

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENE

FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN : Chimie

Par : NAIT ABDERRAHMANE Ouahiba

Sujet

**SYNTHESE ET ETUDE DES PROPRIETES DE SURFACE D'UNE
SERIE DE COMPOSES TENSIOACTIFS HYDROGENES ET FLUORES
A BASE D'ISOUREES**

Soutenu publiquement le : 19/10/2008, devant le jury composé de :

Mr M.H.GUERMOUCHE	Professeur	(USTHB)	Président
Melle L.BADACHE	Maître de conférence	(USTHB)	Directrice de thèse
Melle H.AZIRA	Maître de conférence	(TIZI OUZOU)	Examinatrice
Mr S.SEBBIH	Professeur	(USTHB)	Examineur

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de synthèse organique de la faculté de chimie de l'Université des Sciences et de Technologie HOUARI- BOUMEDIENE, sous la direction de Mademoiselle BADACHE LEILA, Maître de Conférence à l'U.S.T.H.B, qu'il me soit permis de lui exprimer ma profonde gratitude ainsi que ma reconnaissance pour son aide intelligente et précieuse, ses conseils éclairés, ses encouragements qu'elle n'a cessé de me prodiguer tout au long de ce travail.

Je tiens à remercier vivement le Professeur Moulay Hassen GURMOUCHE de l'honneur qu'il me fait en présidant ce jury.

J'adresse mes plus vifs remerciements au Professeur Saïd SEBIH pour avoir accepté d'examiner ce travail et de faire parti de ce jury.

Mademoiselle Hakima AZIRA, Maître de Conférence à TIZI OUZOU, m'a fait l'honneur d'examiner ce travail, qu'elle en soit chaleureusement remerciée.

Mes remerciements vont également à tous les membres de l'équipe.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
BIBLIOGRAPHIE	4

CHAPITRE I

Généralités sur les composés tensioactifs

I – DEINITION	5
II - DIFFERENTES STRUCTURES DES COMPOSES TENSIOACTIFS	5
III – NOMENCLATURE	6
IV - DIFFERENTS TYPES DE COMPOSES TENSIOACTIFS	6
a) Les surfactants anioniques	6
b) Les surfactants non- ioniques	6
c) Les surfactants cationiques	7
d) Les surfactants amphotères	7
V - LES MICELLES	8
VI – LES DIFFERENT TYPES DE MICELLES	9
VII – LES PROPRIETES DES MICELLES	10
VIII – DIFFERENTS DOMAINES D’APPLICATION DES COMPOSES TENSIOACTIFS	11
IX – ENVIRONNEMENT	12
BIBLIOGRAPHIE	13

CHAPITR II

Application des isourées

I INTRODUCTION	14
II LES DIFFERENTS APPLICATION	14
II – 1 APPLICATION AUX COMPOSES MONOFONCTIONNELS	14
a) O- alkylation, N- alkylation, S – alkylation, P- alkylation	14
b) Application des isourées pour la synthèse des halogénures	14

II - 2 APPLICATION AUX COMPOSES POLYFOCTIONNELS	15
III CONCLUSION	15
IV BIBLIOGRAPHIE	16

CHAPITR III
Les isourées Hydrogénées

I INTRDUCTION	17
II ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA REACTION	18
a) A partir des cyanamides	18
b) A partir des N, N' - dialkylcarbodiimide	18
c) Etude du mécanisme de la réaction	19
III SYNTHÈSE D'UNE SÉRIE DE O-ALKYL N, N' -DIALKYLISOUREES	21
III 1 Mode opératoire	21
III 2 Résultats	22
III 3 Etude spectroscopiques	23
IV ETUDE DE LA REACTIVITÉ DES O-ALKYL N, N' - DIALKYLISOUREES AVEC CERTAINS AGENTS D'ALKYLATION	24
a) Diméthyle sulfate	24
b) Le bromo-acétate de méthyle et le chloro acétate d'éthyle	26
c) L'iodure de méthyle	26
V CONCLUSION	27
VI PARTIE EXPERIMENTALE	28
VII BIBLIOGRAPHIE	29

CHAPITR IV
Les isourées perfluorées

I INTRODUCTION	30
II PRÉPARATION DES O- PERFLUORO-N, N' -DIALKYLISOUREES	31
II 1 Réaction	31
II 2 Synthèse	32
III 3 Résultats	32
III LA N- ALKYLATION DES O- PERFLUORO N, N' - DIALKYLISOUREES	33

IV SYNTHÈSE DES CHLORHYDRATES ET DES ACRYLATES DES O-PERFLUORO N, N'- DIALKYLISOURÉES	34
IV 1 Synthèse du chlorhydrate des O- perfluorées, N, N'- dialkylisourées	34
IV 2 Synthèse des acrylates des O- perfluorées, N, N'- dialkylisourées	34
V ANALYSES ET IDENTIFICATION	34
V – 1 Infra rouge	34
V - 2 Résonance Magnétique Nucléaire du proton	35
V – 3 Résonance Magnétique Nucléaire du carbone 13	38
V - 4 Analyse élémentaire	40
VI CONCLUSION	40
VII PARTIE EXERIMENTALE	41
VIII BIBLIOGRAPHIE	42
 CHAPITR V <i>Etude des propriétés de surface</i> 	
I INTRODUCTION	43
II TENSION SUPERFICIELLE	43
a) Définition de la tension superficielle	43
b) Principe de la tension superficielle	43
c) Méthode de mesure de la tension superficielle	44
III EFFET DE LA TEMPERATURE	45
a) Notion de point de KRAFFT	45
b) Détermination du point de KRAFFT	46
IV BALANCE HYDROPHILE LIPOPHILE NOTEE « HLB »	46
V FORCE IONIQUE	47
VI LES ADDITIFS ORGANIQUE	47
VII LE MOUILLAGE	47
VIII LE MOUSSAGE	48
a) Définition d'une mousse	48
b) Etude des propriétés moussantes	48
c) Pouvoir moussant	49
d) Procédé expérimentale pour la mesure de propriétés moussantes	49

IX L'EMULSIFICATION	49
X LES DISPERSION AQUEUSES	49
a) Les suspensions	49
b) Les émulsions	49
c) Les mousses	50
XI PARTIE EXPERIMENTALE	50
I DETERMINATION DE LA TENSION SUPERFICIELLE ET LA CONCENTRATION MICELLAIRE CRITIQUE	50
a) Par tensiomètre	50
b) Par conductimètre	53
II DETERMINATION DU POVOIR MOUSSANT	55
II-1 Procédure expérimentale	55
II-2 Résultats et discussion	55
II -3 Détermination de la stabilité de la mousse	57
II -4 Détermination du point de KRAFFT	60
III CONCLUSION	61
IV BIBLIOGRAPHIE	62
V CONCLUSION GENERALE	63

Les tensioactifs ou agents de surface sont des composés chimiques qui, dissous dans un liquide, sont préférentiellement adsorbés à la surface, ce qui détermine un ensemble de propriétés physico-chimiques. Ces substances sont caractérisées par la structure des molécules dont dépendent leurs propriétés chimiques, physico-chimiques et leurs applications.

Les agents de surface sont des produits amphiphiles; ils possèdent aux moins deux groupements ayant des caractères de solubilités différentes.

Un groupement apolaire (chaîne hydrocarbonée, alcool gras, acide gras, noyau aromatique,...) qui confère une affinité pour les solvants organiques de faible polarité et un caractère lipophile.

