figure 11: Spectre R.M.N du ^{13}C du N-éthyl dodécane-1-sulfonamide

II-5 Analyse élémentaire:

L'analyse élémentaire du N-éthyl dodécanesulfonamide primaire montre les résultats suivants (Tableau 8)

Tableau 8: Analyse élémentaire du N-éthyl dodécane-1-sulfonamide

$C_{12}H_{25}SO_2NHCH_2CH_3$	C %	H %	N %
Résultats théoriques	60.64	11.19	5.05
Résultats expérimentaux	61.53	12.35	5.23

III- Synthèse des N-éthyl dodécanesulfonamides secondaires :

Les mêmes conditions expérimentales utilisées pour le chlorure de dodécanesulfonyle primaire sont appliquées aux chlorures de dodécanesulfonyle secondaires. L'éther est évaporé, et un liquide jaune est récupéré.

III-1 Analyse du mélange réactionnel par C.P.G :

L'analyse chromatographique dans le cas du mélange réactionnel est effectué en deux étapes : d'abord une analyse en isotherme à 200°C des composés chlorés puis en programmation de température jusqu'à 220°C pour l'analyse des produits sulfonamides.

Le chromatogramme obtenu révèle la présence de deux groupes de pics. Le premier est constitué du n-dodécane non réagi et des composés chlorés à $t_r=4$ à 6 mn. Le second groupe est composé de six pics correspondant aux six isomères de position du N-éthyl dodécanesulfonamide bien séparés à $t_r= 10.92$ à 15 mn. L'isomère en position 1 est identifié par injection croisée du N-éthyl dodécanesulfonamide préparé séparément par voie de synthèse.

III-2 Purification des N-éthyl dodécanesulfonamides secondaires :

Un grand nombre de procédés pour la purification des sulfonamides résultant des chlorures de sulfonyle ont été rapportés par la littérature. Les méthodes utilisées sont, la précipitation à partir d'un solvant et l'extraction liquide-liquide utilisant des solvants non miscibles [11, 12, 13].

III-3 Résultats et discussion de la séparation par précipitation à froid:

Dans notre cas, nous avons testé plusieurs solvants de précipitation pour la séparation de la substance non réagie. Les résultats obtenus par observation expérimentale et par analyse C.P.G nous ont aidé à trancher dans le choix du solvant de précipitation.

L'éther de pétrole testé comme solvant de précipitation à froid a donné un précipité blanc. Après analyse de ce produit par C.P.G, il a été constaté que celui ci ne contenait que le N-éthyl dodécanesulfonamide primaire. Les secondaires sont restés dans le filtrat. l'hexane et le pentane ont été testés, sans succès. Le cyclohexane, a également permis d'obtenir un précité blanc. L'analyse par C.P.G, a révélé qu'il s'agissait du N-éthyl dodécanesulfonamide primaire.

En conclusion, la séparation des sulfonamides à chaîne grasse du mélange réactionnel par précipitation à l'aide de solvants organiques est donc inefficace.

III-4 Résultats et discussion de la séparation par extraction liquide-liquide :

Dans la littérature [13], il est rapporté que le mélange réactionnel peut être libéré des composés halogénés et d'hydrocarbure non réagi, par une extraction avec 85 % de méthanol aqueux à température ambiante. Pour cela, on ajoute au mélange réactionnel un volume égal de méthanol aqueux à 85%. Après agitation et repos d'une heure, les deux phases sont séparées. Le méthanol et l'eau sont évaporés, et le mélange d'isomères est récupéré. A l'issue de cette extraction, l'analyse par CPG révèle la présence quantitative des pics des isomères du N-éthyl dodécanesulfonamide mais accompagnés de traces de dodécane et de chlorododécanes.

III-5 Purification par chromatographie sur colonne :

Après des essais de purification par diverses méthodes préconisées par la littérature, la méthode finalement retenue est la chromatographie sur colonne de gel de silice.

Dans notre cas, deux solvants ont été utilisés. L'éther de pétrole pour faire éluer le n-dodécane et les chlorododécanes seulement, et l'acétate d'éthyle pour faire éluer les N-éthyl dodécanesulfonamides secondaires. Les étapes de purification ont été

suivies par C.P.G. Cette technique nous a permis de nous assurer que la purification des N-éthyl dodécanesulfonamides est totale. La solution est par la suite évaporée sous vide. On obtient alors un produit sous forme de pâte jaune. Le rendement obtenu pour la synthèse des N-éthyl dodécanesulfonamides secondaires est de 75.51 %.

IV- Caractérisation des N-éthyl dodécanesulfonamides:

Les résultats de l'analyse du N-éthyl dodécanesulfonamides sont résumés comme suit :

IV-1 Analyse par C.P.G après purification :

L'analyse chromatographique a été faite en isotherme à 220°C, avec la température de l'injecteur de 250 °C, et la température du détecteur de 250°C.

Le chromatogramme (figure 12) obtenu révèle la présence exclusive des six pics correspondant aux 6 isomères de position du N-éthyl dodécanesulfonamide pur à t_r de 9.92 à 14 mn.

L'isomère en position 1 a été identifié par injection croisée du N-éthyl dodécanesulfonamide primaire.

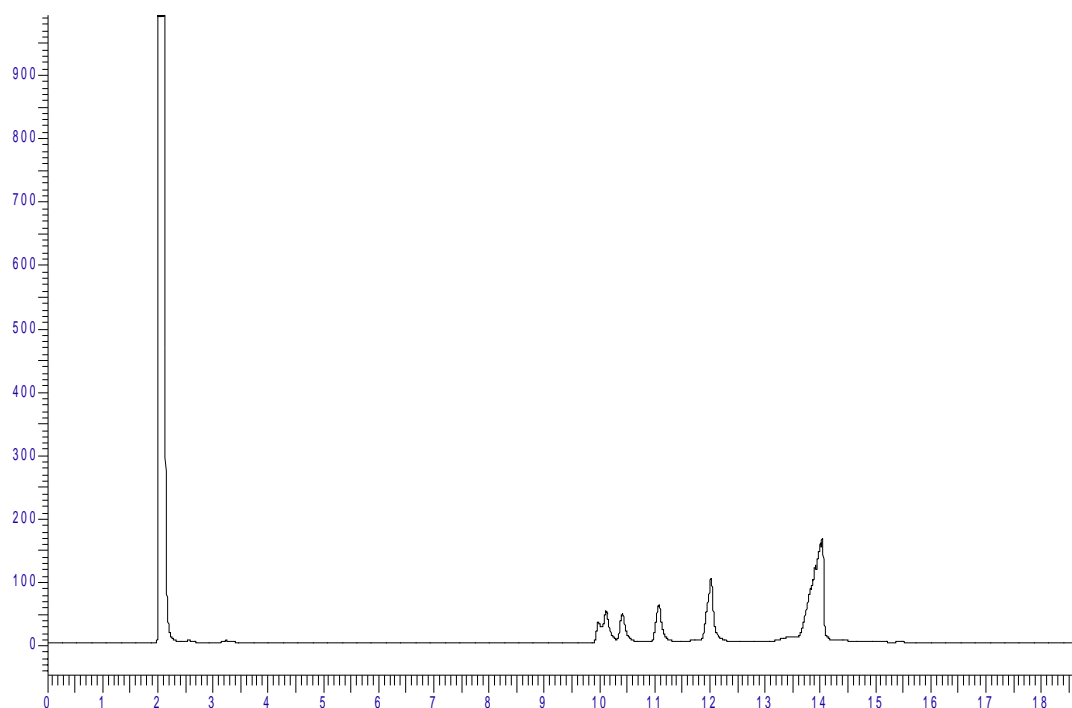


Figure 12 : Chromatogramme des N-éthyl dodécanesulfonamides secondaires

IV-2 Analyse des isomères de position du N-éthyl dodécanesulfonamide par GC-MS/EI :

L'analyse du mélange réactionnel a été réalisée par GC-MS en mode impact électronique (I.E) (figures 13, 14 et 15). Il est remarqué que le pic à m/z 168 est présent sur le spectre de masse de tous les isomère sauf pour celui en position 1. Ce pic correspond au fragment $[C_{12}H_{24}]^+$ résultant du départ du groupement $H SO_2NHCH_2CH_3$.

Il est repéré également les pics à m/z 85, 71 et 57 qui correspondent 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 [10] (schéma 10). Ainsi l'identification du spectre relatif à l'isomère primaire a été réalisée par analogie avec le spectre du N-éthyl dodécane-1-sulfonamide obtenu par voie de synthèse organique.

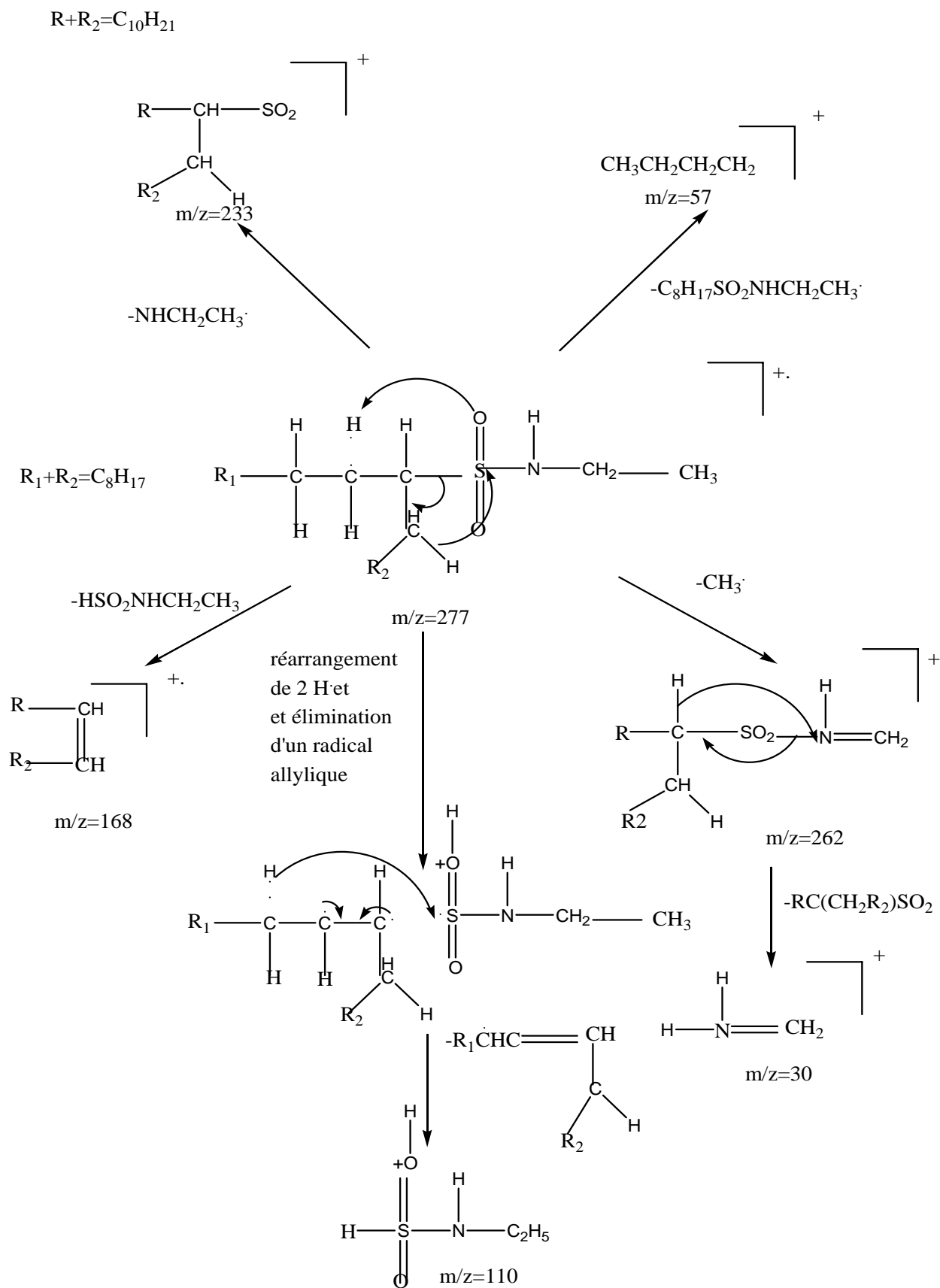


Schéma 10: Proposition de fragmentation des N-éthyl dodécanesulfonamides secondaires

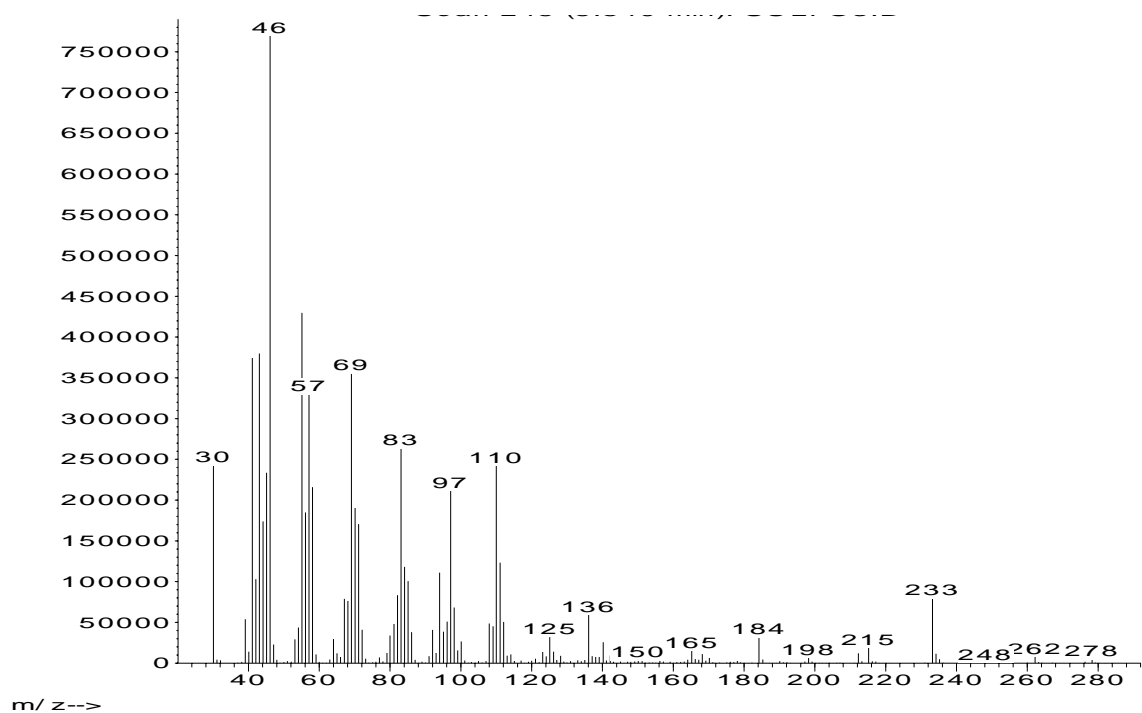


Figure 13-a: Spectre de masse (I.E.) du N-éthyl dodécane-1-sulfonamide.

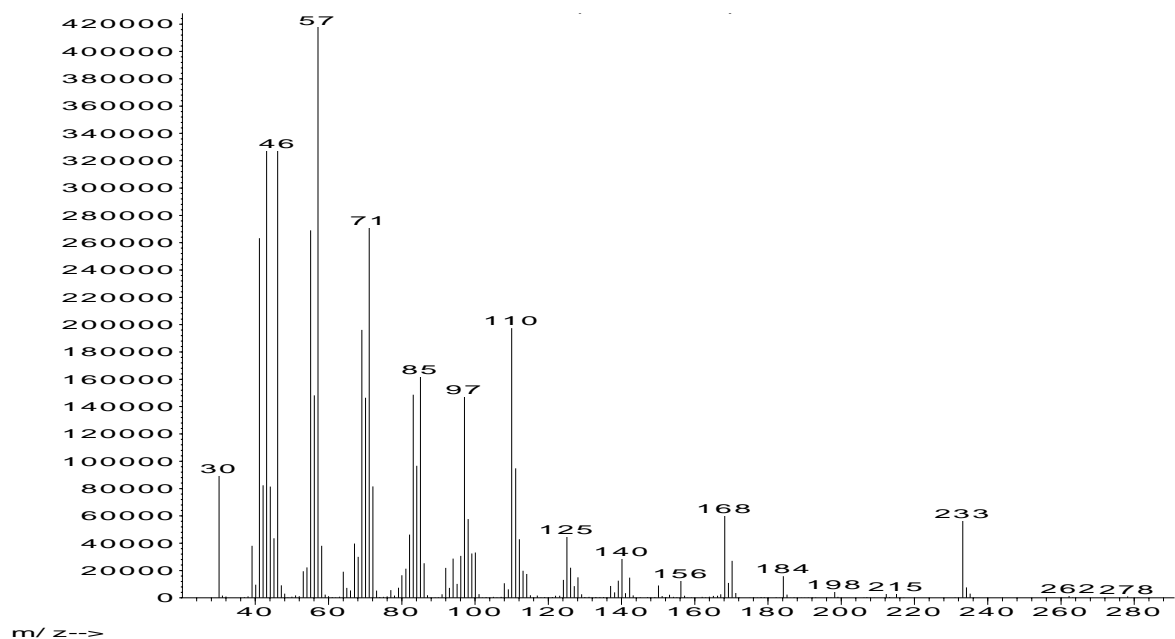


Figure 13-b : Spectre de masse (I.E.) du N-éthyl dodécane-2-sulfonamide.

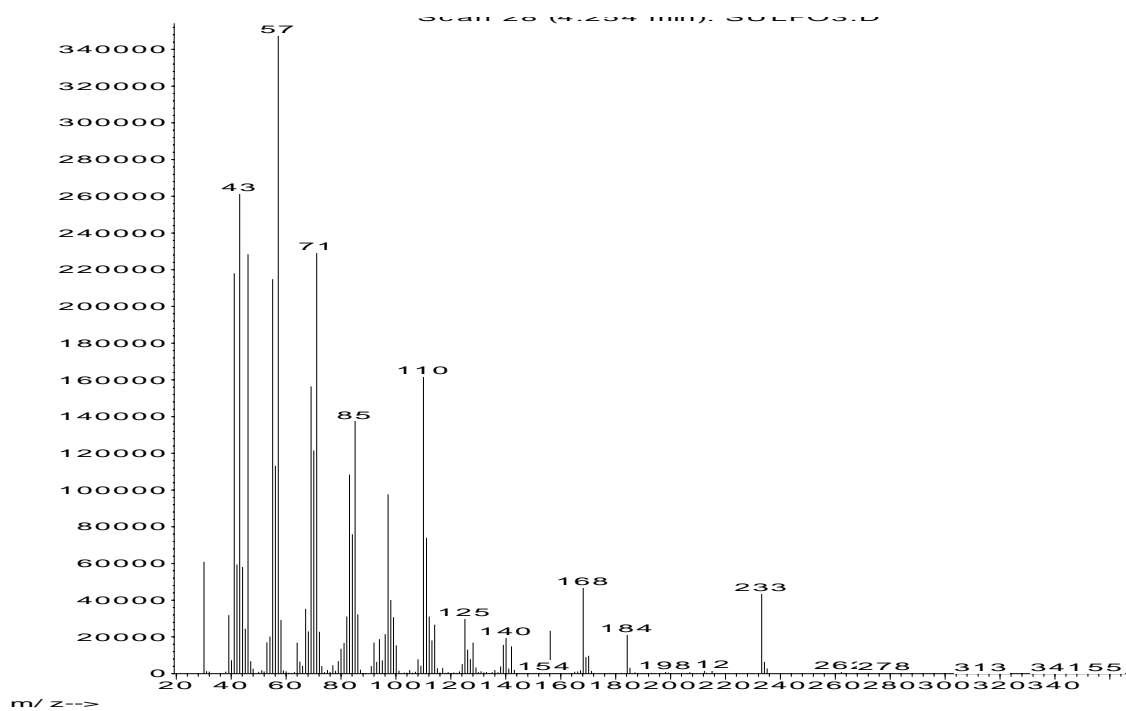


Figure 14-a : Spectre de masse (I.E) du N-éthyl dodécane-3-sulfonamide.