Un groupement polaire (sulfate, sulfonate, carboxylate, polyoxyéthylène, ammonium quaternaire, ...) qui conditionne l'affinité pour les substances polaires, pour l'eau en particulier, et confère un caractère hydrophile

Cette structure particulière aux agents de surface permet de concevoir qu'ils se concentrent aux interfaces, chaque groupement étant dirigé vers la phase pour laquelle il a plus d'affinité [1,2].

Le premier tensioactif est le savon. Il a été utilisé pendant plusieurs siècles par l'être humain. Durant ce dernier siècle, la chimie de ce type de composé s'est considérablement enrichie et cela grâce à la révolution actuelle de la société industrielle. En ce qui concerne la lessive, de nouvelles techniques de lavage et de nouvelles exigences en matière d'hygiène ont été adoptées.

En plus, les structures moléculaires sont devenues de plus en plus élaborées pour tenir compte d'un domaine d'application qui s'élargit sans cesse que ce soit dans la vie courante que dans de nombreux domaines industriels et surtout biologiques.

L'apparition de composés organiques fluorés a permis d'accéder à des produits tensioactifs fluorés. Ces derniers possèdent des propriétés particulièrement intéressantes et peuvent apporter des solutions là où les tensioactifs hydrogénés ont échoué et cela grâce à leur partie hydrophobe qui leur confère une meilleure stabilité chimique et thermique et aussi une grande activité de surface.

En effet cette originalité est essentiellement due, d'une part, aux forces inter et intramoléculaires et d'autre part, aux effets d'encombrement stériques liés à la taille des atomes de fluor [3].

Dans la littérature, les tensioactifs cationiques hydrogénés et fluorés sous forme de chlorhydrates dans un milieu aqueux ont donné de bons résultats concernant les propriétés de surface. Notre équipe s'intéresse à la synthèse et à l'étude des propriétés de surface de ce type de composés dans l'espoir d'optimiser les propriétés de surface et de mettre au point de nouvelles méthodes de synthèse.

En ce qui nous concerne, comme applications, nous nous sommes intéressés au problème de la corrosion. Exemple, dans l'industrie pétrolière, l'injection de l'eau dans les puits de pétrole pour sa récupération assistée, provoque la corrosion des installations et des canalisations qui sont à base de métaux. Pour remédier à ce problème, les inhibiteurs de corrosion et surtout les tensioactifs cationiques sous forme de chlorhydrates, constituent la classe d'amphiphiles la plus commode à aborder cette problématique [4].

En plus de cette application, ces surfactants présentent un grand intérêt dans le domaine des travaux publics et d'une façon particulière dans l'industrie routière. Notre pays importe de grandes quantités et à des coûts élevés des dopes qui sont utilisés dans les bitumes. Ces produits sont des composés tensioactifs cationiques. Ils sont utilisés pour améliorer l'adhésion entre bitume et agrégats [5].

Le bitume est le résidu qui provient du raffinage du pétrole, cependant l'agrégat est un mélange de minéraux acides (le granite et le quartz) et alcalins (le calcaire et le marbre).

La figure suivante illustre le schéma d'adhésivité entre bitume et agrégats en présence du tensioactif [6,7].

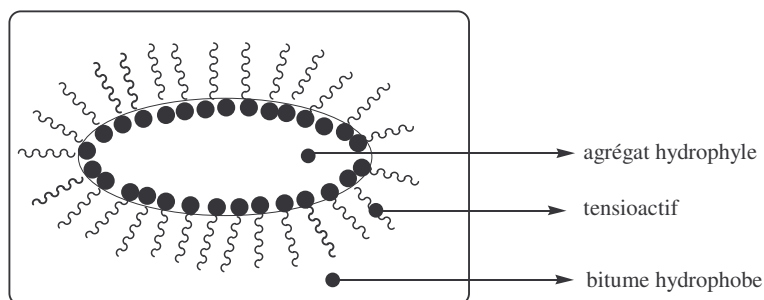


Schéma 1: Adhésivité entre bitume et agrégats en présence d'un composé tensioactif

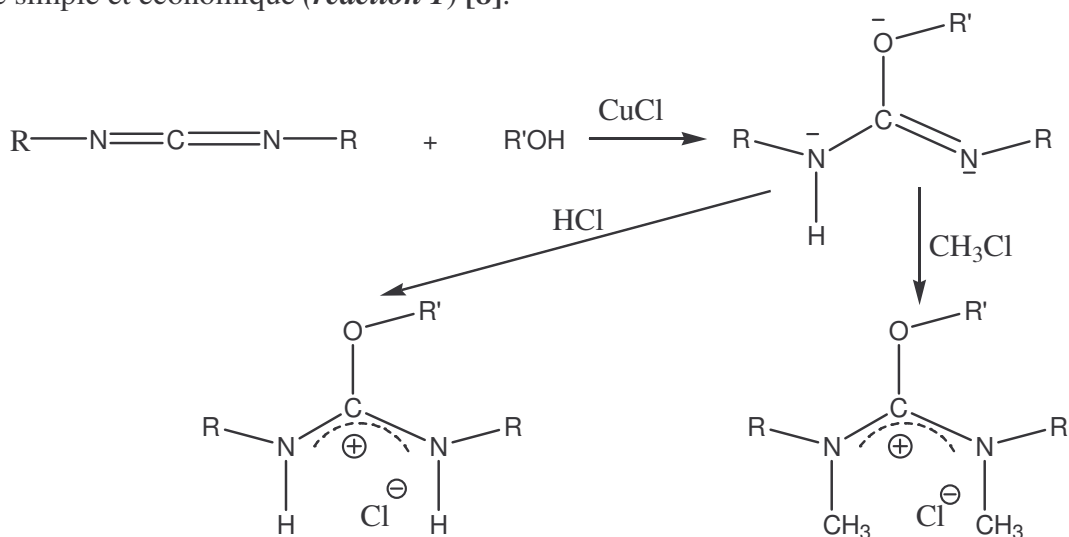
La détérioration du revêtement routier est souvent due à un défaut d'adhérence. Dans certaines conditions, par exemple l'eau et/ ou la circulation des véhicules peuvent décoller le bitume de l'agrégat. Ce phénomène peut être évité par ajout de faibles quantités d'agents d'adhésivité (dopes) dans le liant et cela pour un coût infime par rapport au revêtement bitumineux lui-même. La formulation suivante est typique d'un bitume émulsifié:

<i>Bitume</i>	<i>100 Parts à 80°C</i>
<i>Eau</i>	<i>100 Parts</i>
<i>Imidazoline</i>	<i>1,5 Parts à 100°C</i>
<i>Acide chlorhydrique</i>	<i>1,0 Part</i>

Tableau1 : formulation typique d'un bitume émulsifié

Notons qu'actuellement notre consommation annuelle en dopes, utilisée à l'échelle nationale est de vingt tonnes, la SO.NA.T.RO. (Société Nationale des Travaux Routiers) à elle seule, consomme huit à dix tonnes.

L'objectif de ce travail est la préparation et étude des propriétés de surface d'une série de composés tensioactifs hydrogénés et perfluorés à base des isourées, et ceci par une méthode de synthèse simple et économique (*réaction 1*) [8].



Réaction 1: Synthèse de composés tensioactifs hydrogènes et fluorées à base des O- alkyl- N, N'- dialkylisourées

Vu l'importance de ces agents de surface, notre laboratoire s'intéresse à la synthèse de ces composés et à l'étude de leurs propriétés physico-chimiques.

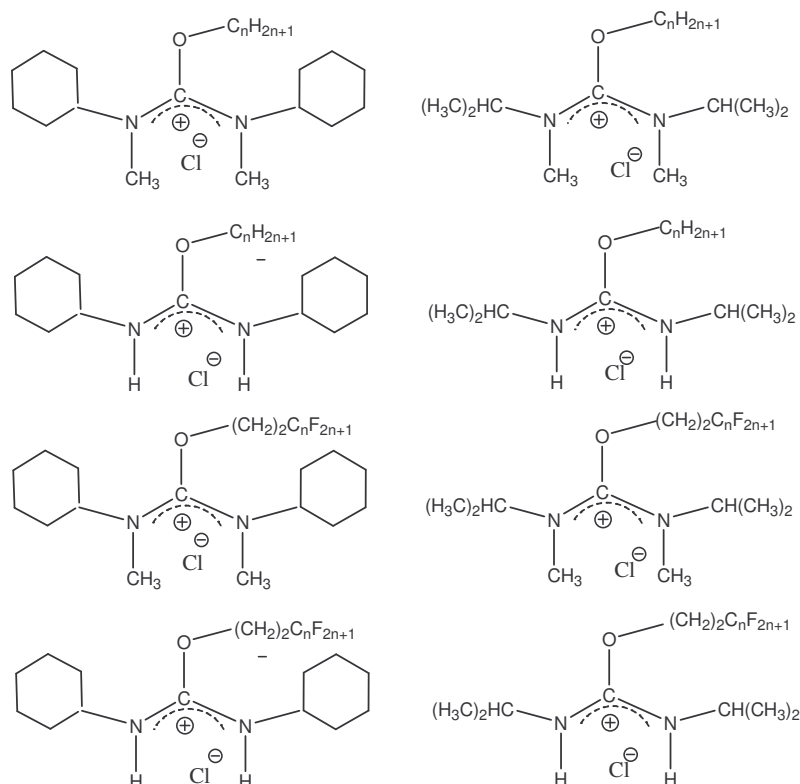


Schéma 2: Tensioactifs cationiques à base des O- alkyl- N, N'- dialkylisourées et O- perfluoro- N, N'- dialkylisourées

Dans ce travail, nous commencerons par présenter les caractéristiques des composés tensioactifs hydrogénés et perfluorés.

Le deuxième chapitre rapportera l'étude des applications des isourées.

Dans le prolongement de ces travaux, le troisième chapitre sera consacré à la synthèse et aux études spectroscopiques (IR, RMN ^1H , RMN ^{13}C , SM, AE) d'une série de O- alkyl- N, N'- dialkylisourées hydrogénées. Ces derniers seront utilisés comme précurseurs dans la synthèse des tensioactifs cationiques.

Le quatrième chapitre sera consacré à la synthèse et aux études spectroscopiques (IR, RMN ^1H , RMN ^{13}C , SM, AE) d'une série de O- alkyl- N, N'- dialkylisourées perfluorées. Ces derniers seront utilisés comme précurseurs dans la synthèse des tensioactifs cationiques.

Les propriétés physico chimiques de surface des produits synthétisés seront étudiées dans le dernier chapitre.

Une conclusion générale est donnée à la fin de ce manuscrit avec quelques perspectives que nous a inspiré ce travail.

BIBLIOGRAPHIE :

- [1]** Schwartz A.M.; Perry J.W., « Surface active agents and detergents », Knieger R.E. publishing company, New York, **1977**.
- [2]** Mittal K.L., « Solution chemistry of surfactants », Plenum press, New York, **1979**.
- [3]** Badache L, Rahal S; Publication dans le Journal of Fluorine Chemistry intitulée: "Synthèse et propriétés de O-perfluoroalkyl-N, N'-dialkylisourée» Vol.32.; **1998**.
- [4]** Djalab A; Thèse de Magister; U.S.T.H.B; **2005**.
- [5]** Richardson F.B.; spec. Publ. R. Soc. Chem.; Vol 107; Page 161-183; **1992**.
- [6]** Ueno M; Imaizumi K; Sugita T; Takata; Takheshita M; Int. J. Immunopharmacol; 17, 597-603; **1995**.
- [7]** Mikeska L. A.; U.S. patent 2,361,488; Chem. Abstracts; 39; 2190; **1994**.
- [8]** Schmidte; Moosuller F., Justus Liebigs Ann. Chem., 597, 235, **1955**.

I. DEFINITION

Il y a plus d'une cinquantaine d'années, le mot **amphiphile** fit son apparition dans la chimie.

- Le préfixe grec *amphi* signifie "double", des deux côtés et autour, comme dans un «amphithéâtre»

- Le suffixe *philo* dénote l'amitié et l'affinité, comme dans "philanthrope" (l'ami de l'homme), "hydrophile" (affinité à l'eau), ou "philosophe" (ami de la sagesse).

Une substance amphiphile possède une double affinité, que l'on définit du point de vue physico-chimique comme une dualité polaire- apolaire. La molécule d'un amphiphile comprend deux parties: d'une part un groupe polaire qui contient des hétéroatomes comme oxygène, soufre, phosphore, ou azote, qui se trouvent dans des groupes alcool, thiol, acide, sulfate, sulfonate, phosphate, amine, amide etc...; d'autre part, un groupe apolaire ou peu polaire qui est en général un groupe hydrocarboné de type alkyle ou alkylbenzène, et qui peut contenir éventuellement des atomes d'halogène et même des atomes d'oxygène.

La partie polaire possède une affinité pour les solvants polaires, en particulier l'eau, et on l'appelle souvent la partie **hydrophile**. Par contre le groupement apolaire s'appelle la partie **hydrophobe** ou **lipophile**, du grec *phobos*: la peur et *lipos*: la graisse.

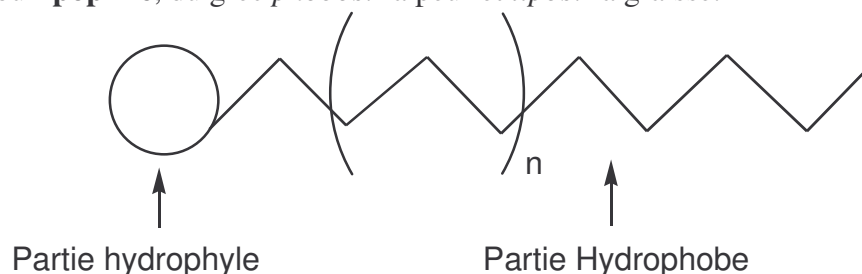


Schéma 1: Structure d'un composé tensioactif

II. DIFFERENTES STRUCTURES DES COMPOSES TENSIOACTIFS

Les tensioactifs existent sous plusieurs structures représentées dans le tableau ci- dessous:

Structure	Type
	Géminé
	Bolaforme
	Bolaforme
	Bicaténaire
	Tricaténaire
	Tensioactif asymétrique

Tableau 1: Structure de quelques composés amphiphiles

III. NOMENCLATURE: *Surfactant, surfactif, agent de surface et tensioactif*

Du fait de sa double affinité, la molécule d' **AMPHIPHILE** a une très forte tendance à migrer aux interfaces, de façon à ce que son groupe polaire se trouve dans l'eau et que son groupe apolaire se trouve dans un solvant organique (à l'interface) ou dans une phase gazeuse (à la surface). Les anglosaxons utilisent le mot "**SURFACTANT**" (*surface-active-agent*) pour désigner une substance qui possède une activité superficielle (à la surface) ou une activité interfaciale (à l'interface). Il faut noter que tous les amphiphiles ne possèdent pas une telle activité; pour cela il faut que la molécule ait des propriétés relativement équilibrées, c'est-à-dire qu'elle ne soit ni trop hydrophile, ni trop hydrophobe. Dans la langue française ce sont les termes **SURFACTIF** ou **AGENT DE SURFACE** qui sont très utilisés.