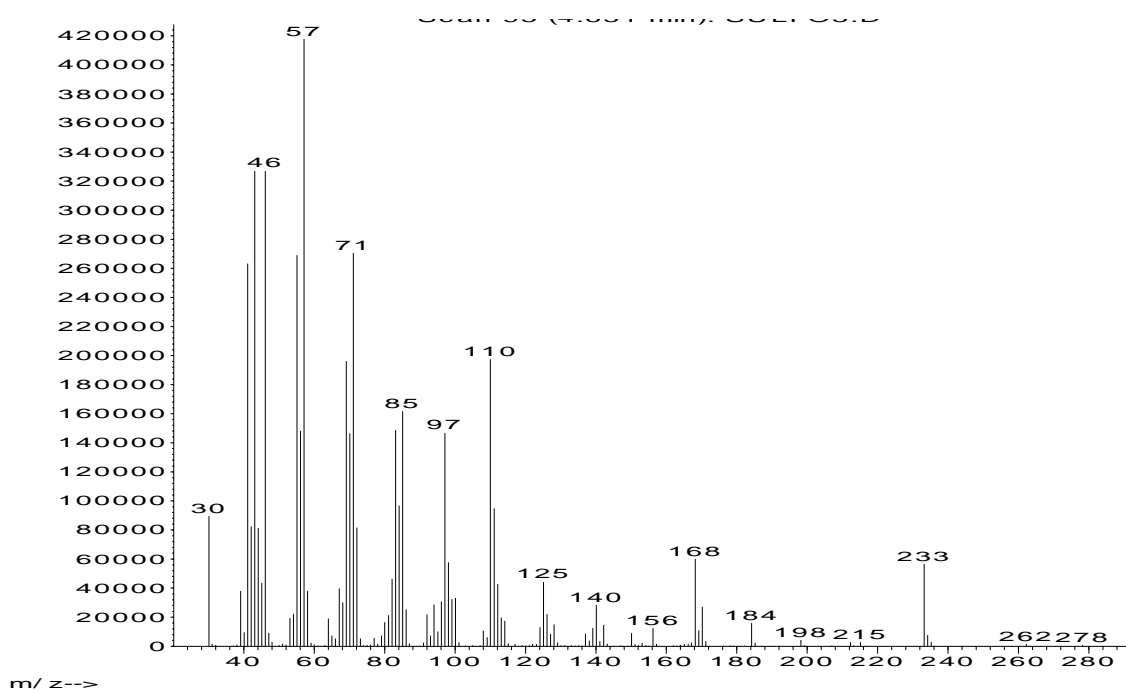


Figure 14-b : Spectre de masse (I.E) du N-éthyl dodécane-4-sulfonamide.

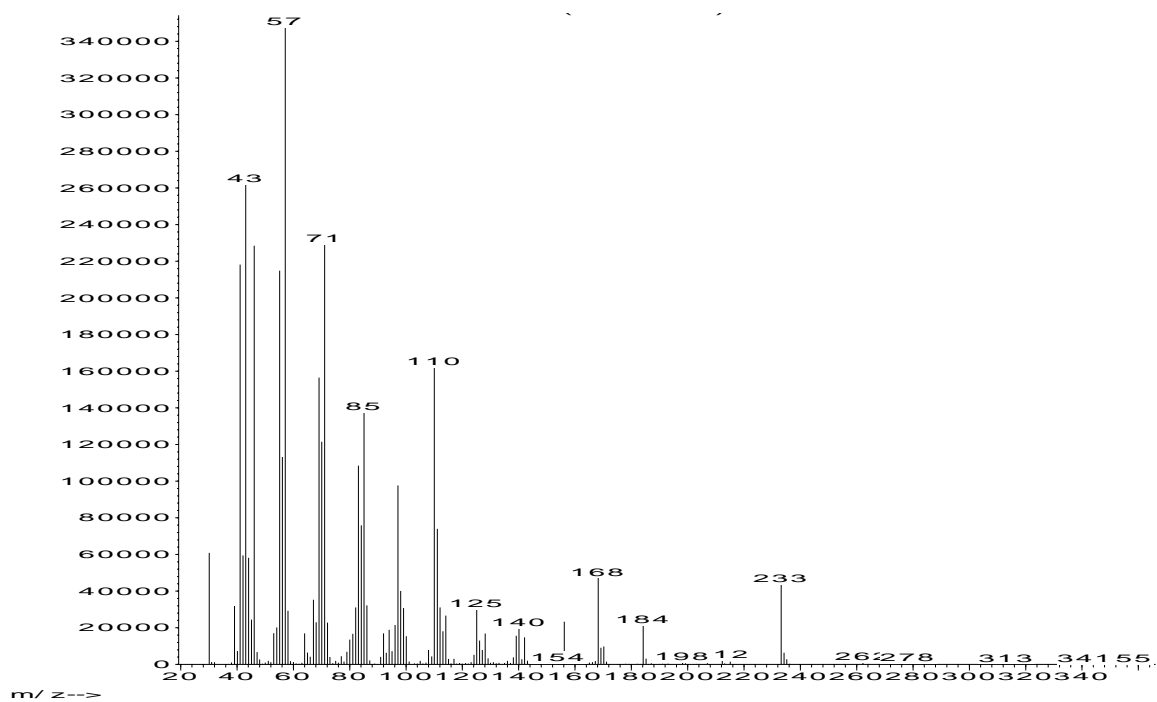


Figure 15-a : Spectre de masse (I.E.) du N-éthyl dodécane-5-sulfonamide.

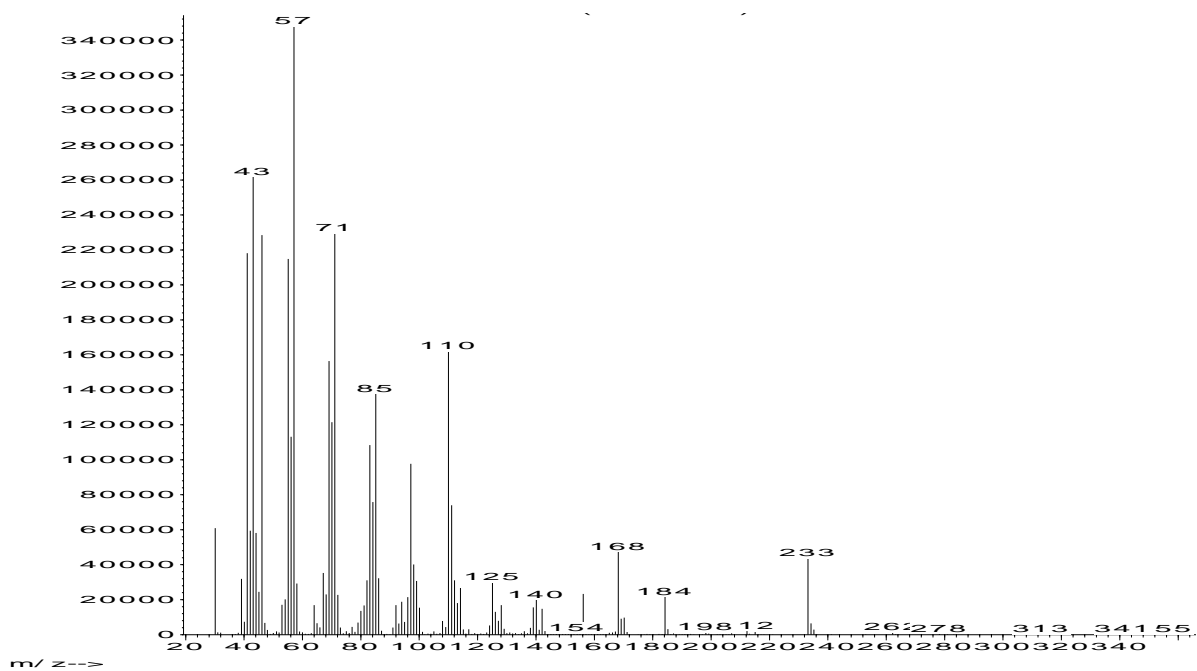
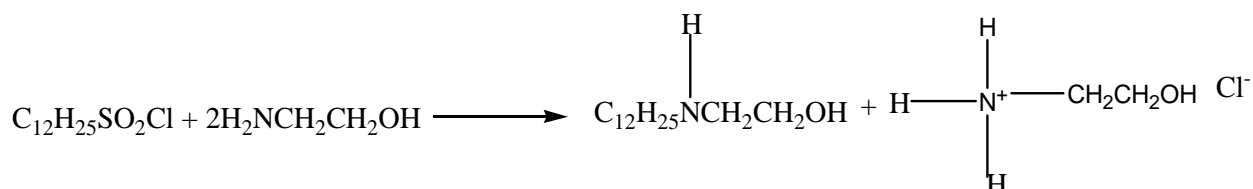


Figure 15-b : Spectre de masse (I.E.) du N-éthyl dodécane-6-sulfonamide.

C- Synthèse des N-éthanol dodécanesulfonamides primaire et secondaires

I- Synthèse du N-éthanol dodécanesulfonamide primaire :

L'action de l'éthanolamine sur le chlorure de sulfonyle primaire donne lieu à la formation de la sulfonamide correspondante :



Les conditions opératoires pour la synthèse du N-éthanol dodécanesulfonamide primaire sont similaires à celles utilisées pour la synthèse du N-éthyl dodécanesulfonamide. Après évaporation de l'éther, un solide blanc est récupéré. Le produit est ensuite purifié par recristallisation dans l'eau. La pureté de la sulfonamide ainsi obtenue est vérifiée par C.P.G. Le rendement obtenu pour la synthèse de N-éthanol dodécanesulfonamide primaire est de 90.82 %.

II- Analyse du N-éthanolamine dodécane-1-sulfonamide :

Les résultats de l'analyse du N-éthanolamine dodécane-1-sulfonamide sont résumés comme suit :

II-1 Analyse par Infra-Rouge :

L'analyse par I.R. (figure 16) du solide blanc a été effectuée en pastille KBr, et montre les deux bandes d'absorption du groupement sulfonamide- $\text{SO}_2\text{-NH}$ et du groupement -OH (tableau9):

Tableau 9: Bandes caractéristiques d'absorption des groupements $\text{-SO}_2\text{-NH}$ et OH .

Résultats expérimentaux		Littérature [3]	
1322.6 cm^{-1}	1134.7 cm^{-1} ($\text{SO}_2\text{-NH}$)	1335 cm^{-1}	1175 cm^{-1} ($\text{SO}_2\text{-NH}$)
	3300.5 cm^{-1} (N-H)		3335 cm^{-1} (N-H)
1429.2 cm^{-1}	1322.6 cm^{-1} (OH)	1420 cm^{-1}	1330 cm^{-1} pour OH

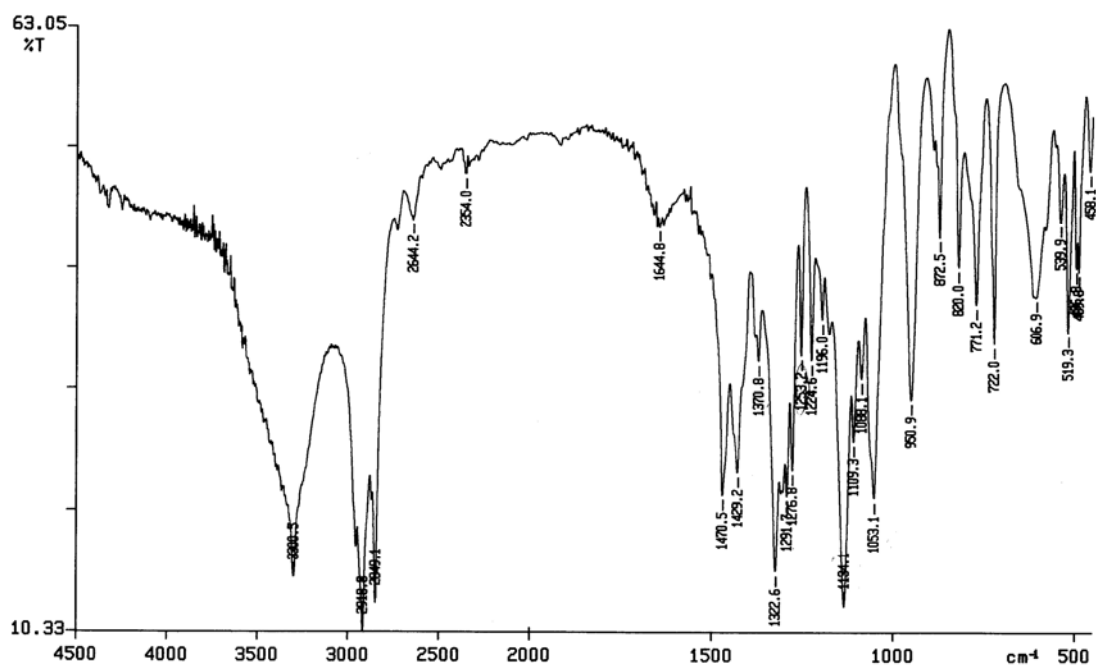


Figure 16: Spectre I.R du N-éthanol dodécanesulfonamide primaire

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

L'analyse du N-éthanol dodécane-1-sulfonamide a été réalisée par GC-MS en mode I.E (figure 17). Il est remarqué la présence du pic à m/z 233 et qui correspondrait au fragment $[C_{12}H_{25}SO_2]^+$. On remarque aussi la présence du pic de base à m/z 30. Il correspondrait au fragments $[CH_2O]^+$, et pourrait correspondre également au fragment $[NHCH_3]^+$. Le pic à m/z 262 est présent sur le spectre de masse. Ce pic correspondrait au fragment $[C_{12}H_{25}SO_2NHCH_2]^+$. Il est repéré également les pics à m/z 85, 71 et 57 qui correspondent 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 [10] (schéma 11).

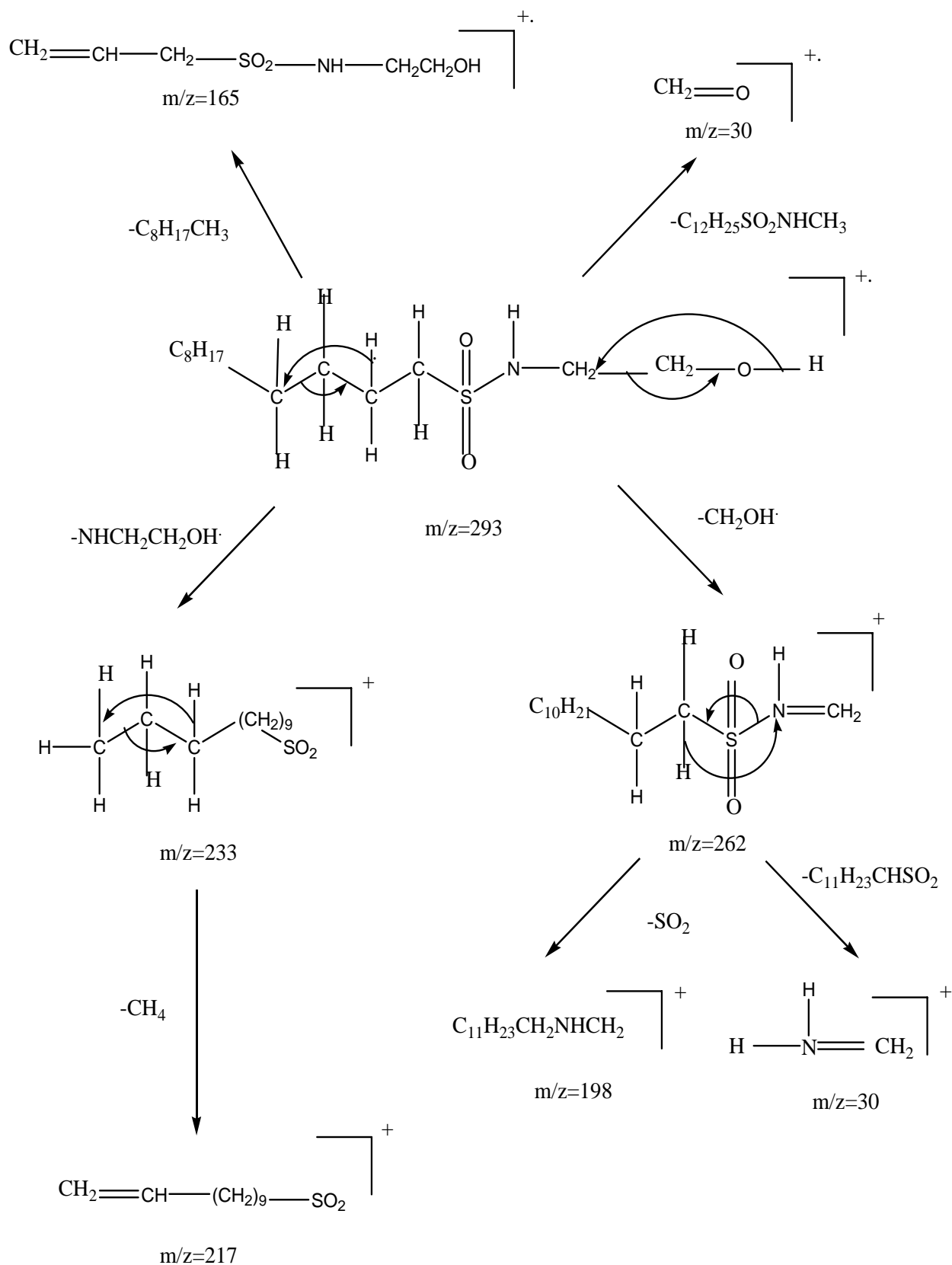


Schéma 11: Proposition de fragmentation du N-éthanol dodécane-1-sulfonamide

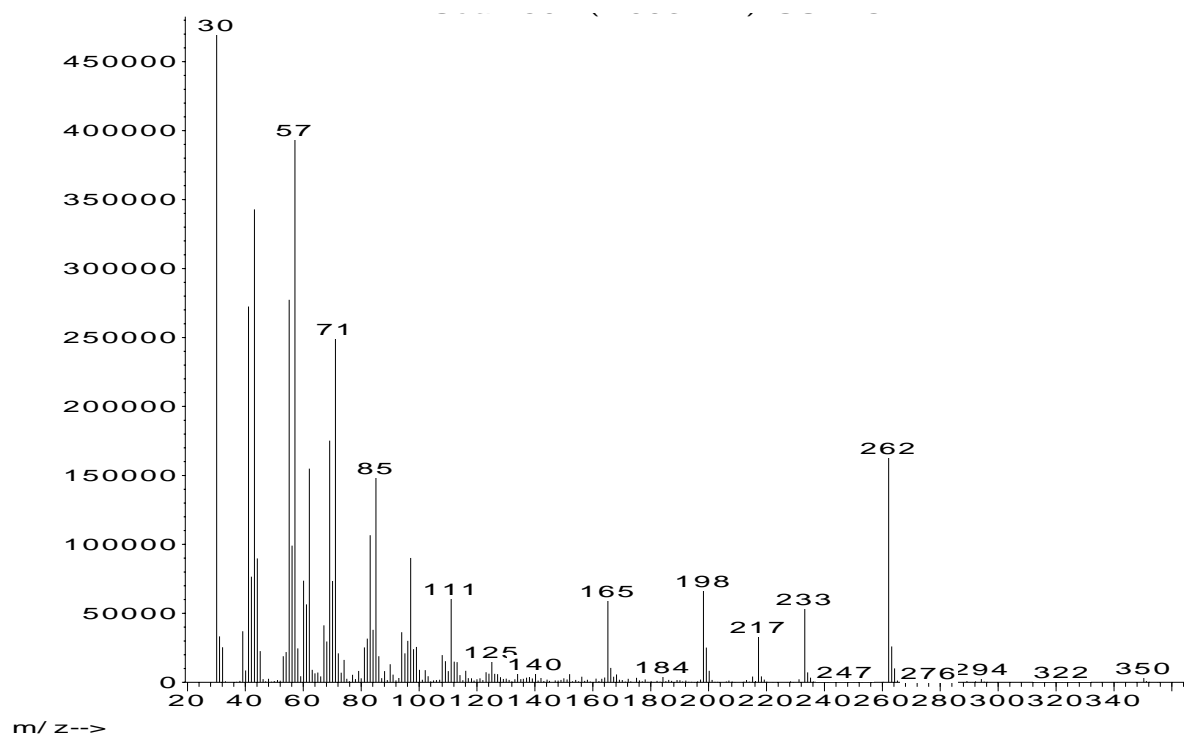


Figure 17: Spectre de masse du N-éthanol dodécane-1-sulfonamide

II-3 Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire du Proton :

L'analyse du N-éthanol dodécane-1-sulfonamide (schéma 12) par R.M.N du proton (figure 18), réalisée dans du chloroforme deutéré avec le tétraméthylsilane comme standard interne, révèle les résultats suivants (tableau 10) :

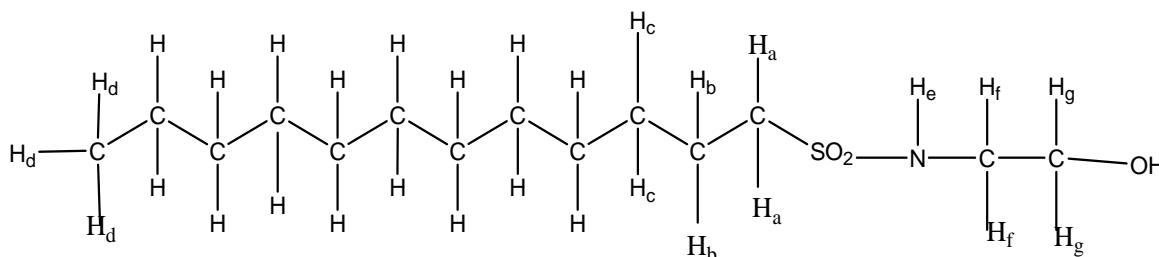


Schéma 12

Tableau 10: Déplacements chimiques du proton du N-éthanol dodécanesulfonamide primaire.

Solvant	Déplacements chimiques (ppm) et type de proton correspondant
CDCl ₃	0.75 (H _c , t, 3H, CH ₃) 1-1.22 (H, m, 16H, CH ₂). 1.3 (H _d , q _i , 2H, CH ₂). 1.67 (H _b , q _i , 2H, CH ₂). 2.92 (H _f , t, 2H, CH ₂). 3.14 (H _g , t, 2H, CH ₂). 3.64 (H _a , t, 2H, CH ₂). 4.93 (H _e , pic large, 1H, NH).

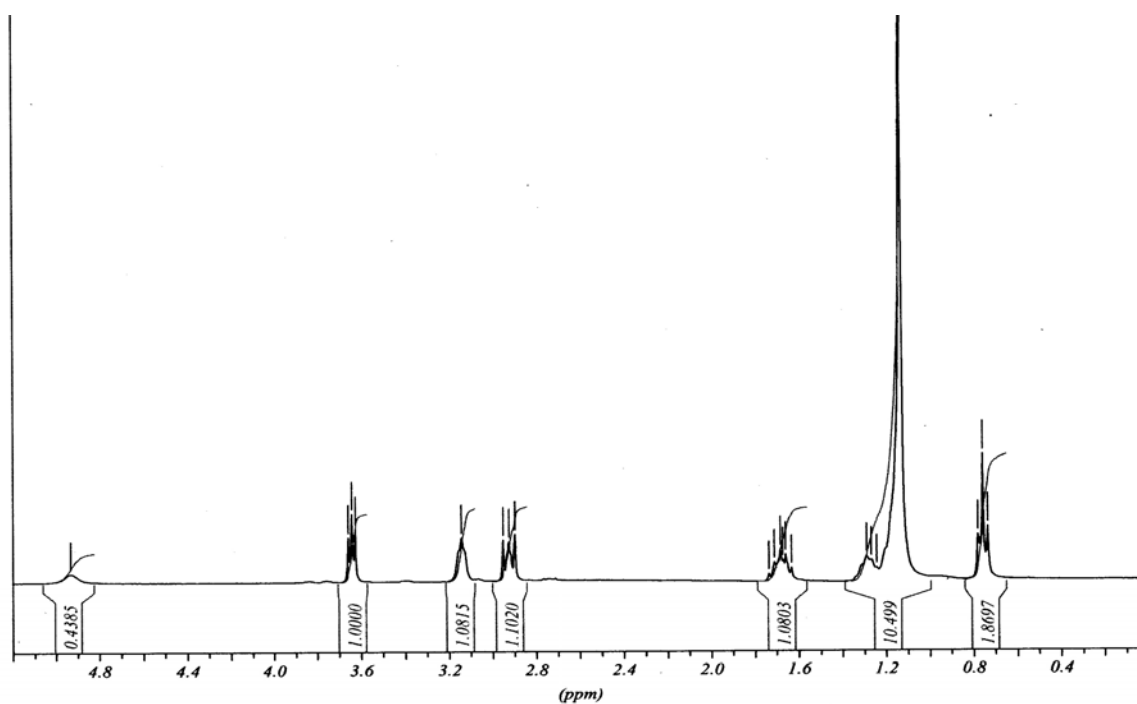


Figure 18: Spectre R.M.N H¹ du N-éthanol dodécane-1-sulfonamide

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

L'analyse du N-éthanol dodécanesulfonamide primaire (schéma 13) par R.M.N du ^{13}C (figure 19), réalisée dans les mêmes conditions que la R.M.N du proton, sont repris dans le tableau 11 où les déplacements chimiques sont donnés.

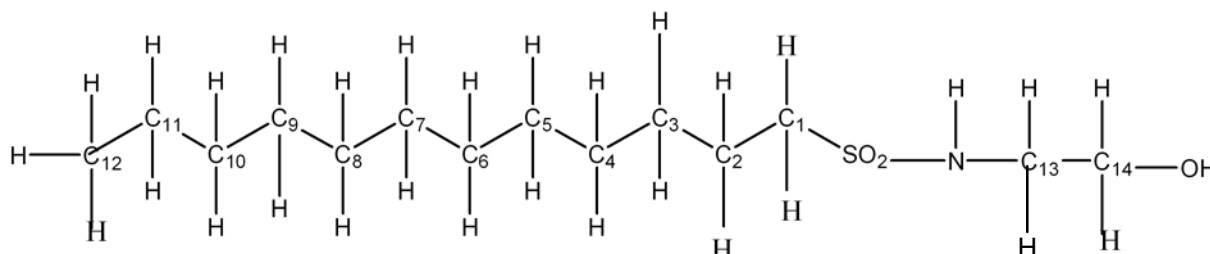


Schéma13

Tableau 11: Déplacements chimiques du ^{13}C du N-éthanol dodécanesulfonamide primaire.

RMN ^{13}C	C ₁₃	C ₁₄	C ₁ - C ₁₂
Résultats expérimentaux (ppm)	45.68	62.30	53.14 (C ₁), 32.29, 30.00, 29.92, 29.72, 29.51, 28.69, 24.00, 23.08, 14.52 (C ₁₂).

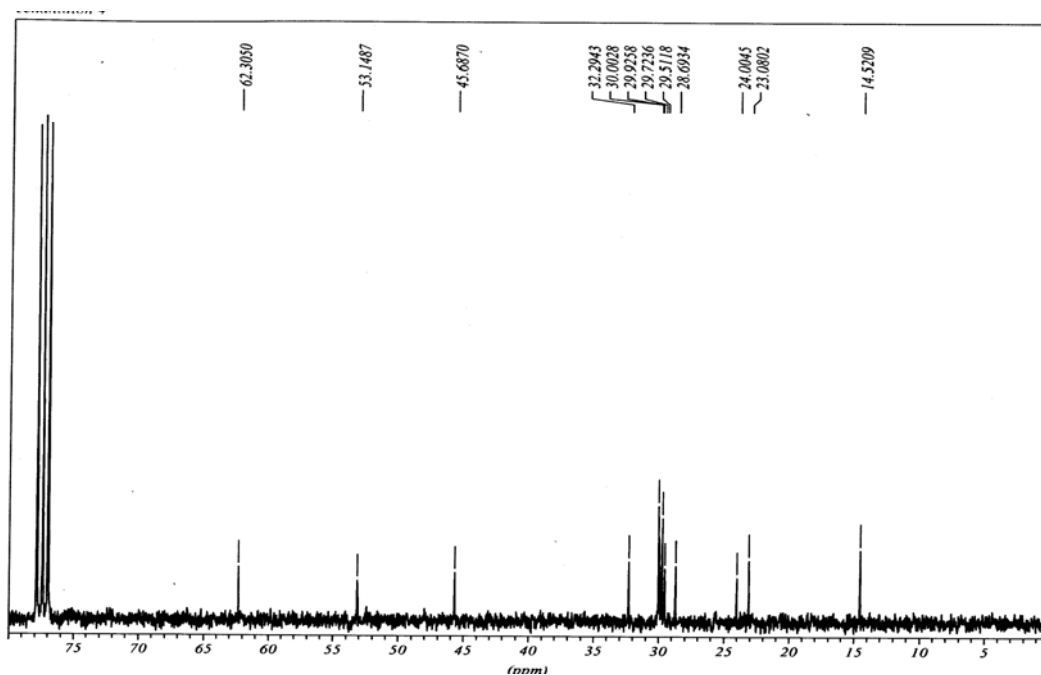


Figure19: Spectre R.M.N ^{13}C du N-éthanol dodécanesulfonamide primaire

II-5 Analyse élémentaire:

L'analyse élémentaire du N-éthanol dodécanesulfonamide primaire montre les résultats suivants (Tableau 12)

Tableau 12: Analyse élémentaire du N-éthanol dodécane-1-sulfonamide

$C_{12}H_{25}SO_2NHCH_2CH_2OH$	C %	H %	N %
Résultats théoriques	57.33	10.58	4.77
Résultats expérimentaux	57.28	11.86	5.08

III-Synthèse des N-éthanol dodécanesulfonamides secondaires :

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

III-1 Analyse du mélange réactionnel par C.P.G :

L'analyse chromatographique dans le cas du mélange réactionnel est effectuée en deux étapes, d'abord une analyse en isotherme à 200°C des composés chlorés puis en programmation de température jusqu'à 250°C pour l'analyse des N-éthanol dodécanesulfonamides secondaires.

Le chromatogramme obtenu l'analyse du liquide jaune par chromatographie en phase gazeuse, révèle la présence de deux groupes de pics. Le premier est constitué du n-dodécane non réagi à $t_r = 3$ mn et des composés chlorés à $t_r = 4$ à 6 mn. Le second groupe est composé de six pics correspondant aux six isomères de position du N-éthanol dodécanesulfonamide bien séparés à $t_r = 15,2$ à 22 mn.

L'isomère en position 1 est identifié par injection croisée du N-éthanol dodécanesulfonamide préparés séparément par voie de synthèse.

III-2 Purification des N-éthanol dodécanesulfonamides secondaires :

La présence d'impuretés même en petites quantités dans les N-éthanol dodécanesulfonamides altère considérablement les propriétés de surface

fondamentales, tel que la C.M.C et la tension superficielle, de ces derniers [14, 15, 16, 17, 18, 19].

Pour les N-éthanol dodécanesulfonamides également, seule la purification par chromatographie sur colonne donne des résultats satisfaisants, car en utilisant les autres méthodes, les sulfonamides sont toujours accompagnés de produits secondaires.

Pour la chromatographie sur colonne, deux solvants ont été utilisés : l'éther de pétrole pour faire éluer le n-dodécane et les chlorododécanes seulement, et l'acétate d'éthyle pour faire éluer les N-éthanol dodécanesulfonamides secondaires. Après purification des N-éthanol dodécanesulfonamides secondaires, le rendement obtenu est de 88.82%.

IV- Caractérisation des N-éthanol dodécanesulfonamides secondaires:

Les résultats de l'analyse des N-éthanol dodécanesulfonamides secondaires sont résumés comme suit :

IV-1 Analyse par C.P.G après purification :

L'analyse chromatographique a été faite en isotherme à 250°C, avec la température de l'injecteur de 270 °C, et la température du détecteur de 270°C.

L'analyse directe du N-éthanol dodécanesulfonamide après purification a été réalisée par chromatographie sur colonne. Le chromatogramme (figure 20) obtenu révèle la présence des six pics correspondant aux 6 isomères de position du N-éthanol dodécanesulfonamide pure à $t_r = 14$ à 20.90 mn.

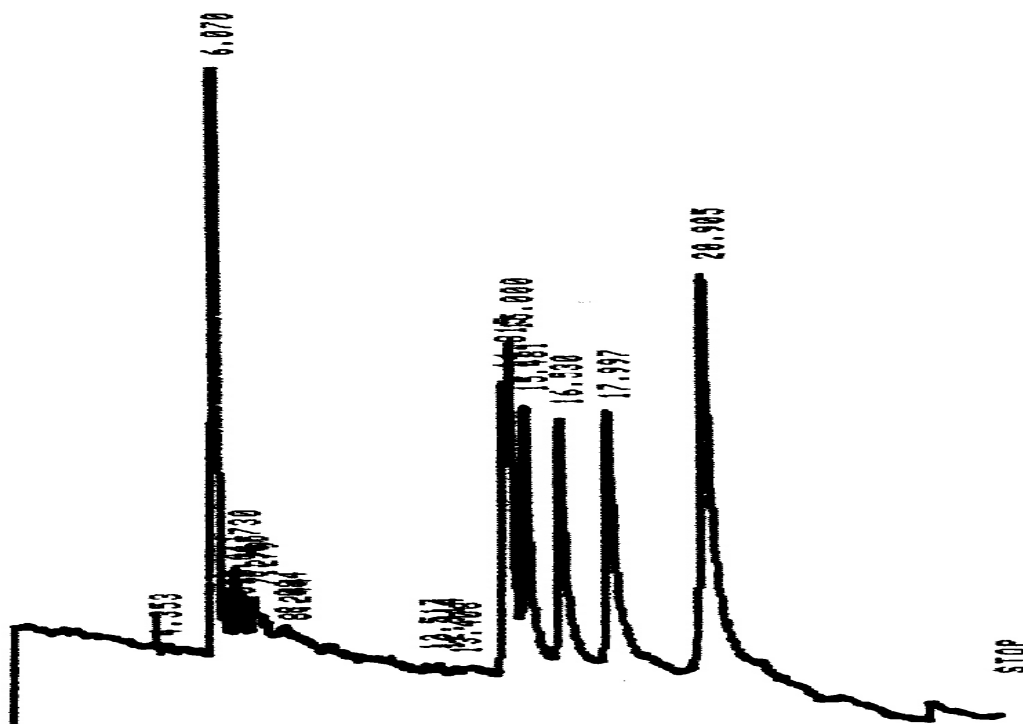


Figure 20: Chromatogramme des N-éthanol dodécanesulfonamides secondaires

IV-2 Analyse des isomères de position du N-éthanol dodécanesulfonamide par GC-MS/EI:

L'analyse des N-éthanol dodécanesulfonamides secondaires a été réalisée par GC-MS en mode I.E (figures 21, 22, 23). Il est remarqué la présence pour tous les isomères les pics à m/z 262 et à m/z 233 qui correspondent respectivement au fragment $[C_{12}H_{25}SO_2NHCH_2]^+$, $[C_{12}H_{25}SO_2]^+$.

Les pics à m/z 168 et à m/z 169 sont présents sur le spectre de masse de tous les isomères sauf pour l'isomère en position 1 où ils sont absents. Ces pics correspondraient respectivement aux fragments $[C_{12}H_{24}]^+$ et $[C_{12}H_{25}]^+$.

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 [10] (schéma 14). Ainsi l'identification du spectre relatif à l'isomère primaire a été réalisée par analogie avec le spectre du N-éthanol dodécane-1-sulfonamide synthétisé séparément.