Le terme "**TENSIOACTIF**" est très employé et se réfère à une activité sur la tension superficielle ou interfaciale. Ce terme n'est équivalent à "**SURFACTANT**" que si l'on suppose que l'activité superficielle ou interfaciale se traduit nécessairement par un abaissement de la tension. Ce terme **TENSIOACTIF** se réfère à une propriété de la substance.

Les amphiphiles ont d'autres propriétés que nous retrouvons dans les applications sous les qualificatifs de: *Savon, détergent, humectant, dispersant, émulsifiant, moussant, bactéricide, inhibiteur de corrosion, antistatique* et ou dans des structures de type *membrane, microémulsion, cristal liquide, liposome*, ou *gel*.

IV. DIFFERENTS TYPES DE COMPOSES TENSIOACTIFS

Du point de vue commercial les tensioactifs sont classés suivant leur application. Toutefois on constate que beaucoup de surfactants sont susceptibles d'être utilisés dans plusieurs applications différentes, ce qui provoque des confusions, donc leur classification a été établie suivant la structure moléculaire c'est-à-dire selon la charge portée par la partie hydrophile, ou plus exactement d'après le type de dissociation qu'ils subissent dans l'eau. Il en ressort cinq catégories

- **Les surfactants anioniques** [1] se dissocient en un anion et un cation qui est généralement un métal alcalin. Les détergents synthétiques comme les alkylbenzène sulfonates, les savons tels les sels de sodium d'acides gras, les agents moussants comme le lauryl sulfate, les humectants du type sulfosuccinate, les dispersants du type lignosulfonate, etc... appartiennent à ce type de surfactifs.

La production représente environ 65% (4284.10³tonnes) des surfactifs produits annuellement dans le monde.

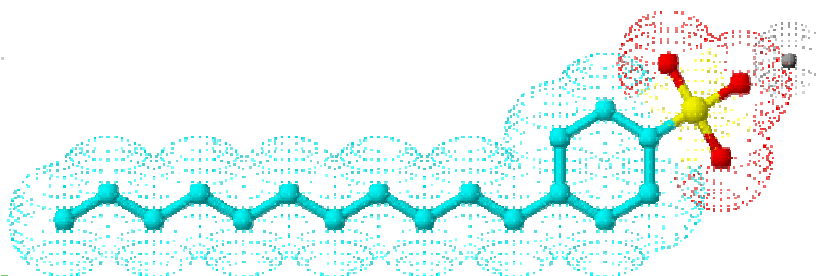


Schéma2: Structure du dodécylsulfonate de sodium ($C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3^- Na^+$)

- **Les surfactants nonioniques** [2] en solution aqueuse ils ne s'ionisent pas, car ils possèdent un groupe hydrophile du type alcool, phénol, ester, éther ou même amide. Une forte proportion de ces surfactifs est rendue relativement hydrophiles grâce à la présence d'une chaîne polyéther de type poly (oxyde d'éthylène). En ce qui concerne le groupe hydrophobe, c'est souvent un radical alkyle ou alkylbenzène, et quand une basse toxicité est indispensable une structure d'origine naturelle comme un acide gras sont utilisées.

Ce type vient au deuxième rang par ordre d'importance industrielle avec un peu moins de 28 % (1845.10³ tonnes) du total.

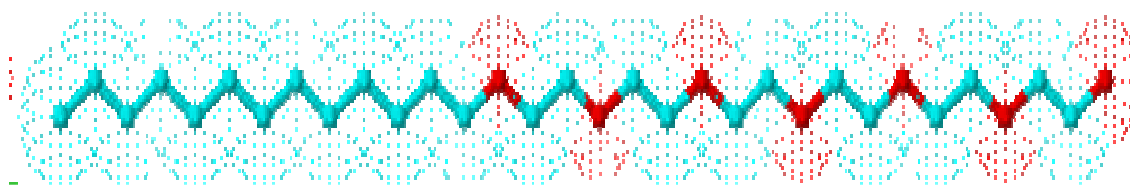


Schéma 3: Structure d'un tensioactif non ionique

- **Les surfactants cationiques** [3] se dissocient en solution aqueuse en un cation organique et un anion généralement de type halogénure. La grande majorité de ces surfactifs sont des composés azotés de type sel d'amine grasse ou d'ammonium quaternaire.

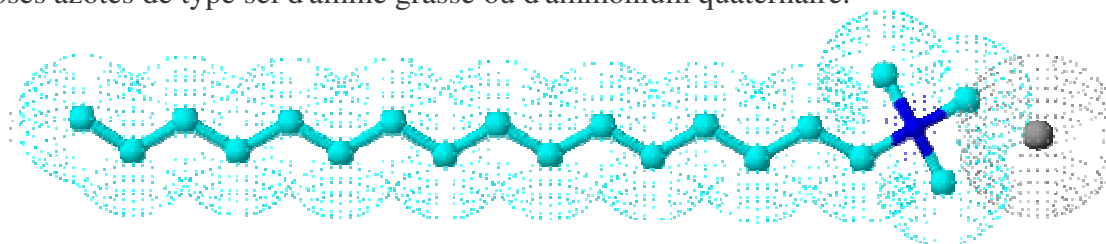


Schéma 4: Structure d'un tensioactif cationique

Ces surfactifs sont beaucoup plus chers à fabriquer et de ce fait ils ne sont utilisés que dans des applications particulières qui font appel à leur propriété bactéricide ou à leur capacité de s'adsorber facilement sur des substrats biologiques qui possèdent une charge négative. Grâce à cette adsorption, ce sont d'excellents agents antistatiques et aussi de bons inhibiteurs de corrosion.

Ils sont extrêmement utiles pour leurs propriétés particulières. Ils ne sont ni bons détergents, ni bons agents moussants, et ne peuvent pas s'employer dans des formulations qui contiennent des surfactifs anioniques, sauf exception des surfactifs azotés non quaternités. Par contre ils possèdent En ce qui concerne leur production deux propriétés tout à fait exceptionnelles.

D'une part leur charge positive leur permet de s'adsorber très facilement sur des substrats chargés négativement comme le sont la plupart des substrats naturels à pH neutre. Cette propriété en fait des agents antistatiques et des adoucissants pour produits de rinçage du linge, des cheveux et des textiles en général. Ils sont aussi des collecteurs de flottation et des inhibiteurs de corrosion. La charge positive qu'ils confèrent à la surface sur laquelle ils s'adsorbent en fait également de bons dispersants de particules solides. On les utilise comme émulsifiants dispersants de bitume, de peintures asphaltiques, d'encre, de pigments, de pâtes à papier, de slurry magnétique etc....

D'autre part, beaucoup d'entre eux possèdent des propriétés bactéricides. On les utilise dans des désinfectants chirurgicaux, dans des désinfectants antiseptiques pour produits domestiques et dans des produits pour rinçage stérilisant dans l'industrie alimentaire en particulier l'industrie laitière. On pulvérise des solutions diluées (0,5 %) de surfactifs cationiques pour stériliser les instruments et emballages pharmaceutiques et alimentaires.