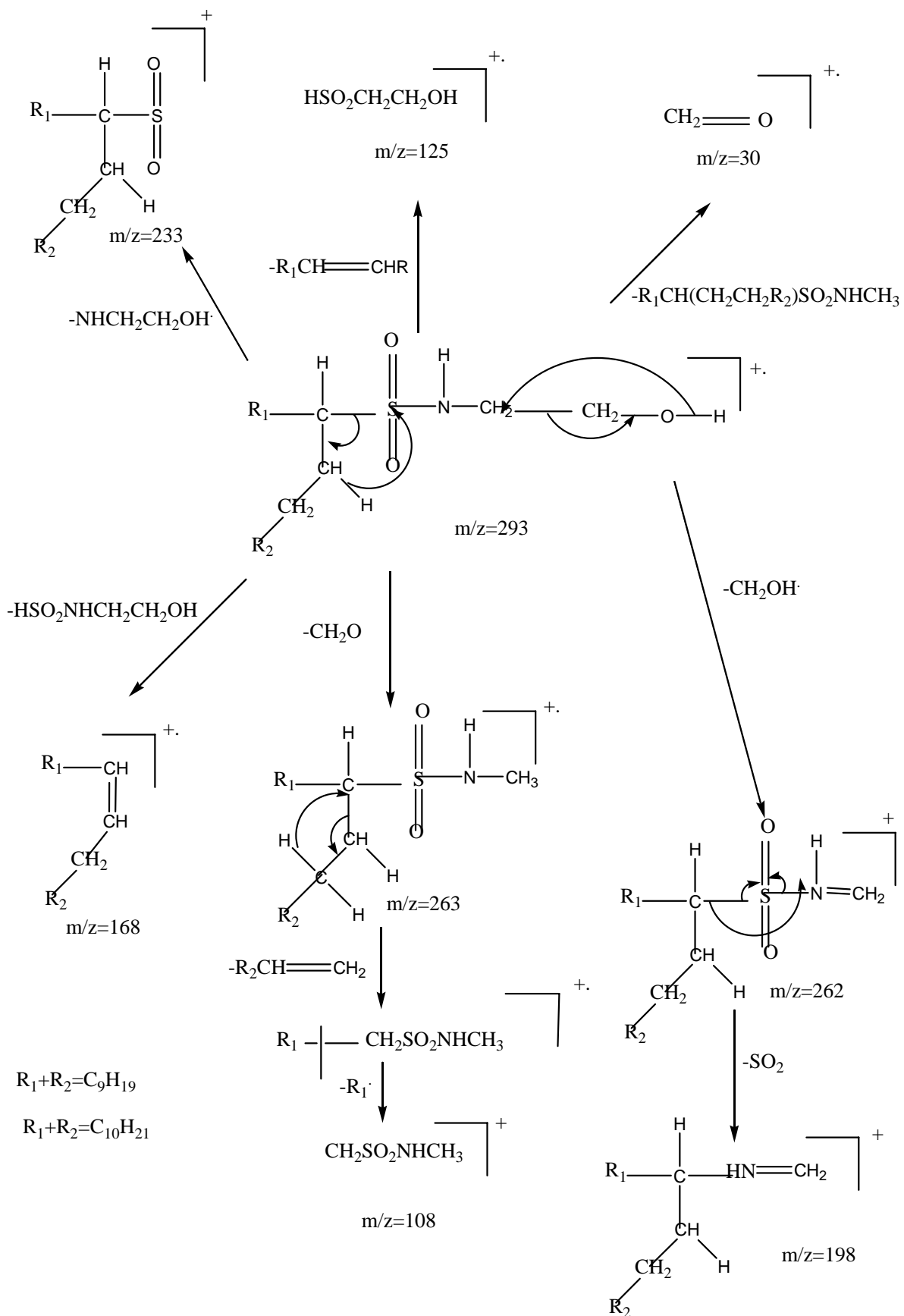


Schéma 14: Proposition de fragmentation des N-éthanol dodécanesulfonamides secondaires

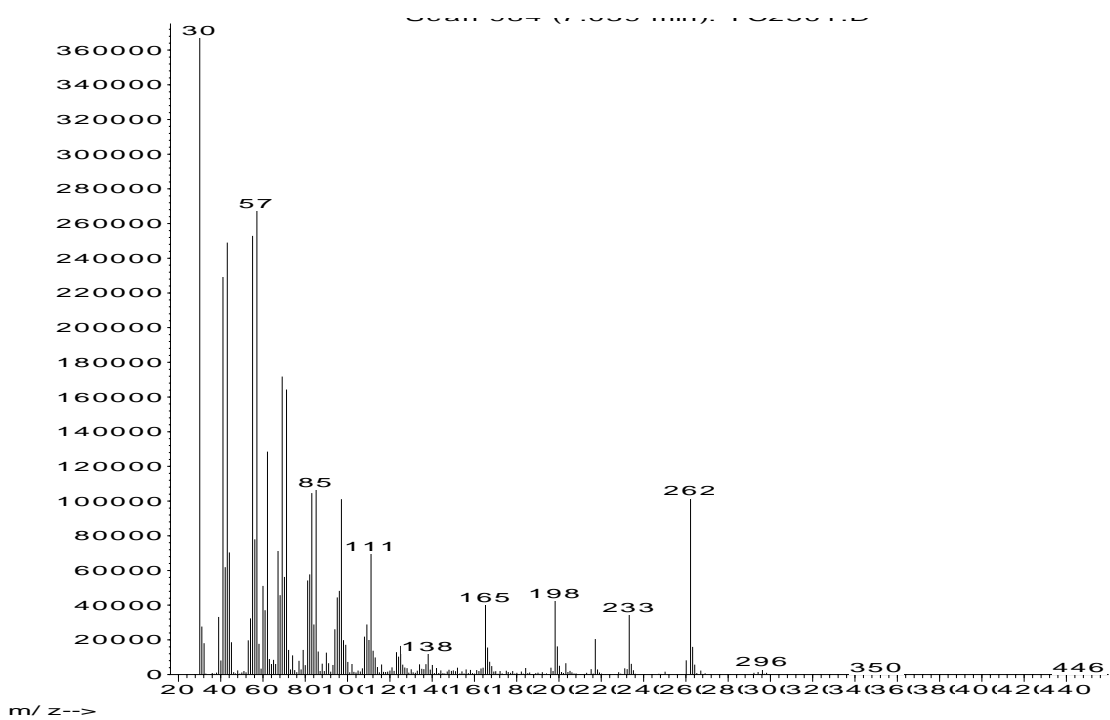


Figure 21a- Spectre de masse (IE) du N-éthanol dodécane-1-sulfonamide.

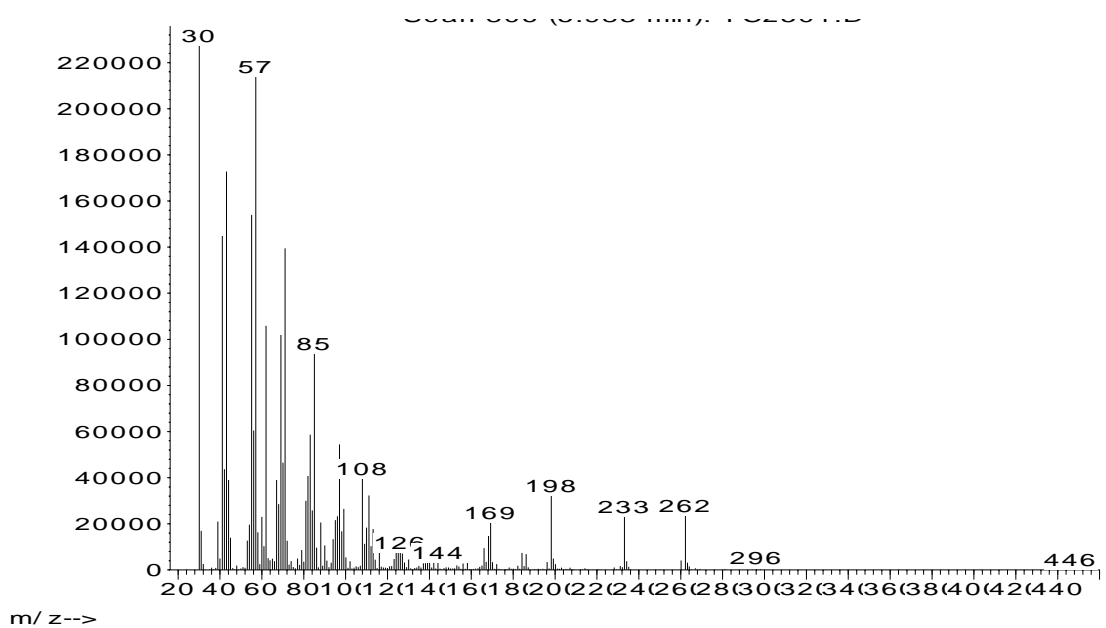


Figure 21b- Spectre de masse (IE) du N-éthanol dodécane-2-sulfonamide.

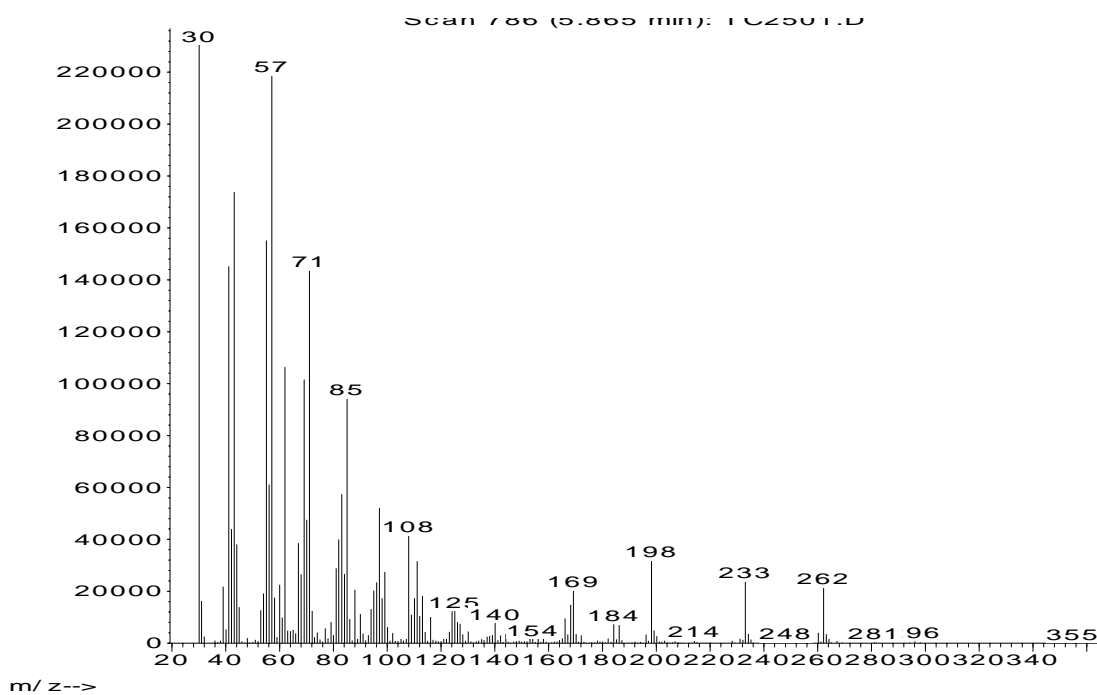


Figure 22-a : Spectre de masse (IE) du N-éthanol dodécane-3-sulfonamide.

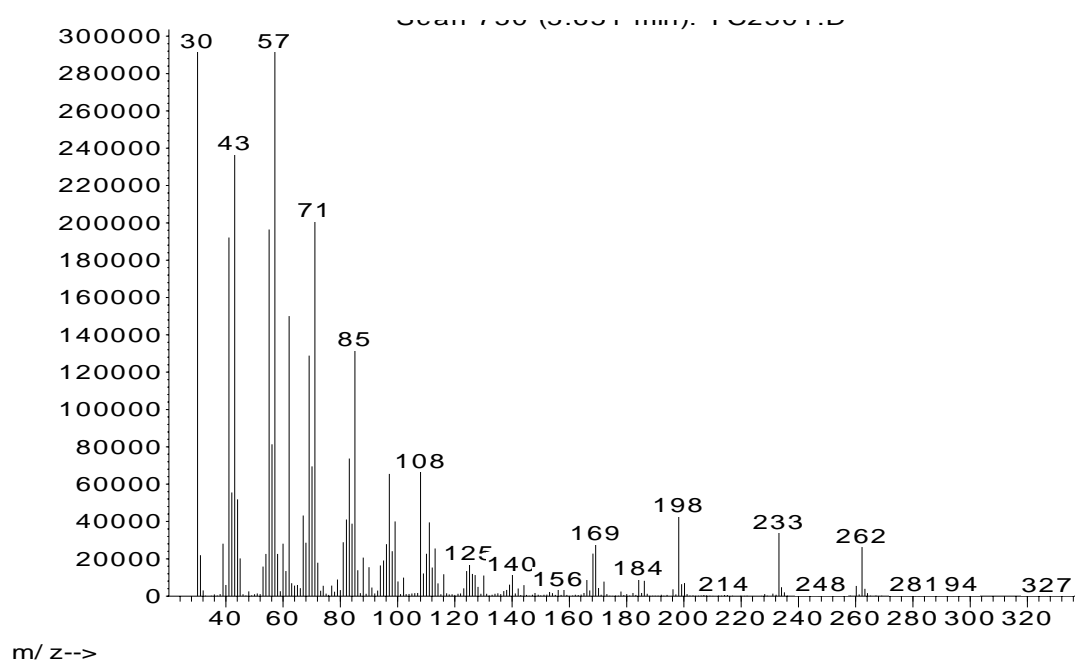


Figure 22-b : Spectre de masse (IE) du N-éthanol dodécane-4-sulfonamide.

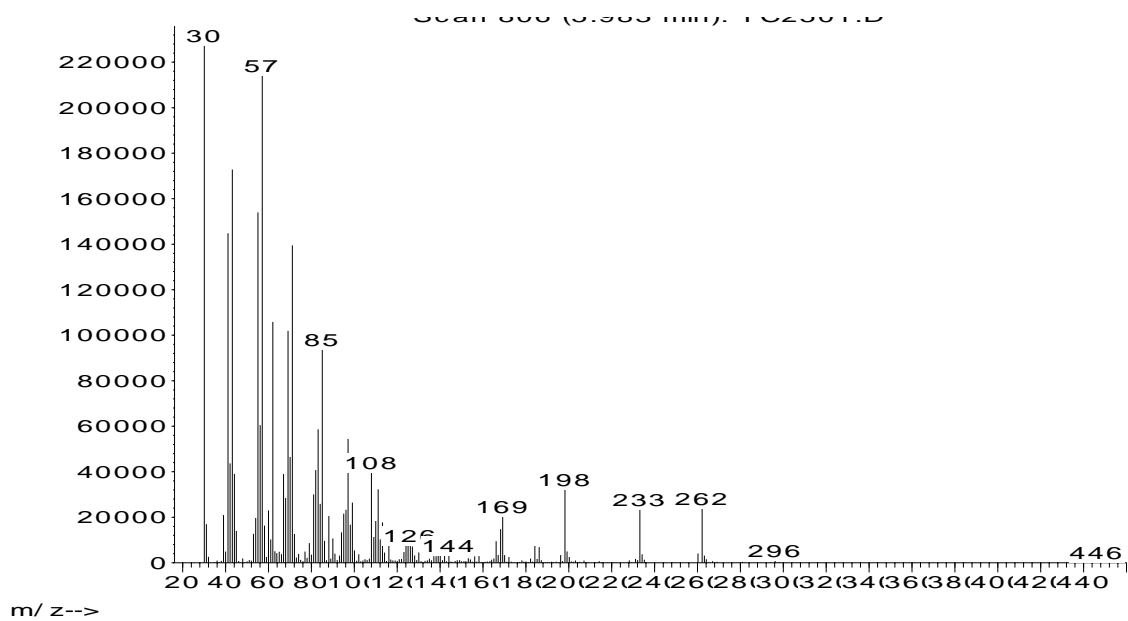


Figure 23-a : Spectre de masse (IE) du N-éthanol dodécane-5-sulfonamide.

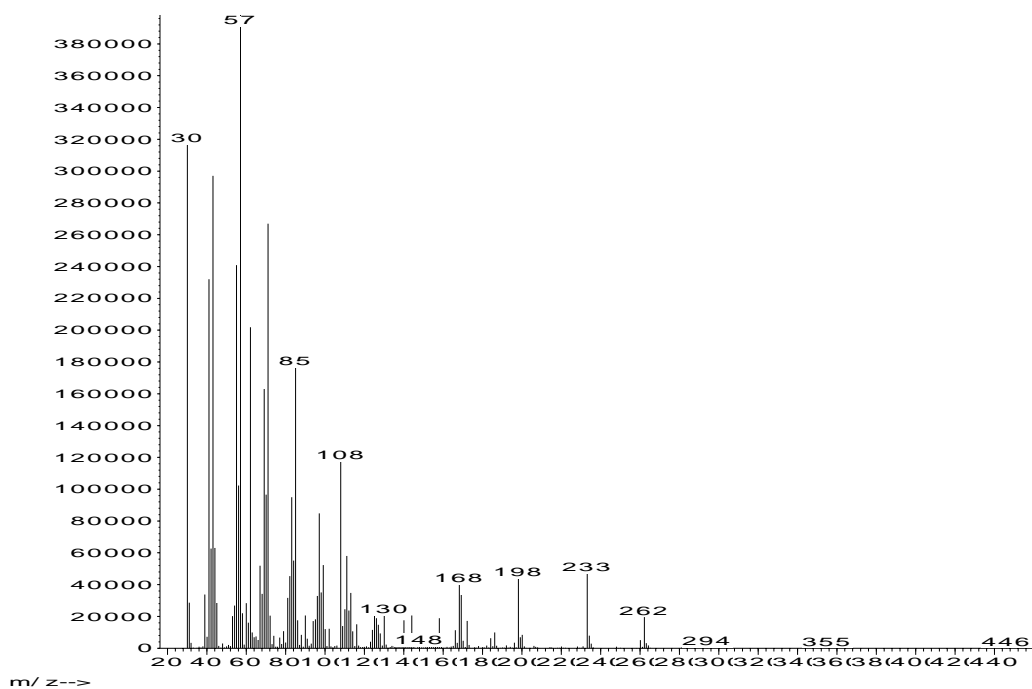
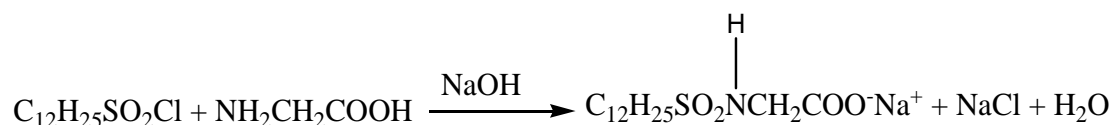


Figure 23-b : Spectre de masse (IE) du N-éthanol dodécane-6-sulfonamide.

D- Synthèse des dodécanesulfonamido acétates de sodium primaire et secondaires :

I- Synthèse du dodécanesulfonamido acétate de sodium primaire:

L'action de la glycine sur le chlorure de dodécanesulfonyle primaire en présence de NaOH donne lieu à la formation de la sulfonamide correspondante :



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 de dodécane-1-sulfonyle 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'hexane. Le rendement obtenu pour la synthèse de dodécanesulfonamido acétate de sodium primaire est de 88.52%.

II- Analyse du dodécanesulfonamido acétate de sodium primaire :

Les résultats de l'analyse du dodécanesulfonamido acétate de sodium primaire sont résumés comme suit :

II-1 Analyse par Infra-Rouge :

L'analyse par I.R. (figure 24) du solide blanc a été effectuée en pastille KBr et montre les deux bandes d'absorption du groupement sulfonamide $-\text{SO}_2-\text{NH}$ et du groupement carboxylate COO^- (tableau 13) :

Tableau 13: Bandes caractéristiques d'absorption du groupement $-\text{SO}_2\text{-NH}$ et du groupement COO^- .