En ce qui concerne leur production, Les surfactants cationiques représentent seulement six pour cent du total

Vu l'importance de cette nouvelle catégorie, nous nous sommes intéressés à la synthèse de nouveaux produits susceptibles d'avoir des applications originales (voir introduction).

Les tensioactifs les plus récents sont **les surfactants amphotères** [4]. Ils ont la particularité de réunir dans un même agent de surface les deux caractères cationique et anionique comme par

exemple les aminoacides, les bétaines ou les phospholipides. Les amphotères sont en général aussi chers que les cationiques, et de ce fait leur utilisation est limitée à des applications particulières, à savoir une bonne compatibilité avec la peau et les muqueuses, de bonnes propriétés moussantes et détergentes, une toxicité nulle et une indépendance vis-à-vis du pH et de la dureté de l'eau.

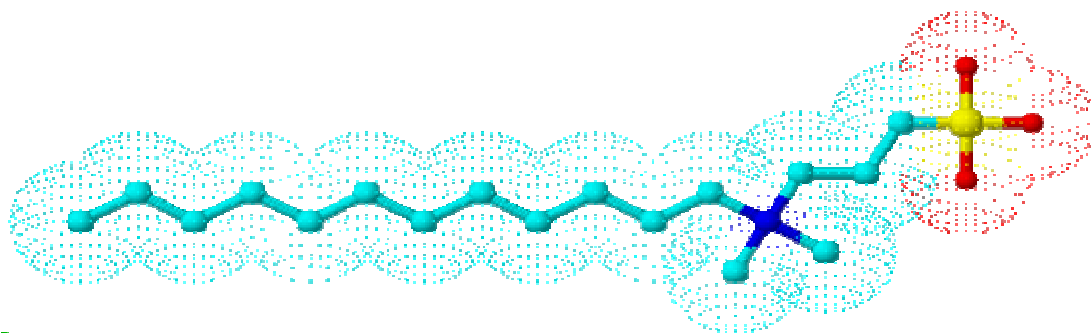


Schéma5: Structure du N- dodécyl- N, N- diméthylammoniopropane sulfate

Un exemple de structure est donné pour chaque type de tensioactif dans le tableau suivant :

Tensioactif	Exemple de structure
Anioniques	$R-SO_3^- ; Na^+$
Cationiques	$RN(CH_3)_2 ; Br$
Non ioniques	$C_9H_{19}-C_6H_4-O-(CH_2-CH_2-O)_n-H$
Amphotères	$ \begin{array}{c} R' \\ \\ R - N^+ - CH_2 - CO_2^- \\ \\ R'' \end{array} $

*R = Chaîne alkyle grasse.

Tableau 2: différents types d'agents tensioactifs

V- LES MICELLES

La concentration micellaire critique (cmc)

L'adsorption des tensioactifs en surface est limitée par la saturation de la surface. La concentration correspondante est appelée concentration micellaire critique, car à partir de cette dernière, les surfactants se regroupent à l'intérieur de la solution pour donner naissance à des micelles.

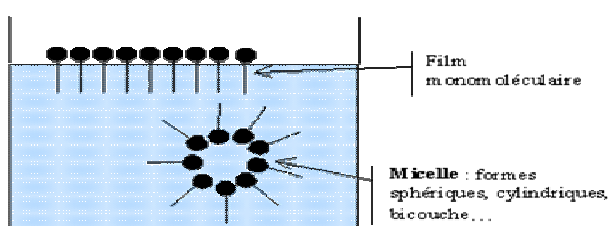


Schéma6: Tensioactif dans l'huile

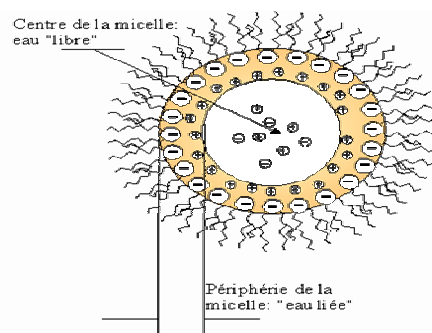


Schéma 7: Tensioactif dans l'eau

Les micelles sont des structures stables. Leur taille et le nombre de molécules hydrophobes qu'elles peuvent contenir sont déterminés par la longueur des chaînes aliphatiques de ces molécules. Les micelles sont de minuscules particules qui restent indéfiniment en suspension dans l'eau, leurs diamètres sont de 1 à 3 nm [5,9]. Leurs cœurs apolaires dans un milieu polaire peuvent capturer et solvater des substances grasses, d'où le pouvoir nettoyant des tensioactifs. Le caractère mouillant permet la désorption des souillures de leur support et le caractère émulsifiant donne aux liquides de lavage la propriété de transporter les souillures désorbées [10].

VI- LES DIFFERENTS TYPES DE MICELLES

Lorsque la concentration en agent de surface augmente, on observe une évolution de la taille et de la forme des micelles [11].

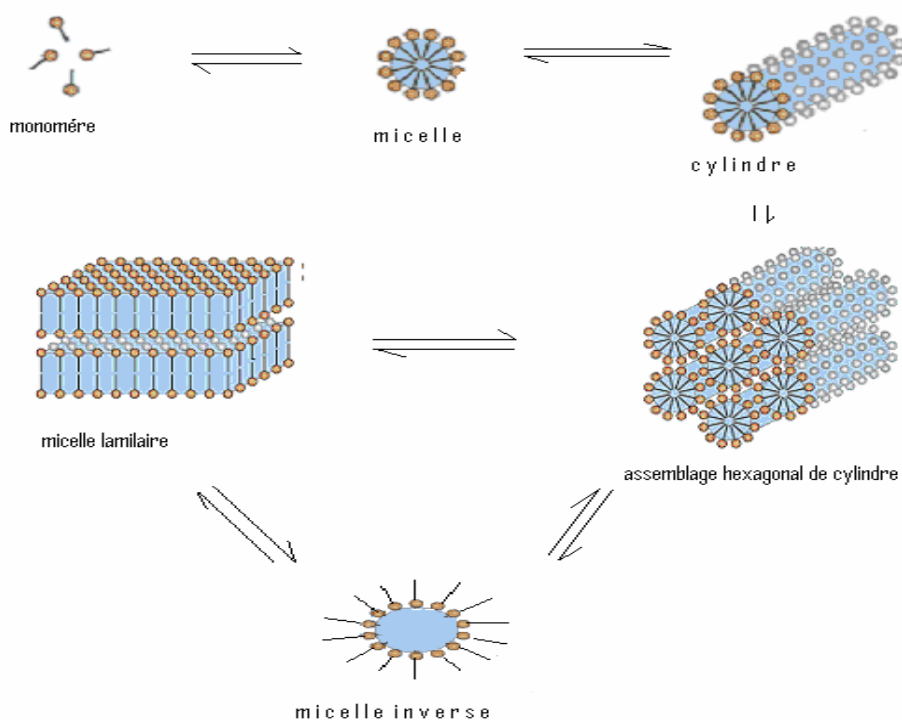


Schéma 8: Evolution de la structure d'une solution avec l'augmentation de la concentration en agents tensioactifs

VII. LES PROPRIETES DES MICELLES

Dans un milieu polaire, on voit que le cœur de la micelle est hydrophobe. Son diamètre est de 1 à 3 nm. Ce phénomène biphasique donne aux agents de surface la propriété de faire solubiliser des composés habituellement insolubles dans les solvants utilisés [12-13]. Toutes ces propriétés sont à la base de la détergence. Le caractère mouillant permet la désorption des souillures de leur support et le caractère émulsifiant donne aux liquides de lavage la propriété de transporter les souillures désorbées [14].