Résultats expérimentaux		Littérature [3]	
1374.8 cm^{-1}	$1181.7 \text{ cm}^{-1} (\text{SO}_2\text{-NH})$	1335 cm^{-1}	$1175 \text{ cm}^{-1} (\text{SO}_2\text{-NH})$
	$3467.9 \text{ cm}^{-1} (\text{N-H})$		$3335 \text{ cm}^{-1} (\text{N-H})$
1659.8 cm^{-1}	$1592 \text{ cm}^{-1} (\text{COO}^-)$	1600 cm^{-1}	$1590 \text{ cm}^{-1} (\text{COO}^-)$

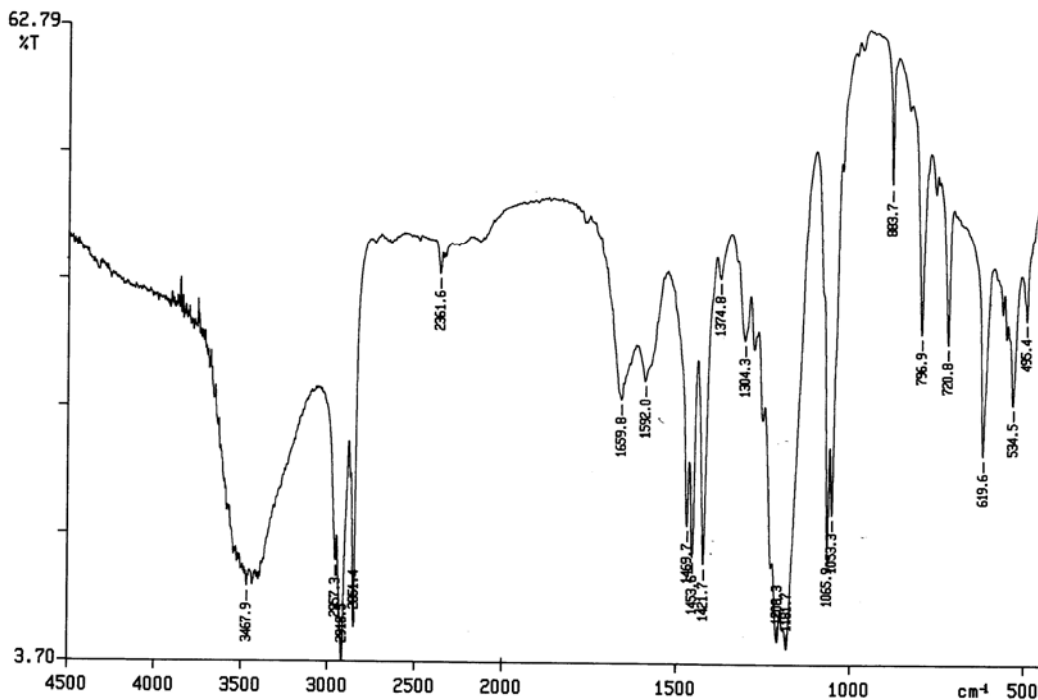


Figure 24: Spectre I.R. du dodécanesulfonamido acétate de sodium primaire

II-2 Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire du Proton :

L'analyse du N-éthanol dodécanesulfonamido acétate de sodium (schéma 15) par R.M.N du proton (figure 25), réalisée dans du méthanol deutéré avec le tétraméthylsilane comme standard interne, révèle les résultats suivants (tableau 14) :

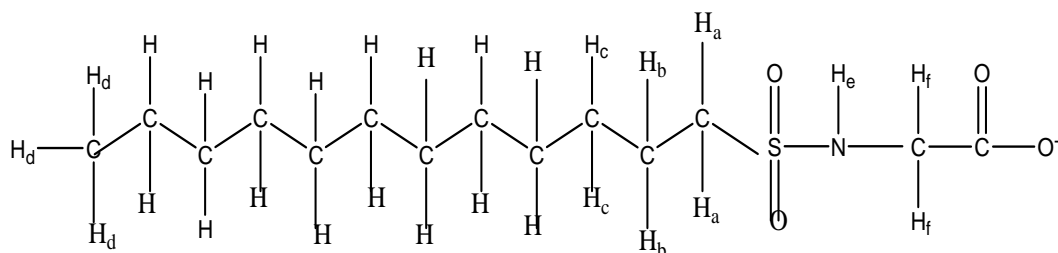


Schéma 15

Tableau 14: Déplacements chimiques du proton du dodécanesulfonamido acétate de sodium primaire.

Solvant	Déplacements chimiques (ppm) et type de proton correspondant
CD ₃ OD	0.90 (H _d , t, 3H, CH ₃) 1.35 (H, m, 16H, CH ₂). 1.4 (H _c , q _i , 2H, CH ₂). 1.77 (H _b , q _i , 2H, CH ₂). 2.78 (H _a , t, 2H, CH ₂). 3.31 (H _f , s, 2H, CH ₂). 4.89 (H _e , s, 1H, NH).

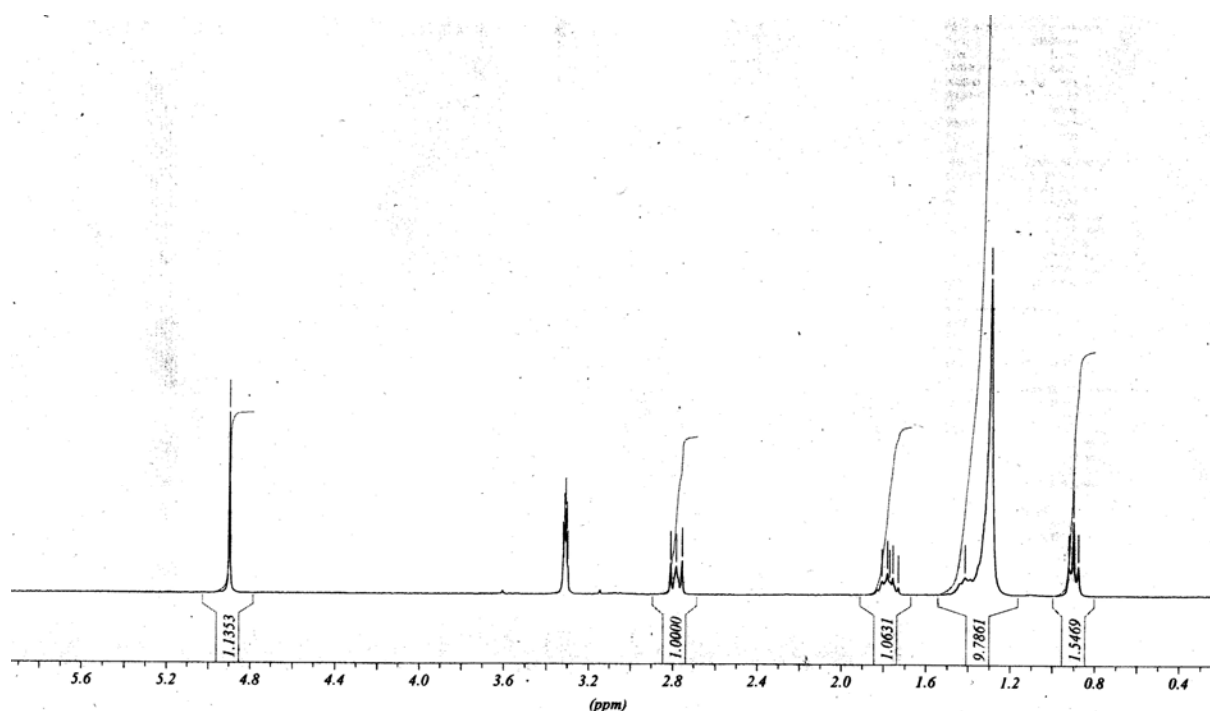


Figure 25: Spectre R.M.N H¹ du dodécane-1-sulfonamido acétate de sodium

II-3 Analyse par Résonance Magnétique Nucléaire du carbone 13 :

L'analyse du dodécanesulfonamido acétate de sodium primaire (schéma 16) par R.M.N du ¹³C (figure 26), réalisée dans les mêmes conditions que R.M.N du proton, sont repris dans le tableau 15 où les déplacements chimiques sont donnés.

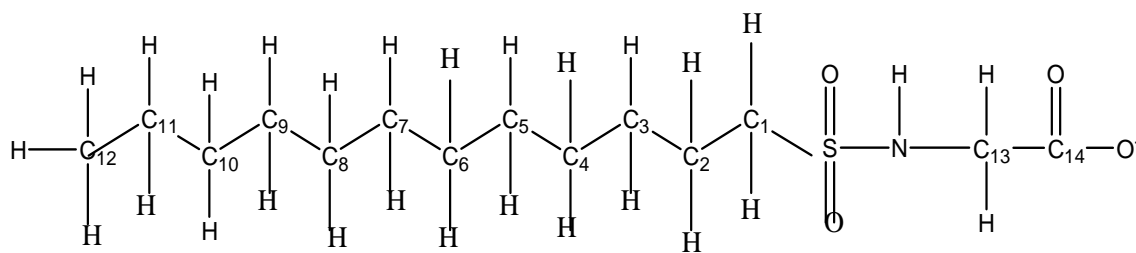


Schéma 16

Tableau 15: Déplacements chimiques du ^{13}C du dodécanesulfonamido acétate de sodium primaire.

RMN ^{13}C	C ₁₃	C ₁ - C ₁₂
Résultats expérimentaux (ppm)	33.47	53.12 (C ₁), 31.18, 31.15, 31.13, 30.97, 30.08, 30.84, 30.25, 26.40, 24.13, 14.83 (C ₁₂).

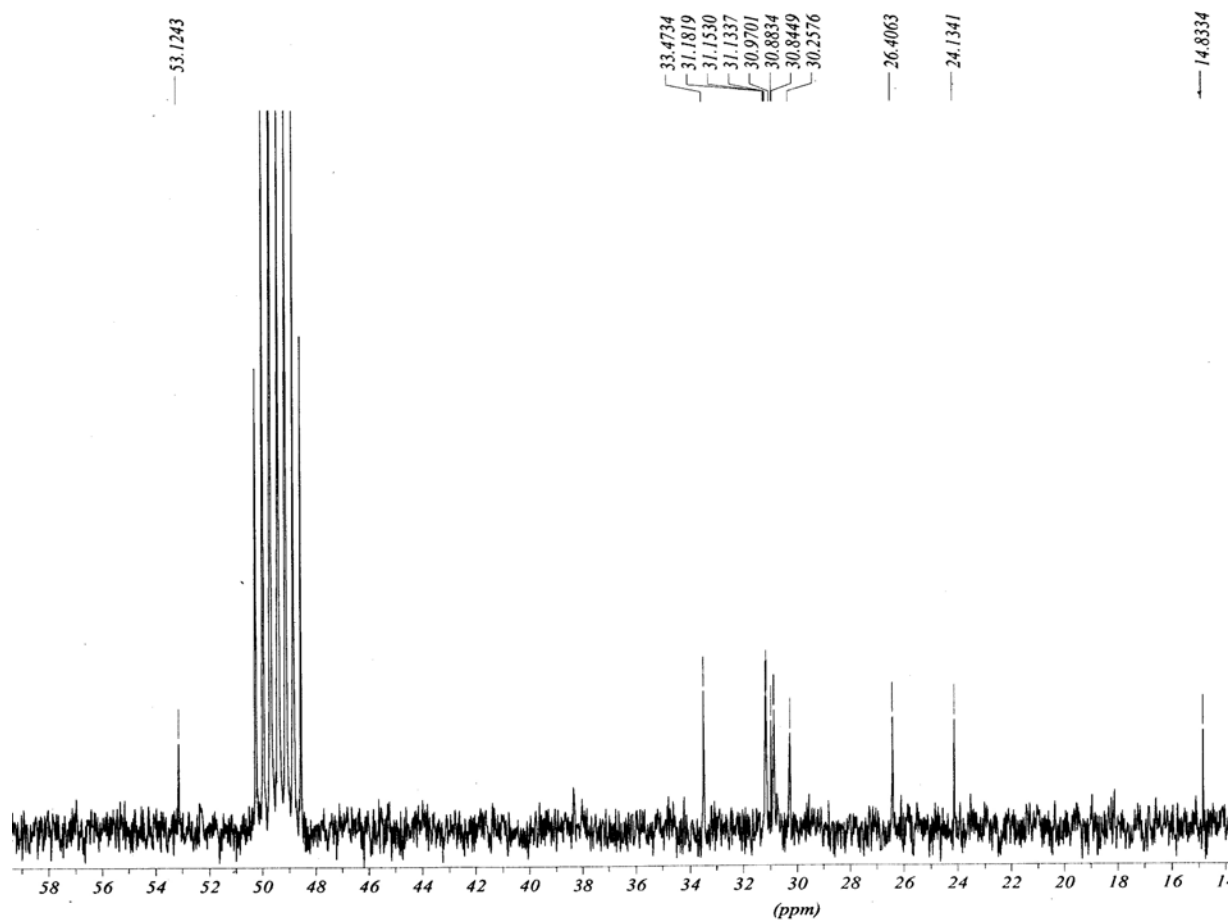


Figure 26: Spectre R.M.N ^{13}C du dodécanesulfonamido acétate de sodium primaire

III- Synthèse des dodécanesulfonamido acétates de sodium secondaires :

Les conditions expérimentales sont similaires à celles utilisées pour la synthèse du dodécanesulfonamido acétate de sodium primaire. Un solide blanc est récupéré et la purification du produit est effectuée par recristallisation dans l'hexane. Le rendement obtenu pour la synthèse des dodécanesulfonamido acétates de sodium secondaires est de 85%.

IV- Analyse par Infra- Rouge du dodécanesulfonamido acétate de sodium secondaires :

L'analyse par I.R. (figure 27) du solide blanc a été effectuée en pastille KBr et montre les deux bandes d'absorption du groupement sulfonamide $-\text{SO}_2-\text{NH}$ et du groupement COO^- (tableau 16) :

Tableau 16: Bandes caractéristiques d'absorption du groupement $-\text{SO}_2-\text{NH}$ et du groupement COO^- .

Résultats expérimentaux		Littérature [3]	
1391 cm^{-1}	1180 cm^{-1} (SO_2-NH)	1335 cm^{-1}	1175 cm^{-1} (SO_2-NH)
	3330 cm^{-1} (N-H)		3335 cm^{-1} (N-H)
1600 cm^{-1}	1590 cm^{-1} (COO^-)	1600 cm^{-1}	1590 cm^{-1} (COO^-)

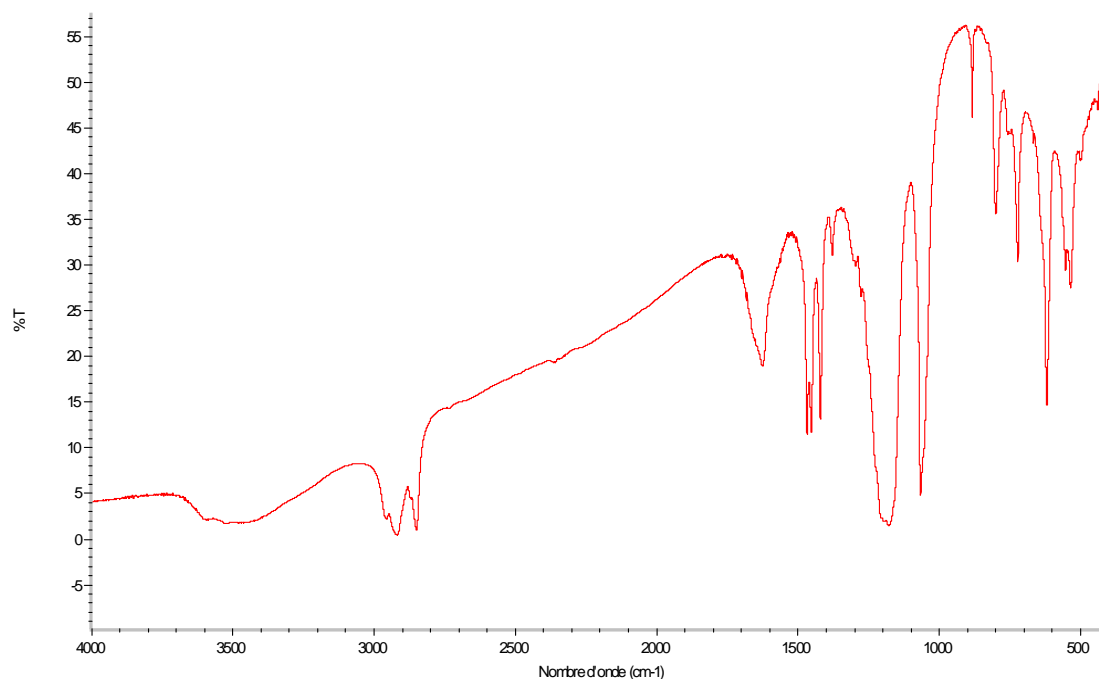


Figure 27 : Spectre I.R du dodécanesulfonamido acétate de sodium secondaires

Conclusion :

A l'issue de ce travail, un procédé de synthèse a été mis au point, pour la préparation des dodécanesulfonamides primaires et secondaires, à partir des chlorures de dodécanesulfonyle primaire et secondaires, et ceci en passant par une seule étape.

Les composés synthétisés ont été analysés par les méthodes spectroscopiques d'analyse, à savoir, l'IR, RMN du H et du ^{13}C , l'analyse élémentaire et la spectrométrie de masse en mode impact électronique. Les rendements obtenus pour la synthèse de nos produits sont bons, et varient entre 75% et de 90%. Les dodécanesulfonamides ainsi synthétisés devraient présenter des propriétés de surface selon la littérature [13, 20, 21, 22]. Nous présentons dans le chapitre suivant la détermination de l'activité de surface des alcanesulfonamides synthétisés.

Bibliographie:

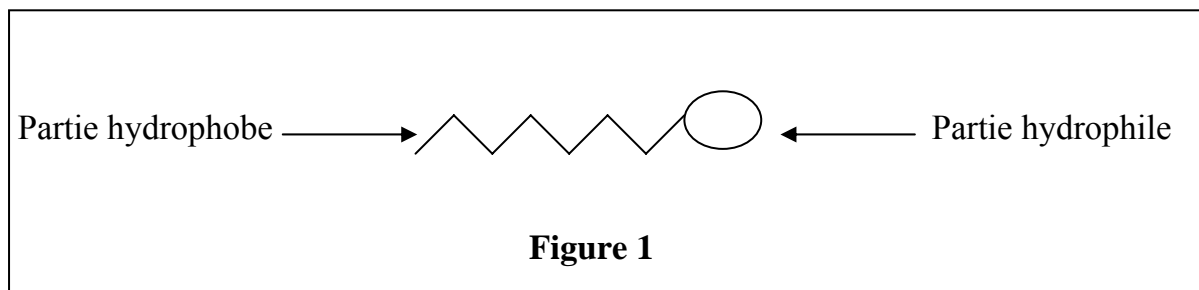
- [1]- G. J. M Vanderberck and J. G. M Luijlen, *Org. Synt.*, Vol.4, 882, **1963**.
- [2]- S. N. Bhattacharya, *J. Chem. Soc. (c)*, 1265 **1968**.
- [3]- Silverstein and Bussler, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 5th ed., John Wiley and Sons, New York, **1991**.
- [4]- Vogel's, "Textbook 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] - 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*, **2006**, sous presse.
- [7]- a- C. D. Kennedy, U. S. P .O, 3 746 759, **1973**.
b- C. D. Kennedy, U. S. P. O, 3 755 439, **1973**.
- [8]- J. Ross, D.J. Potter, U. S. P.O, 2 424 420, **1947**.
- [9]- A.D. Cross, "Introduction for Practical IR Spectroscopy ", 6th ed., John Wiley and Sons, New York, **1980**.
- [10]- K. Biemann, "Mass spectrometry, Organic chemical Applications", ed. McGraw-Hill Book Company, New York, **1962**.
- [11]- J. M. Quack and M. Trautmann, *Annali di Chimica*, **77**, 245-262, **1987**.
- [12]- H. Springmann, *Brevet Allemand*, DE 3 004 651 A1, **1981**.
- [13]- F. Asinger, "Paraffin's Chemistry and Technology", 1st ed., Pergamon Press, **1968**.
- [14]- M.J. Rosen, *Colloid and Interface Science*, **79**, 2, **1981**.
- [15]- Guy Broze, "Handbook of Detergents", 1st ed., Marcel Dekker, New York, **1998**.

- [16]- K. S. Birdi, "Handbook of Surface and Colloid Chemistry" 1st ed, C. R. C Press, New York, **1997**.
- [17]- D. J. Shaw, "Colloid and Surface Chemistry", 4th ed., Butterworth and Heineman, **1992**.
- [18]- D. O. Shah, "Micelles, Microemulsions, and Monolayers", 1st ed., Marcel Dekker, INC, New York, **1998**.
- [19]- K. L. Mittal, "Micellization, Solubilization, and Microemulsions", 1st ed, K. L. Mittal, New York, **1977**.
- [20]- O.C. Kerfoot, A.J. Lundeen, C.D. Kennedy, U. S. P. O., 3 808 272, **1974**.
- [21]- A. M. Schwartz, J. W. Perry, " Surface Active Agents and Detergents", Krieger R.E. Publishing Company, New York, **1977**.
- [22]- A. M. Braum, M. Th. Maurette, E. Oliveros, " Technologie Photochimique ", Presses Polytechniques Romandes, **1983**.