Dans des conditions particulières, des vésicules peuvent apparaître avec des tensioactifs à deux chaînes alkyles ou de type bolaformes.

Les vésicules sont de petites sphères creuses dont la membrane est constituée d'une mono ou bicouche de tensioactifs classiques à deux alkyles renfermant un petit volume de solvant dans lequel elles sont préparées.

Les deux schémas suivants présentent différents types de vésicules

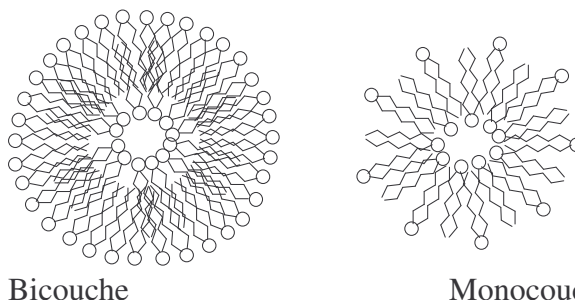


Schéma 9: Vésicules de tensioactifs à double chaîne

Plusieurs travaux se font sur l'étude de leur comportement en surface et interface et sur leurs propriétés thermodynamiques, cinétiques, catalyse micellaire et enfin les films [15].

VIII. DIFFERENTS DOMAINES D'APPLICATIONS DES COMPOSES TENSIOACTIFS

La grande variété des propriétés des agents de surface les fait utiliser dans un grand nombre de secteurs

SECTEURS	APPLICATIONS
Domestique.	Détergents cosmétiques, dispersants, solubilisants, savons
Agriculture.	Emulsifiants, mouillants, dispersants, agents anti- mottants pour engrais
Industrie des textiles.	Agents de lavage, solubilisants de teinture, adoucissants, antistatiques, assouplissants
Industrie pharmaceutique.	Désinfectants, bactéricides, émulsifiants, dispersants, solubilisants
Industrie des polymères.	Polymérisation en émulsion
Industrie minière.	Flottation des minerais, dépoussiérage de l'air
Industrie métallurgique.	Lubrifiants, anti-corrosifs
Industrie pétrolière.	Récupération tertiaire du pétrole

Tableau3: Répartition des agents de surface selon les différents usages

Tensioactif	Propriétés	Domaine D'application
Anionique	Moussant Détergent Emulsionnant Antimicrobien Agent de suspension Solubilisant	Cosmétologie : formulation de crèmes, shampooing, bains moussants, dentifrice, savons de toilette Pharmacologie : nettoyage de peaux atteintes d'eczéma Détergent : entrent dans la composition des poudres à laver
Cationique	Détergent Emulsionnant Propriétés Bactéricides	Adoucissants de Textiles, Germicides et désinfectants Inhibiteurs de corrosion, cosmétologie
Amphotère	Mouillant Moussant Détergent Bactéricide Faiblement Toxique	Cosmétologie : déodorant, gels, crème, entrent dans la composition des schampooings Pharmacologie Industrie textile
Non ionique	Emulsionnat Dispersant Lubrifiant Solubilisant	Cosmétologie : eau de Cologne, shampooing Mouillage rapide des végétaux, conservation des produits à froid, composition de certains médicaments.

Tableau4: Les différentes propriétés des composés tensioactifs

En l'an 2000 le marché mondial des agents de surface était de 90120 (en milliers de tonnes) [16]

<i>Domaines d'applications</i>	<i>Valeur (en millions de livres sterling)</i>	<i>Volume (en milliers de tonnes)</i>
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

Tableau 5: Marché mondial des tensioactifs

IX. ENVIRONNEMENT

Dès la fin de la seconde guerre mondiale, les agents de surface ont connu un développement considérable du fait de la diversité de leurs usages. Entre autres, La consommation des détergents à usage ménagers ou industriels a augmenté brusquement ces dernières années et a contribué à la pollution des eaux [11]. Après usage, les surfactants sont rejetés par le biais des égouts dans les eaux des rivières et des océans. Ils causent ainsi une perturbation de l'équilibre écologique. En effet la présence de ces surfactants en forte concentration (de l'ordre de 5 ppm) provoque une réduction considérable de la vitesse d'oxygénation de l'eau des rivières et empêche ainsi toute forme de vie aquatique [17]. Face à une telle situation, et pour une meilleure protection de l'environnement, dès 1960, il s'est avéré indispensable de supprimer ou de limiter de telles nuisances, en interdisant l'emploi des agents de surface non biodégradables au sein des milieux aquatiques.

BIBIOGRAPHIE

- [1]** Schwartz A.M., «Surface active Agents and Detergent», kineger R.E. publishing company, New York, **1977**
- [2]** Mittalk.K.L, «Solution Chemistry of Surfactants», Ed, plenurn press, New York, **1997**
- [3]** Puisteux. M. F. Seiller, Galenica, les systèmes dispersés. Technique et documentation Lavoisier. **1983**
- [4]** Rosen. M. J. «Surfactants and interface phenomena», Ed john Wiley and sons, **1978**
- [5]** « Surfactants Europa », Ed: Gordan L. Hollis Msc phd, the royal of chemistry, **1995**
- [6]** Bel Lahouel S, synthèse de nouveau tensioactifs biodégradables; thèse doctorat académie de monotpellier; **1999**
- [7]** Puissieux F, Selier M, Galancia B, systèmes disperses, agent de surface et émulsions, techniques et Doc, Lavoisier paris **1983**
- [8]** Becher P, « Emulsion theory and practice» Reinhold; New York, **1966**
- [9]** Berthod A, structure physico-chimique des milieux disperses, micelle, émulsion et microémulison, **1985**
- [10]** Comité international des dérivés tensioactif, commission de terminologie, 2nd édition, **1972**
- [11]** Pores.J. «Emulsions micros-émulsions, émulsions multiples», Ed, techniques des industries des corps gras, **1992**
- [12]** Nair. I. M. Saari-Nordhaus. R. Journal of Chromatography, A. 804, 233-239., **1998**
- [13]** Colson. R, «Les Surfactifs en cosmétologie», Ed. Eyrolles, Paris, **1974**
- [14]** Gormally. J, W. J. Gettinns and Wyn. Jones, «molecular interaction», 2, **1980**
- [15]** Desbene. P. L. Portet. F. I. Gaussout. G. J, J.of chromatography A, 730, .209-218, **1996**
- [16]** Système de Gestion des Marchés Stratégiques «Agents de Surface», Ed Information Info strategg, **2002**
- [17]** Gilbert. P. H, Pettigrew R, Int. J. of Cosmetic Science, 6, 149-158, **1984**

I INTRODUCTION

Vu la perte facile du substituant de l'oxygène, les isourées sont de bons agents d'alkylation. Elles sont très utilisées dans la synthèse des esters et des éthers. En ce qui concerne l'alkylation sur l'azote, le carbone et le soufre, les rendements sont très intéressants.

II LES DIFFERENTES APPLICATIONS

II 1- Applications aux composés monofonctionnels

a) O- alkylation, N- alkylation, S- alkylation, P- alkylation et la synthèse des hydrocarbures

Dans la figure suivante, nous avons représenté une série de réaction d'alkylation.