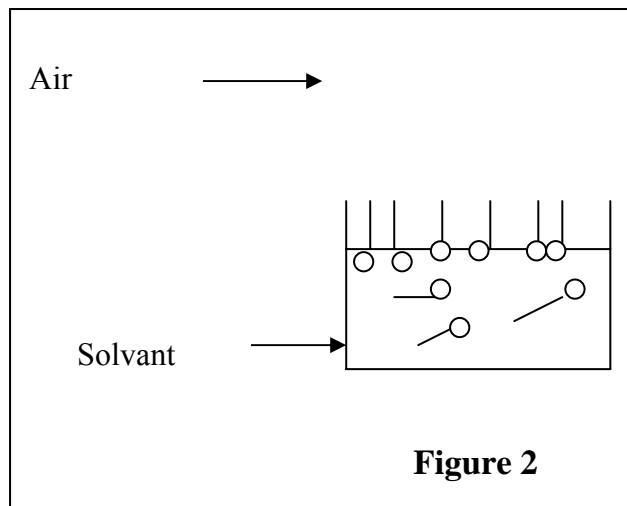
A- LES AGENTS DE SURFACE ET LEURS PROPRIETES :

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 [1- 5].

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 [1- 5]. Le groupement hydrophobe est un groupement apolaire, tels qu'une chaîne hydrocarbonée de 10 à 20 atomes de carbones, 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 (figure 1). La représentation met en évidence les deux parties l'une polaire et l'autre apolaire.



Le tensioactif comporte au moins un groupement susceptible d'assurer une affinité pour les surfaces nettement polaires, entraînant le plus souvent la solubilisation dans l'eau, et un radical ayant peu d'affinité pour l'eau [1-6]. La représentation graphique de la figure 2 illustre quelques phénomènes, comme l'adsorption des molécules aux interfaces [1- 8], où chaque groupement est dirigé vers la phase pour laquelle il a le plus d'affinité.



Il est évident que ces composés, de par leurs propriétés chimiques et physico-chimiques particulières, offrent un large spectre d'applications [1- 3, 9- 10].

I- Application des agents de surface :

Les agents de surface sont utilisés dans de nombreuses activités industrielles et domestiques où ils jouent le rôle :

- Soit de matière première de base pour la formulation de spécialités à usage ménager : détergents, shampoing, cosmétiques,...
- Soit de produits auxiliaires industriels facilitant certaines opérations de nettoyage ou de fabrication de détergents industriels, textiles, agents de flottation des minerais, usinage des métaux...

En 2000 le marché mondial des agents de surface était de 9 120 (en milliers de tonnes) [11], (tableau 1).

Tableau 1 : Marché mondial des tensioactifs

	Valeur (en millions de livres sterling)	Volume (en milliers de tonnes)
Détergents ménagers	3 200	4 240
Produits de nettoyage industriels et institutionnels	490	570
Soins personnels	1 130	960
Produits antiparasitaires	310	200
Champs de pétrole	440	460
Peintures et revêtements	160	170
Ensimage de filature	230	170
Produits auxiliaires pour le textile	510	530
Construction	220	500
Polymérisation en émulsion	280	310
Produits alimentaires	225	220
Additifs plastiques	65	40
Pâtes et papier	110	120
Autres	830	630
TOTAL	8 200	9 120

Les industries utilisatrices de tensioactifs sont aussi bien l'agro-alimentaire que la métallurgie, la pharmacie ou les travaux publics. Le tableau 2 résume les différents domaines d'application des surfactants [1- 3, 9, 12].

Les surfactants connaissent aussi un grand succès pour certaines utilisations spécifiques notamment en récupération assistée du pétrole [11-14]. En effet les techniques d'extraction primaires ne permettent pas de recueillir la totalité du pétrole contenu dans les gisements [12-16]. Pour cela les surfactants sont utilisés pour :

- Assurer la solubilisation et la mobilisation du pétrole.
- Réduire les tensions interfaciales entre la roche du gisement et le pétrole [12-14, 17].

Tableau 2 : Domaines d'applications des tensioactifs.

Secteur	Applications
-Industrie des savons, détergents et cosmétiques.	- Agents de lavage corporels, moussants, shampooings, détergents en eau froide, cosmétiques,.....
-Industrie textile.	- Agents de lavage, solubilisant de teintures, traitements de fibres, adoucissants....
-Agriculture.	- Emulsifiants, mouillants, dispersants....
-Industrie pharmaceutique.	- Désinfectants, germicides, émulsifiants, dispersants.....
-Mine et minerais.	- Collecteurs de flottation.....
-Métallurgie.	- Lubrifiants, décapants, mouillants...

II- Propriétés physico-chimiques des tensioactifs en solution :

II-1 La tension superficielle et principe de mesure :

La tension superficielle est définie comme étant une force par unité de longueur qui résulte de l'énergie libre superficielle, énergie qui se manifeste dans le travail à fournir pour augmenter d'une unité l'air de surface d'un liquide de façon isotherme et réversible [1- 6, 18-19]. Notée γ , elle s'exprime en newton par mètre (N/m) ou Joule /m² en S.I. En pratique, on utilise le millinewton par mètre (mN/m) ou mJ/m² qui correspond au dyne/cm ou à erg/cm² en unités e.g.s.

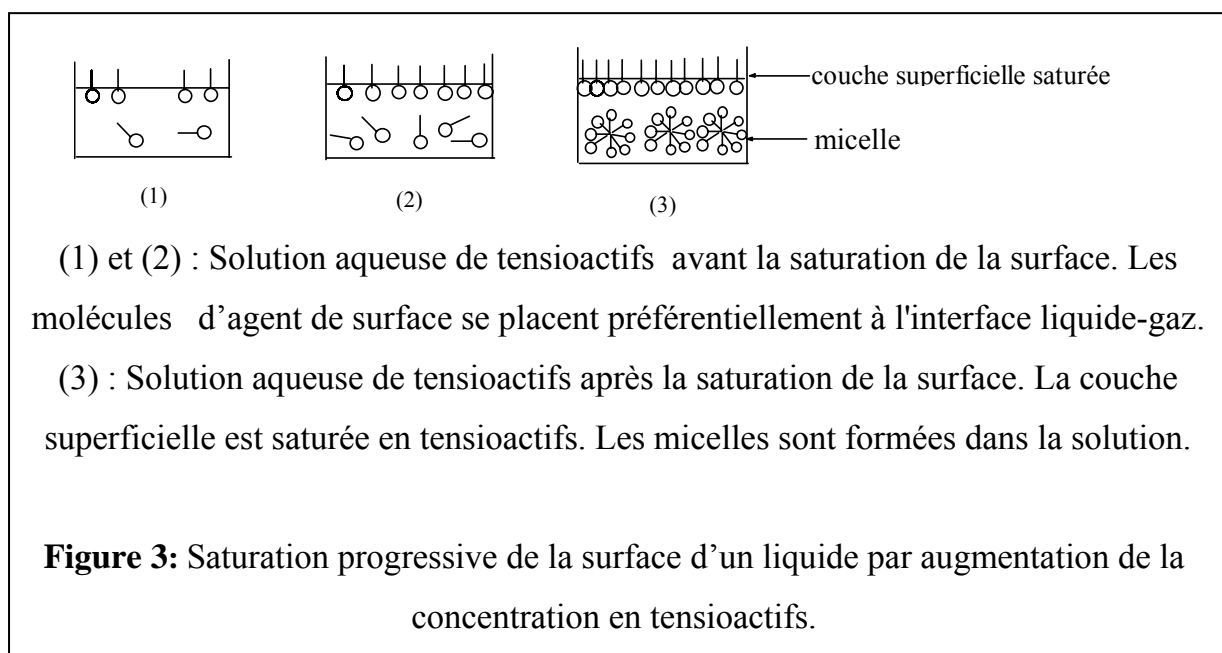
La tension superficielle peut être mesurée par des méthodes statiques ou dynamiques. Cependant les méthodes statiques semblent être les plus adaptées. Parmi les méthodes statiques [2-4, 6, 19], il y a l'ascension capillaire, la méthode de la goutte (stalagmométrie), la méthode par arrachement,...

En ce qui nous concerne, nous avons opté pour la méthode de la plaque de Wilhemly, qui consiste à mesurer la force nécessaire pour augmenter de façon contrôlée l'aire de l'interface liquide-gaz en l'étirant par immersion d'une lame de platine fine et parfaitement mouillable. Pour cela, on utilise un tensiomètre pour mesurer la tension superficielle.

II-2 Formation de micelles :

Les micelles sont devenues un sujet de grand intérêt aussi bien pour les chimistes que pour les biochimistes. De nombreux phénomènes interfaciaux dépendant de l'existence des micelles dans les solutions de même que leur présence sont liés à l'abaissement de la tension superficielle [1- 7, 18, 20].

Les agents de surfaces étant amphiphiles, sont constitués d'un groupement polaire et d'un groupement apolaire. En solution, chaque groupement est dirigé vers la phase où il a le plus d'affinité. La partie hydrophobe de la molécule étant exophile vis-à-vis de l'eau, est donc rejetée par l'eau, alors que la partie hydrophile est plus soluble dans l'eau. Ainsi, la partie hydrophobe se place à l'interface air-eau pour échapper au contact de l'eau. Il y a donc prédominance des molécules d'agents de surface à la surface des solutions aqueuses. Plus la concentration en tensioactifs augmente, plus la couche superficielle de la solution se charge en tensioactifs. Ce phénomène se produit jusqu'à saturation de l'interface. Lorsque la couche superficielle de la solution est saturée, et par ajout d'autres molécules, les pôles hydrophobes, pour minimiser leurs surfaces de contact avec l'eau se regroupent à l'intérieur de la solution sous forme d'agrégats ou de micelles, généralement sphériques [1-6, 18, 21] (Figure 3).



II-3 Concentration micellaire critique C.M.C :

La concentration micellaire critique est la concentration en tensioactifs au-delà de laquelle il y a apparition de micelles à une température donnée [1, 2, 3, 6, 16, 18, 20]. C'est un paramètre très important utilisé pour caractériser les tensioactifs car plusieurs propriétés des solutions de tensioactifs changent à la C.M.C [1, 2, 3, 6, 18, 20, 22-24].

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 la lumière, la viscosité. Cependant, la méthode la plus utilisée est la mesure de la tension superficielle [2, 3, 6, 18, 20, 25, 26, 27].

II-4 Facteurs influençant la C.M.C:

II-4-1 Influence de la structure:

La CMC varie avec la longueur de la chaîne hydrophobe des molécules de tensioactifs. Pour la chaîne linéaire (C_nH_{2n+1} , X) elle décroît selon la relation suivante [5, 13, 28] :

$$\text{Log CMC} = A - B n$$

Où A et B sont des constantes et n le nombre de motif (CH_2) de la chaîne grasse.

II-4-2 Influence de l'addition d'un électrolyte:

Dans les solutions aqueuses, la présence d'un électrolyte provoque la diminution de la CMC de la plupart des tensioactifs. La diminution de la CMC est expliquée par le fait que le nombre de cations augmente lors de l'ajout de l'électrolyte. Cette augmentation diminue les forces répulsives et la formation de micelles sera facilitée [28, 29].

II-4-3 Influence de la température:

L'effet de la température sur la CMC dans un milieu aqueux est complexe. On observe d'abord une diminution de la CMC jusqu'à atteindre un minimum. Au de là de cette température critique (point de kraft), la CMC augmente [2, 5, 28].

II-4-4 Influence des additifs organiques :

Une faible quantité de substance organique peut changer la valeur de la CMC dans un milieu aqueux. Ces substances peuvent être des impuretés ou des sous produits provenant de la fabrication des surfactants [28, 29].

Les substances organiques polaires (alcools, acide) existant en faible concentration dans le système réduisent la CMC en s'incorporant dans les micelles.

II-5 Détermination de la C.M.C :

La valeur de la concentration micellaire critique (C.M.C) est déterminée par l'intersection des deux droites de $\gamma = f(\log c)$ [2, 3, 18, 30, 31] (figure 4).

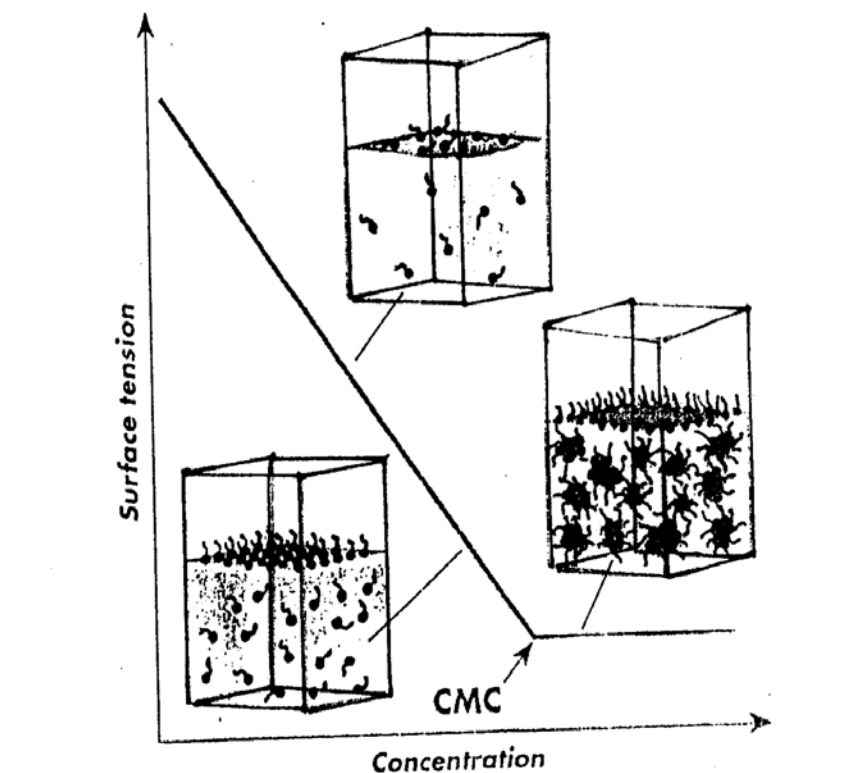


Figure 4: Détermination de la C.M.C

III- 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 [1-4], 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 [2, 3, 4, 32, 33]. 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 [32-34]. En considérant la stabilité de la mousse, il y a deux sortes de systèmes de mousse [32- 35] :

- (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.

IV- 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 [2, 3, 4, 7, 32-35].

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 [4, 7, 35]: 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 [4]: 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 produit peu de mousse (par exemple les poudres à laver le linge).
- La méthode par insufflation d'air [2, 4, 28, 29, 35]: 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) [4, 7, 32, 33], 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 [4, 7, 32, 33, 35], 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 de pouvoir moussant et de la stabilité de la mousse des agents de surface.

Les méthodes de Bartsh (secouage) [4, 7, 32, 34] 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 de la vitesse du gaz introduit dans le système qui n'est pas contrôlé. Par contre les méthodes pneumatiques [32, 33] ont 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 [32, 33]. 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 et pour le matériel disponible au sein de notre laboratoire. On présente également :

- (i) Une évaluation du pouvoir moussant des solutions de différents agents 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 le dodécylbenzène sulfonate de sodium, un tensioactif anionique commercial.

B: PARTIE EXPERIMENTALE :

I- Détermination de la tension superficielle et de la C.M.C :

Dans le but de déterminer l'activité de surface des composés synthétisés, nous avons opté pour le suivi de la variation de la tension superficielle de leur solutions aqueuses, et de déterminer la concentration micellaire critique.

I-1 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 $5 \cdot 10^{-2}$ 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.

I-1-1 Résultats et discussions :

Les résultats sont représentés sous forme de courbe isotherme de γ en fonction du logarithme des concentrations de chaque produit (figures 5-10). Le tableau 3 regroupe les valeurs de C.M.C obtenues pour les produits synthétisés.

Tableau 3: Valeurs des C.M.C et des tensions superficielles des produits synthétisés.

composés	T(°C)	C.M.C (M)	Log C.M.C	$\gamma_{C.M.C}$ (mN/m)
N-éthyl dodécanesulfonamide primaire	55	$8.02 \cdot 10^{-6}$	-5.09	36.05
N-éthyl dodécanesulfonamides secondaires	55	$3.13 \cdot 10^{-4}$	-3.50	35.28
N-éthanol dodécanesulfonamide primaire	45	$2 \cdot 10^{-5}$	-4.69	30.60
N-éthanol dodécanesulfonamides secondaires	45	$7.5 \cdot 10^{-5}$	-4.12	22.26
Dodécanesulfonamido acétate de sodium primaire	25	$3.46 \cdot 10^{-3}$	-2.46	29.19
Dodécanesulfonamido acétates de sodium secondaires	25	$1.08 \cdot 10^{-2}$	-1.96	30.09

L'allure des courbes des alcanes sulfonamides secondaires et primaires est classique, et est d'une grande similitude avec celles obtenues pour des agents tensioactifs en général [1, 3, 27, 36]. 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 [1, 2, 3, 6].

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 [3, 6, 18]. L'absence de ce minimum dans les courbes obtenues pour nos produits reflète la pureté de ces derniers.

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 $\gamma_{\text{palier}} = 35$ mN/m en moyenne pour le N-éthyl dodécanesulfonamide, et à $\gamma_{\text{palier}} = 26$ mN/m en moyenne pour le N-éthanol dodécanesulfonamide, et à $\gamma_{\text{palier}} = 29$ mN/m en moyenne pour le dodécanesulfonamido acétate de sodium.

En outre, il est bien connu que la ramification des surfactants s'oppose à la cohésion des molécules entre elles, ce qui augmente la C.M.C [1, 2, 3, 6]. En effet, il est remarqué que les C.M.C des alcanesulfonamides secondaire sont plus importantes que les alcanesulfonamides primaires. Ces résultats sont en effet en accord avec les données de la littérature [1, 2, 3, 18].