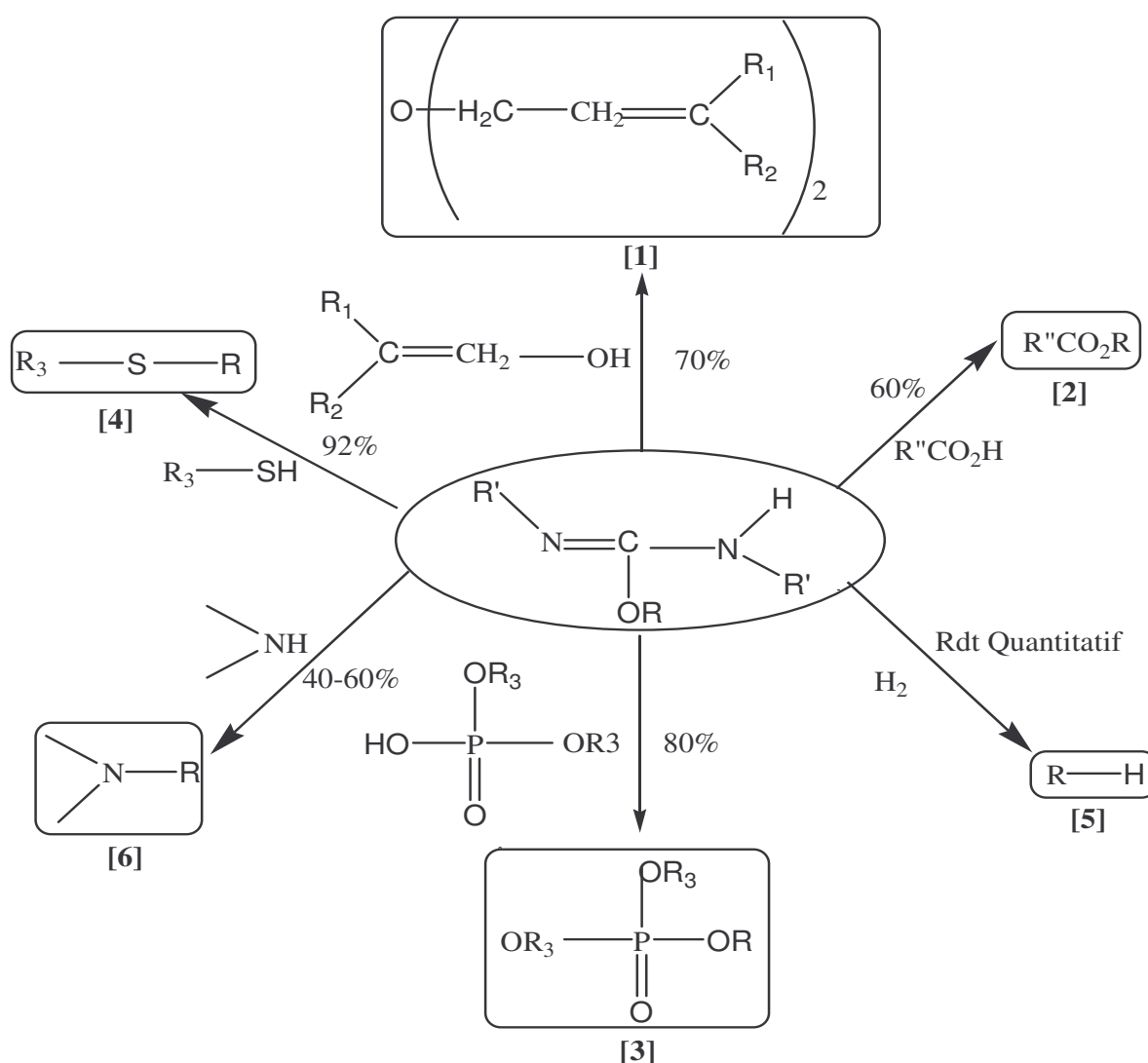
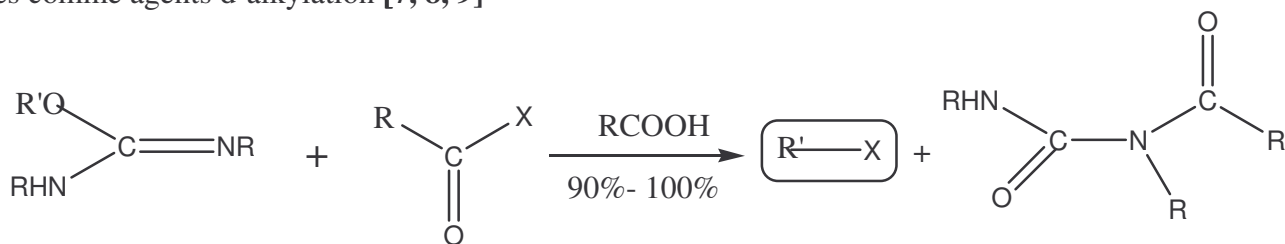


Schéma 1: L'alkylation des isourées

Nous constatons que les rendements sont élevés.

b)- Application des isourées pour la synthèse des halogénures d'alkyls

Golding et ses collaborateurs ont synthétisés les halogénures d'alkyls en utilisant les isourées comme agents d'alkylation [7, 8, 9]



Réaction I: Synthèse des halogénures d'alkyl

II 2- Applications aux composés polyfonctionnels

Dans le cas des composés polyfonctionnels, on constate une compétition entre les sites pour l'alkylation. Plusieurs chercheurs se sont intéressés à l'ordre de réactivité et ils ont établi le classement suivant [6]