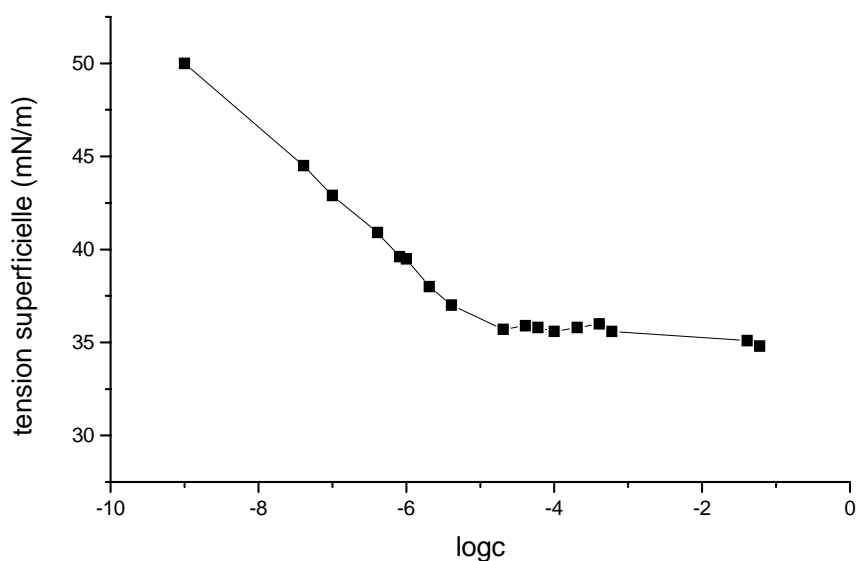


Figure 5: Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en N-éthyl dodécanesulfonamide primaire

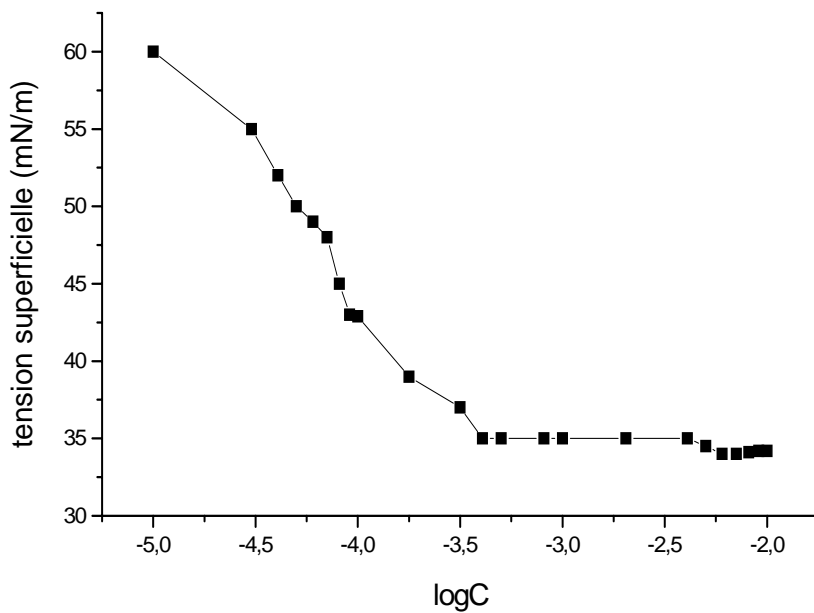


Figure 6 : Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en N-éthyl dodécanesulfonamides secondaires.

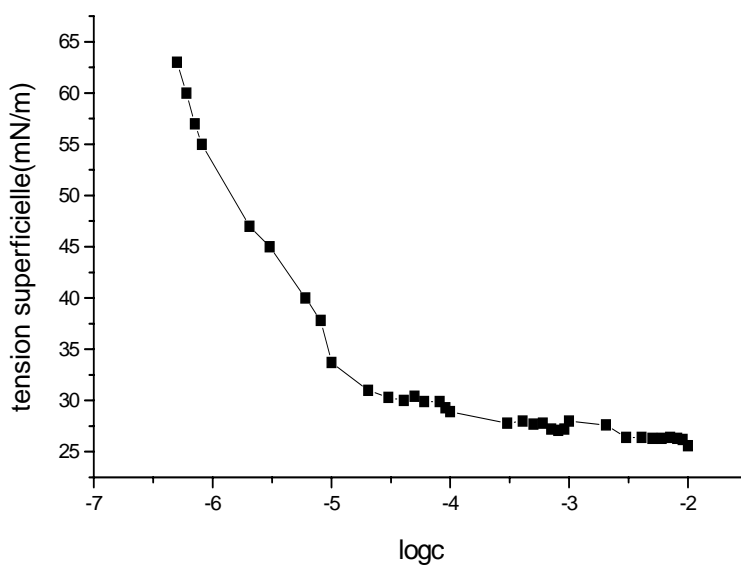


Figure 7 : Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en N-éthanol dodécanesulfonamide primaire

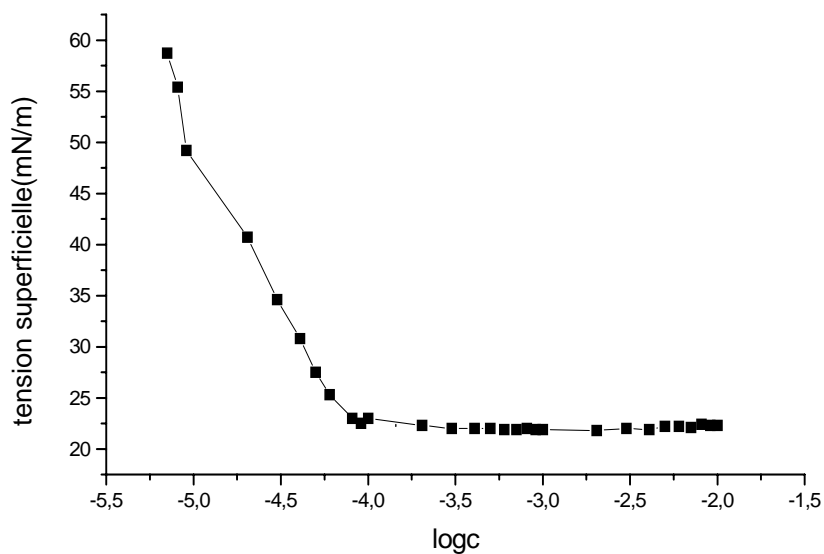


Figure 8: Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en N-éthanol dodécanesulfonamides secondaires

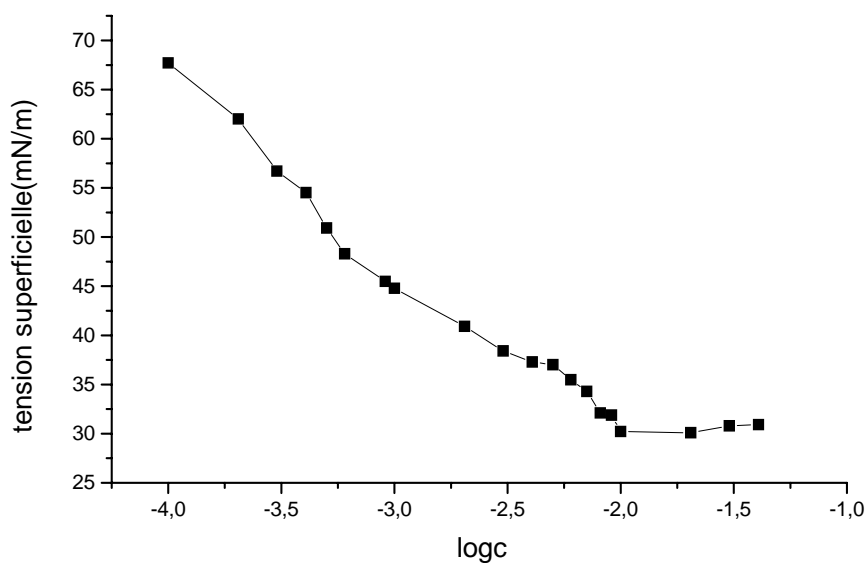


Figure 9: Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en dodécanesulfonamido acétate de sodium primaire

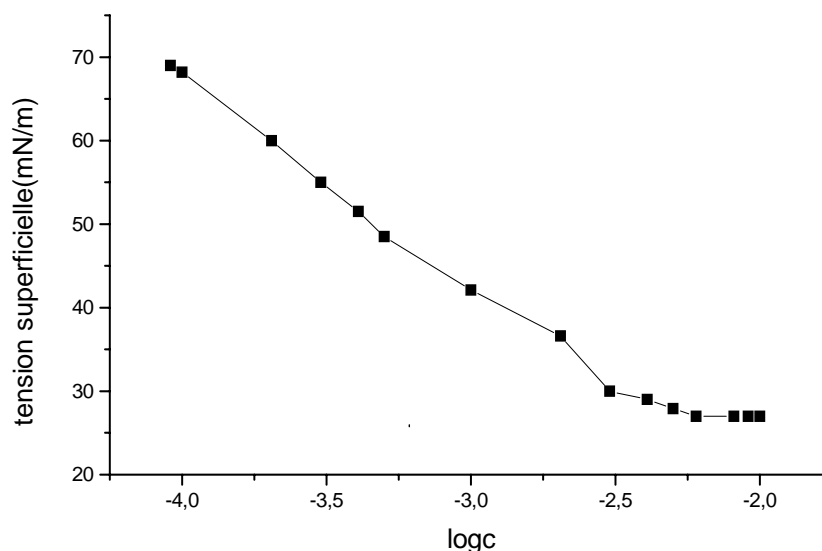


Figure 10: Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en dodécanesulfonamido acétates de sodium secondaires

II- Détermination des propriétés moussantes :

Les alcanesulfonamides à longue chaîne linéaire ont des utilisations diverses tels que : détergents, émulsifiants, mouillants, moussants, inhibiteurs de corrosion et produits auxiliaires dans l'industrie textile [1, 37-45]. Nous avons examiné les propriétés moussantes des produits synthétisés précédemment par un simple test d'agitation pour identifier quelques agents tensioactifs qui conviendraient aux applications avec une bonne propriété moussante ou faiblement moussante. Les résultats obtenus ont montré que seuls trois produits possédaient des propriétés moussantes. Il s'agit de :

N-éthanol dodécanesulfonamide primaire.

Dodécanesulfonamido acétate de sodium primaire.

Dodécanesulfonamido acétates de sodium secondaires.

II-1 Détermination du pouvoir moussant :

La détermination du pouvoir moussant revient à mesurer la hauteur de mousse formée en fonction de la concentration [2, 3, 7, 32, 33, 35].

II-1-1 Procédure expérimentale :

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. Ces données sont utilisées pour estimer le pouvoir moussant et la stabilité de la mousse des tensioactifs. 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 [34].

II-1-2 Résultats et discussions :

Les résultats obtenus pour les agents tensioactifs synthétisés sont comparés à un tensioactif commercial le dodécylbenzenesulfonate de sodium.

Les changements de la hauteur de la mousse formée en fonction de la concentration des solutions de N-éthanol dodécanesulfonamide primaire, dodécanesulfonamido acétate de sodium primaire, dodécanesulfonamido acétates de sodium secondaires et du dodécylbenzenesulfonate de sodium, sont montrés sur les figures 11-14 respectivement.

La figure 11 montre que le N-éthanol dodécanesulfonamide primaire possède un très faible pouvoir moussant comparé aux autres tensioactifs. Ceci peut être expliqué par la faible solubilité de ce dernier, car le pouvoir moussant des tensioactifs faiblement

solubles est faible [29]. On peut conclure d'après la figure 11 que la mousse formée est une mousse instable (passagère ou humide).

Il ressort de la figure 12 que le pouvoir moussant du dodécanesulfonamido acétate de sodium primaire est moyen en comparaison avec les dodécanesulfonamido acétates de sodium secondaires et avec le dodécylbenzenesulfonate de sodium (figure 13 et 14). Il est remarqué également que le plus haut pouvoir moussant est observé pour le dodécanesulfonamido acétate de sodium secondaire (figure 13), qui atteint la hauteur de 100 mm, comparé à la plus grande hauteur atteinte avec le dodécylbenzene sulfonate de sodium, et qui est de 70 mm, du N-éthanol dodécanesulfonamide primaire qui est de 7 mm et du dodécanesulfonamido acétate de sodium primaire qui est de 25 mm. Comme on a constaté également que la hauteur de la mousse formée diminue avec la diminution de la concentration et ceci pour les quatre tensioactifs étudiés. Il est clair que la mousse formée à partir des dodécanesulfonamido acétates de sodium secondaires et du dodécylbenzene sulfonate de sodium est stable et les films de mousse ne sont pas rompus jusqu'à une faible concentration. On peut donc conclure que les dodécanesulfonamido acétates de sodium secondaires possèdent le pouvoir moussant le plus performant.

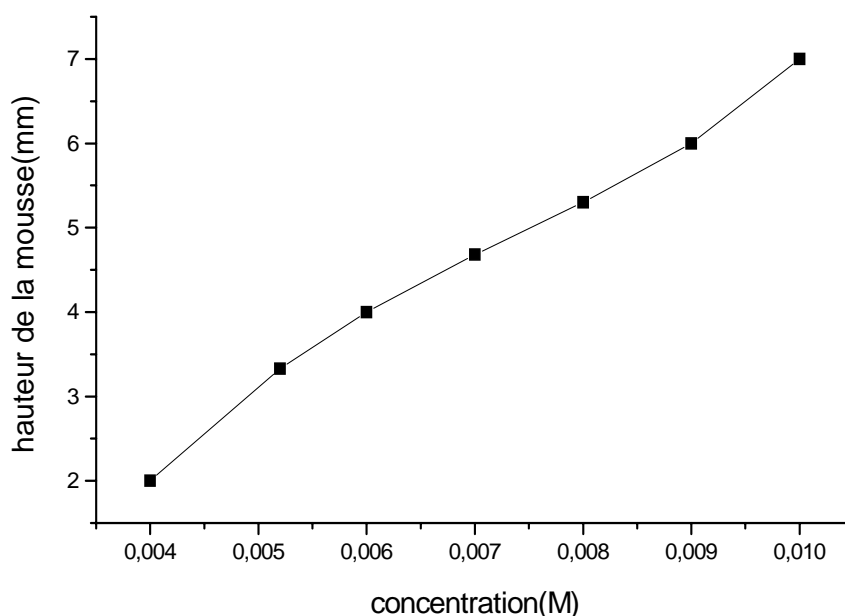


Figure 11 : Hauteur de la mousse formée en fonction de la concentration du N-éthanol dodécanesulfonamide primaire

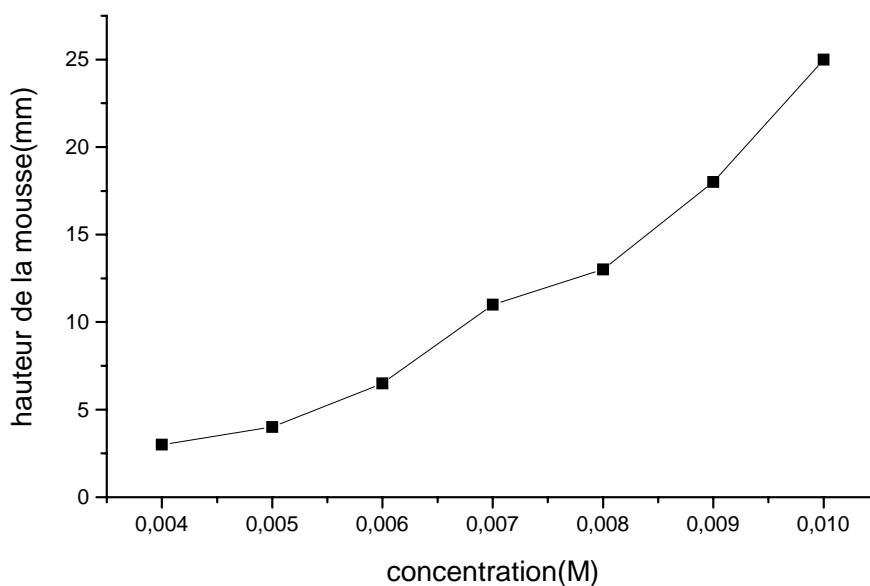


Figure 12 : Hauteur de la mousse formée en fonction de la concentration du dodécanesulfonamido acétate de sodium primaire

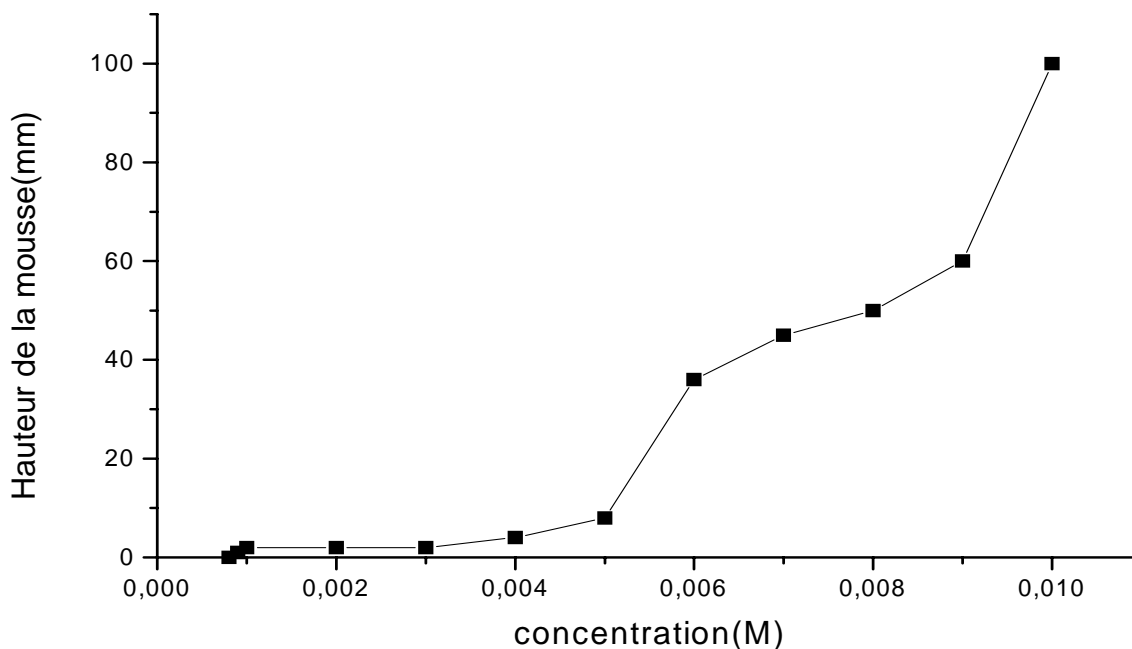


Figure 13 : Hauteur de la mousse formée en fonction de la concentration des dodécanesulfonamido acétates de sodium secondaires

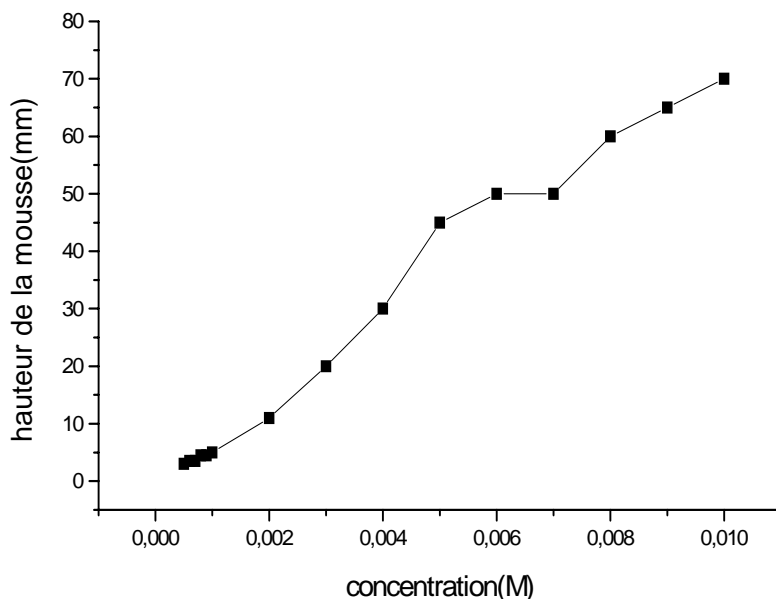


Figure 14 : Hauteur de la mousse formée en fonction de la concentration du dodécylbenzène sulfonate de sodium

II-2 Détermination de la stabilité de la mousse et étude comparative:

La détermination de la stabilité de la mousse revient à mesurer la hauteur de mousse formée en fonction du temps [4].

II-2-1 Résultat et discussions :

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 15, 16, 17 et 18 pour les solutions de N-éthanol dodécane sulfonamide primaire, dodécane sulfonamido acétate de sodium primaire, dodécylbenzènesulfonate de sodium, et dodécane sulfonamido acétates de sodium secondaires pour les concentrations correspondantes. 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 16, 17, 18 sont similaires, traduisant une bonne stabilité au cours du temps pour chaque concentration. Par contre, pour le N-éthanol

dodécanesulfonamide primaire (figure 15), il est constaté non seulement un faible pouvoir moussant ($h = 7$ mm), mais aussi une faible stabilité de mousse car la hauteur de la mousse diminue rapidement au cours du temps.

Il a également été observé pour les 4 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, à l'exception du N-éthanol dodécaneulfonamide, 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 trois 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.

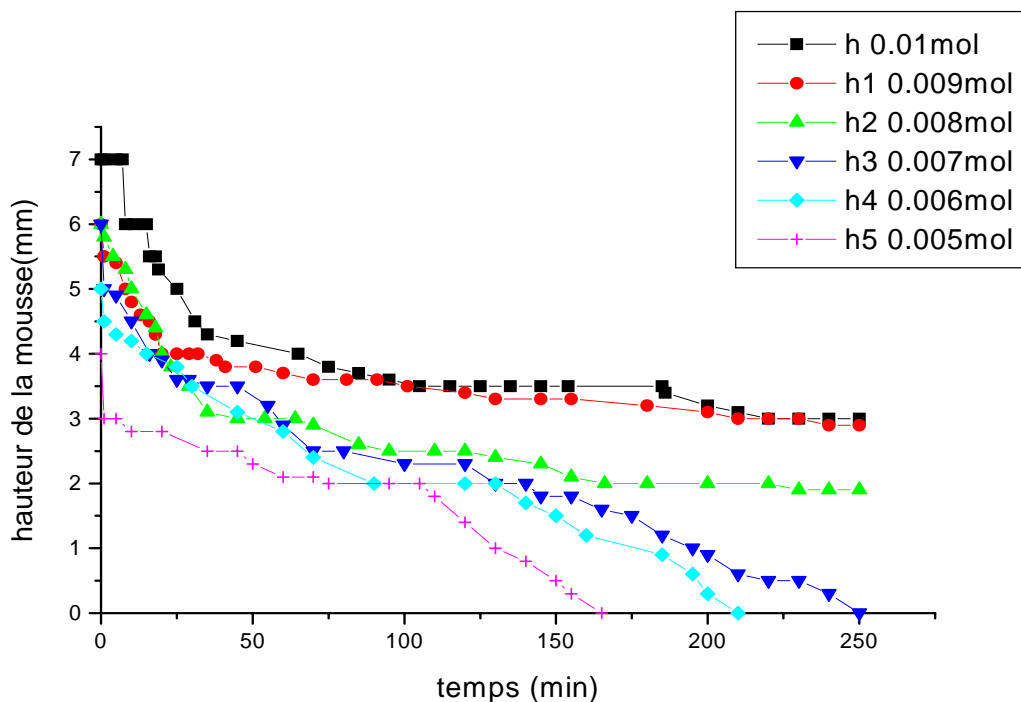


Figure 15: Variation de la hauteur de la mousse en fonction du temps pour le N-éthanol dodécanesulfonamide primaire

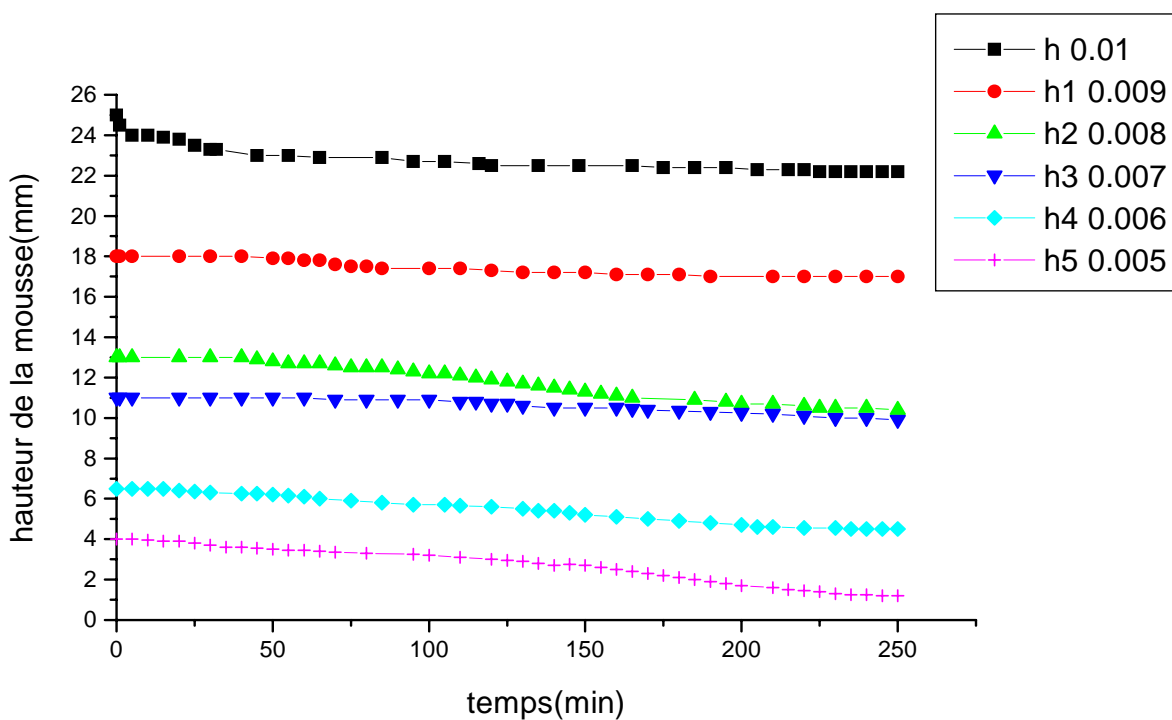


Figure 16: Variation de la hauteur de la mousse en fonction du temps pour le dodécanesulfonamido acétate de sodium primaire

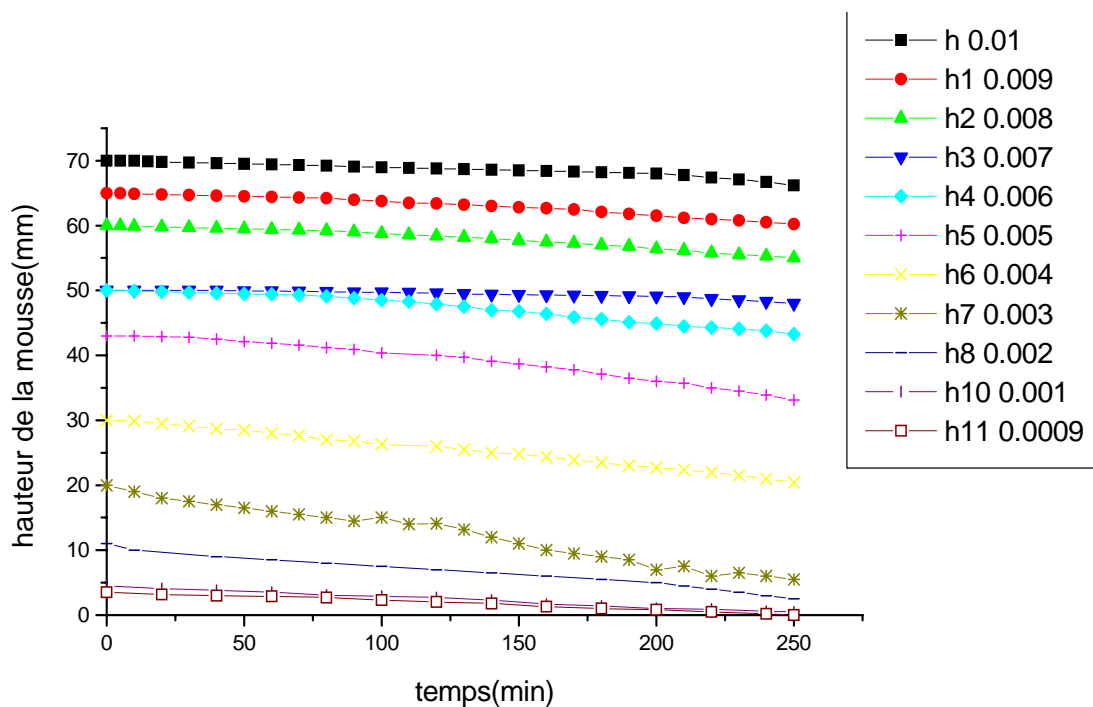


Figure 17: Variation de la hauteur de la mousse en fonction du temps pour le dodécylbenzenesulfonate de sodium

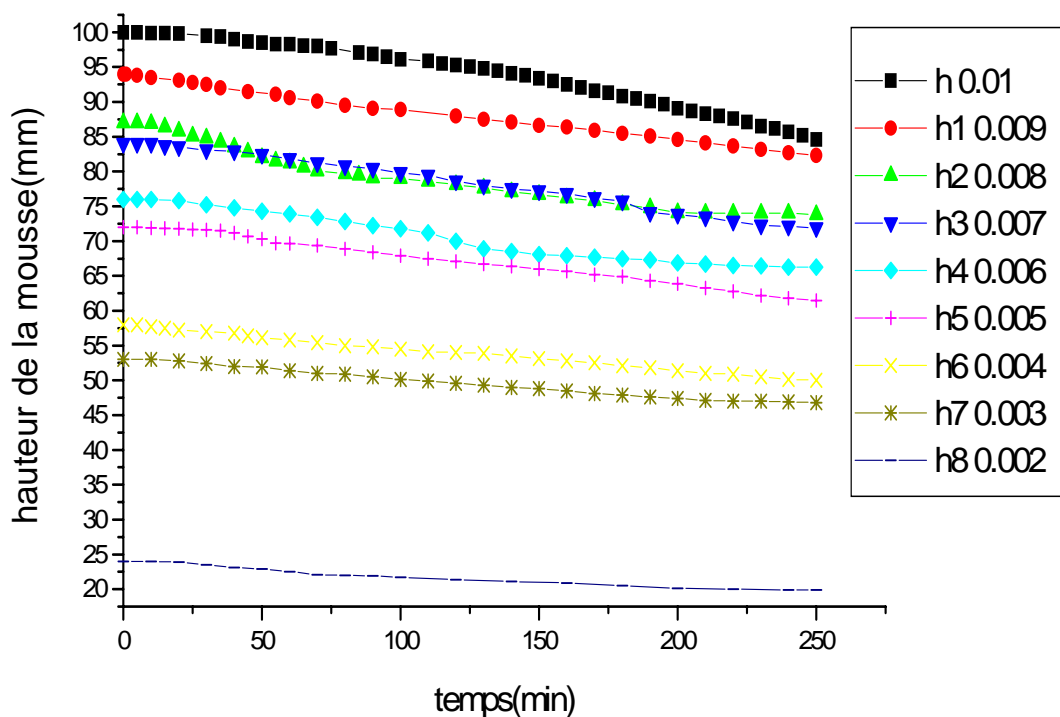


Figure 18: Variation de la hauteur de la mousse en fonction du temps pour les dodécanesulfonamido acétates de sodium secondaires

Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons montré que les alcanesulfonamides secondaires et primaires synthétisés précédemment, 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.

Après avoir examiné les propriétés moussantes des produits synthétisés par un test d'agitation, nous avons trouvé que seuls le N-éthanol dodécanesulfonamide primaire, le dodécanesulfonamido acétate de sodium primaire et les dodécanesulfonamido acétates de sodium secondaires possèdent des propriétés moussantes.

De même nous avons effectué une étude comparative du pouvoir moussant de ces derniers avec celui de l'alkylbenzene sulfonate de sodium, tensioactif commercial. Il en ressort que les dodécanesulfonamido acétates de sodium secondaires possèdent le meilleur pouvoir moussant, produisant ainsi une mousse métastable.

Bibliographie:

- [1]- A. M. Schwartz, J. W. Perry, "Surface Active Agents and Detergents", Knieger R.E. publishing Company, New York, **1977**.
- [2]- G. Broze, "Handbook of Detergents", 1st ed. by Marcel Dekker, New York, **1998**.
- [3]- K. S. Birdi, "Handbook of Surface and Colloid Chemistry ", 1st ed. by C. R. C press, New York, **1997**.
- [4]- F. Puisteuse, M. Seiller, "Galenica, Les Système Dispersés", Technique et Documentation Lavoisier, **1983**.
- [5]- M. J. Rosen, " Surfactants and Interfacial Phenomena", ed. John Willey and Sons, **1978**.
- [6]- D. J. Shaw, "Colloid and Surface Chemistry", 4th ed. by Butterwork and Heineman, **1992**.
- [7]- C. Vaution, Labo. Pharma. Probl Techn ; 31, 333, 531-544, **1983**.
- [8]- W. Jequier, "Présentation des Agents de Surface : Caractéristiques et Propriétés d'Application", Séminaire sur les Agents de Surface, Paris, **1972**.
- [9]- ASPA, "Syndicat National de Fabricants d'Agents de Surface et de Produits Auxiliaires Industriels ", Canada, **1990**.
- [10]- K. Holmberg, "Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry", Ed by Krister Holmberg, John Wiley and Sons **2001**.
- [11]- Système de Gestion des Marchés Stratégiques, "Agents de Surface", ed Information Info strategy, **2002**.
- [12]- C. Solans, "Industrial Applications of Microemulsions", ed. by Marcel Dekker, I.n.c., New York, **1997**.
- [13]- D. O. Shah, "Micelles, Microemulsions, and Monolayers", ed. by Marcel Dekker, I.n.c, New York, **1998**.
- [14]- N. R. Morrow, "Interfacial Phenomena in Petroleum Recovery ", ed. by Marcel Dekker, **1991**.
- [15]- Information Chimie n°: 227 **1982**.
- [16]- J. H. Hedges, U. S. P. O., 4,330,418, **1982**.
- [17]- R .C. Nelson, J. Am. Oil Chemist's Soc, 59, 110, 823 A, **1982**.
- [18]- M. J. Rosen, J. Of Colloid and Interface Science, 79, 2, **1981**.

- [19]- C.E Chitour, "Physico-Chimie des Surfaces", ed. O. P. U, Alger, 1, **1983**.
- [20]- K. L. Mittal, "Micellization, Solubilization, and Microemulsions", 1st ed. by K. L. Mittal, New York, **1977**.
- [21]- J. Gormally, W. J. Gettinns and W. Jones, "Molecular Interaction", 2, **1980**.
- [22]- European Patent Application N°0 247 161, **1988**.
- [23]- S. K. Sun, M. S. Thakur, S. Bhadawaj, J. Am. Org. Chem. Soc, 70, 1, **1993**.
- [24]- K. Orthmer, "Encyclopedia of Chemical Technology" ed. John Wiley and Sons, New York, **1997**.
- [25]- S. Bharadwaj, J. C. Ahluwalia, J. Am. Org. Chem. Soc, 73, 1, **1996**.
- [26]- M. P. Lascaux, O. Dusart, "Journal de Chimie Physique", 80, 7/8, **1983**.
- [27]- J. M. Quack and M. Trautmann, "Tenside, Surf. Det.", 6, 281-289, **1985**.
- [28]- A. Berthod, Journal de Chimie physique, 80, 5, **1983**.
- [29]- C. Larpent, Techniques de l'Ingénieur, Traité des Constantes Physico-Chimiques, Doc. K 342-1.
- [30]- M. J. Rosen, A. H. Goldsmith, "Systematic Analysis of Surface Active Agents", 2nd ed., John Wiley and Sons, **1972**.
- [31]- L. Mohle, L. S. Opitz, D. Ohlrich and U. Oblerich, Tenside. Surf. Det, 30 2, **1993**.
- [32]- K. Lunkenheimer, J of Surfactants and Detergents, 6, 1, 69-74, **2003**.
- [33]- K. Lunkenheimer, polym. Int. 52, 536-541, **2003**.
- [34]- Peter S. Piis Panen, J of Surfactants and Detergents, 7, 2, 161-167, **2004**.
- [35]- U. Zoller, "Handbook of Detergents" part A: properties, ed. Marcel Dekker, New York, **1999**.
- [36]- A. Lattes, I. Rico, Pour la Science, 173, **1992**.
- [37]- R. S.Sandler, L.Hemlock, U. S. P. O., 0 371 271 B1, **1989**.
- [38]- R. S.Sandler, U .S .P. O., 2 028 717, **1991**.
- [39]- O. C. Kerfoot, A. J. Lundeen, C. D. Kennedy, U. S. P. O., 3 808 272, **1974**.
- [40]- F. Asinger, "Paraffin's Chemistry and Technology", ed. Pergamon Press, **1968**.
- [41]- A. M. Braum, M. T. Maurette, E. Oliveros, "Technologie Photochimique ", Presses Polytechniques Romandes, **1983**.
- [42]- H. Pattberg, S. Welper, U. S. P. O., 5 536 430, **1996**.

[43]- J. Frantisek, U. S. P. O., 4 175 062, **1989**.

[44]- K. Engelskirchen, U. S. P. O., 4 755 318, **1996**.

[45]- E. Reinwald, U. S. P. O., 4 071 377, **1978**.

CONCLUSION :

Les chlorures de dodécane-sulfonyle secondaires ont été synthétisés par photochlorosulfonation à partir du n-dodécane. Ils ont été séparés du mélange réactionnel par extraction liquide-liquide et identifiés par GC-MS/EI. Le chlorure de dodécane-sulfonyle primaire préparé à partir du chlorododécane via la réaction de Grignard, et purifié par recristallisation, a été analysé par les méthodes spectroscopiques d'analyse, à savoir, l'IR, la RMN du H et du ^{13}C , l'analyse élémentaire et la spectrométrie de masse en mode impact électronique. Les chlorures de dodécane-sulfonyle ont été dérivés en N-éthyl, N-éthanol dodécane-sulfonamides et en dodécane-sulfonamido acétates de sodium. Ces produits ont été purifiés et analysés par les différentes méthodes spectroscopiques d'analyse. Les rendements obtenus pour les alcanesulfonamides sont bons, et varient entre 75% et de 90%.

L'étude des propriétés physico-chimiques des alcanesulfonamides primaires et secondaires a montré que ces derniers abaissent efficacement la tension superficielle de l'eau, et forment des micelles comme cela est attesté par le calcul de la concentration micellaire critique. La tension superficielle à la CMC la plus basse a été atteinte par le N-éthanol dodécane-sulfonamide. 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.

Après avoir recherché les propriétés moussantes des produits synthétisés par un test d'agitation, nous avons trouvé que seuls le N-éthanol dodécane-sulfonamide primaire, le dodécane-sulfonamido acétate de sodium primaire et les dodécane-sulfonamido acétates de sodium secondaires présentent des propriétés moussantes.

De même, nous avons effectué une étude comparative du pouvoir moussant de ces derniers avec celui du dodécylbenzenesulfonate de sodium. Il en ressort que les dodécane-sulfonamido acétates de sodium secondaires possèdent le meilleur pouvoir moussant, produisant ainsi une mousse métastable.

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 .

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 de la source : 230°C

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

Spectromètre BRUKER AVANCE (300 MHz).

V- Analyse élémentaire :

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

VI- Appareil à mesure de la tension superficielle :

Tensiomètre PROLABO type Tensimat-Densimat TD 2000 N°56867.