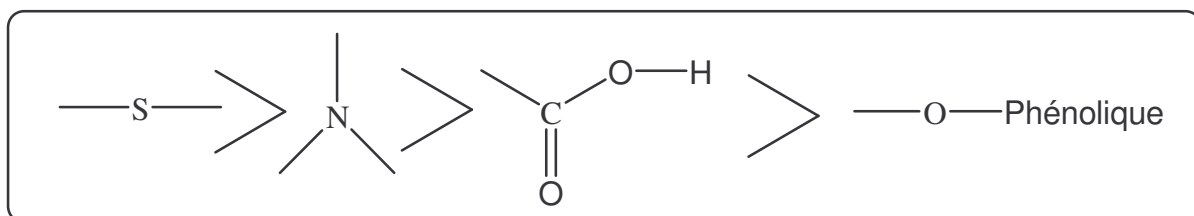


Schéma 2: ordre de réactivité

III CONCLUSION

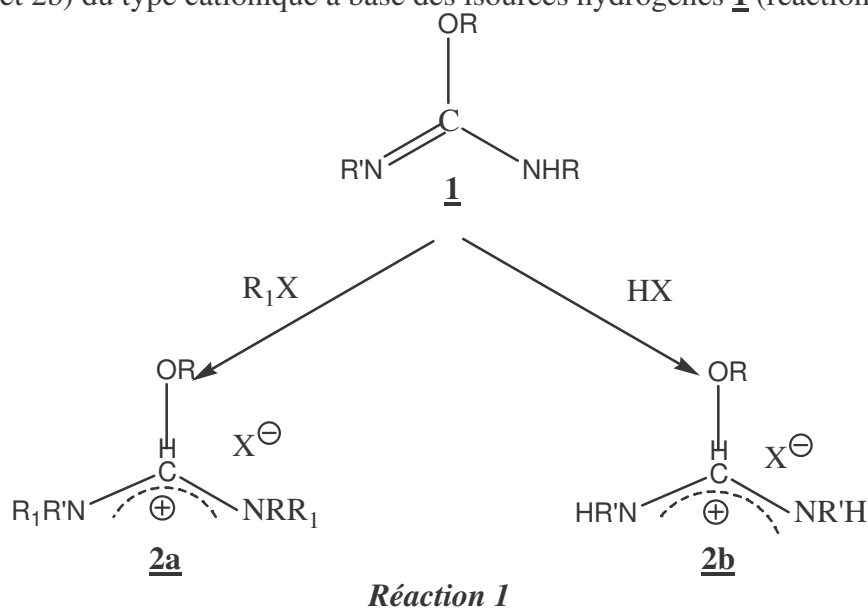
D'après la bibliographie, les O- alkyl - N, N'- dialkylisourée sont de bons agents d'alkylation. Ces composés alkylent les composés polyfonctionnels dans cet ordre: le soufre, l'azote, l'oxygène de l'acide, l'oxygène de l'alcool ainsi que le phosphore et le carbone. Les rendements reportés par les auteurs sont importants par rapport aux méthodes connues [6].

BIBLIOGRAPHIQUE

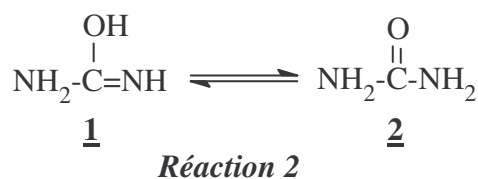
- [1]** Mikolajczyk M., Kielbasinski. Tetrahedron, 37, 233, **1981**
- [2]** Bach F. L., J. Org. Chem, 30, 1300, **1965**.
- [3]** Khorana H G. Can. J. Chem. 32, 227, 261, **1954**
- [4]** Vowinkel E., Wolff C., Chem. Ber., 496, 107, **1974**.
- [5]** Vowinkel E., J, Chem. Ber., 107, 1353-9, **1966**.
- [6]** Badache L., thèse doctorat d'état, **1998**
- [7]** Mathias L. J., Synthesis, 561, **1979**.
- [8]** Colling Wood., S.P Davies A. P. and Golding. B. T., Tetrahedron Lett. 4445, 28, **1987**.
- [9]** a) Corisgnani, S. White P. D, and Linclau, Org. Lett., 1035, 4, **2002**
b) Corisgnani, S. White P. D, and Linclau, Org. Lett., 2961, 4, **2002**

I INTRODUCTION

Le but de ce chapitre est la présentation d'une méthode de synthèse de composés tensioactifs (2a et 2b) du type cationique à base des isourées hydrogénées **1** (réaction 1) [1].



L'isourée 1, appelée aussi pseudo-urée ou iminocarbamate, est une forme tautomère de l'urée 2 (réaction 2).

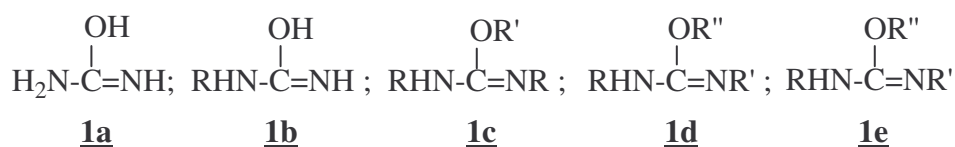


Du point de vue structure, stabilité et réactivité, la relation entre isourée et urées correspondantes est similaire entre imino-éthers et amides [2].

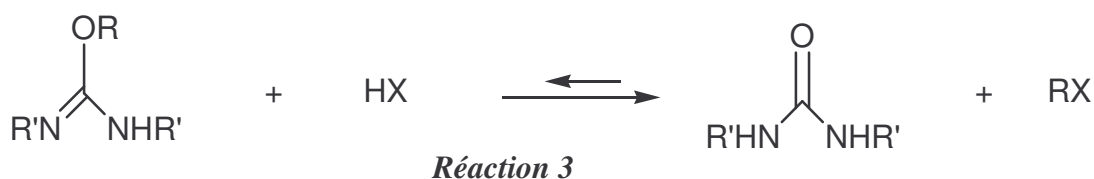
Selon le nombre de substituant, on distingue cinq types d'isourées:

- les non substituées **1a**,
- les monosubstituées **1b**,
- les trisubstituées (syn) **1c**,
- les trisubstituées (anti) **1d**

Les substituant peuvent être aromatiques ou aliphatiques ou une combinaison des deux.



Du point de vue thermodynamique, les urées sont plus stables que les isourées. Ces dernières se transforment facilement en urées correspondantes en perdant le substituant qui se trouve sur l'oxygène (réaction 3).



Pour cela, ces composés ont trouvé une large application comme agents d'alkylation permettant ainsi la préparation des esters et des éthers [3]. En ce qui concerne l'alkylation sur l'azote, le carbone et le soufre, les rendements rapportés par les auteurs sont plus intéressants par rapport aux méthodes connues [3].

II ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA REACTION

Les O- alkylisourées sont synthétisées à partir des cyanamides ou des N, N'- dialkylcarbodiimides

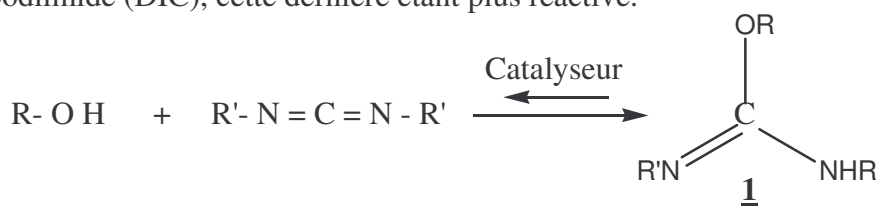
a) À partir des cyanamides

La méthode consiste à faire réagir des cyanamides disubstituées sur les alcools en présence soit d'un alcoolate de sodium [4], soit du diazométhane [5]. Ces méthodes n'ont pas connu beaucoup de succès vue la nature dangereuse des produits mis en jeu et la mise au point de méthodes plus intéressantes.

b) A partir des N, N'- dialkylcarbodiimides

- Etude de la réaction

Les O- alkyl- N, N'- dialkylisourées sont préparées par addition des alcools correspondants sur les carbodiimides (réaction 4). Les plus utilisées sont la dicyclohexylcarbodiimide (DCC) et la diisopropylcarbodiimide (DIC), cette dernière étant plus réactive.



En absence de catalyseur, les alcools sont inertes vis à vis des carbodiimides aliphatiques à température ambiante. Sous des conditions dures, LENGFELD et STIEGLITZ [6] ont synthétisé une série de N, N'- diaryl- O- alkylisourées]. Un peu plus tard, STIEGLITZ [7] et DAINS [8] ont trouvé que cette réaction peut être catalysée par un alcoolate. KHORANA [9] a montré que les N, N'- dialkylcarbodiimides ne réagissent pas avec les alcools sous ses conditions.

SCHMIDT et **MOOSMULLER** ont utilisé une série de catalyseurs. Suite aux rendements obtenus, ils ont sélectionné le chlorure cuivreux [10].

Les sels de palladium [11, 12], et d'étain [13] sont aussi utilisés pour cette réaction.

Le catalyseur le plus utilisé par les auteurs intéressés par la synthèse des O- alkyl- N, N'- dialkylisourées est le chlorure cuivreux.

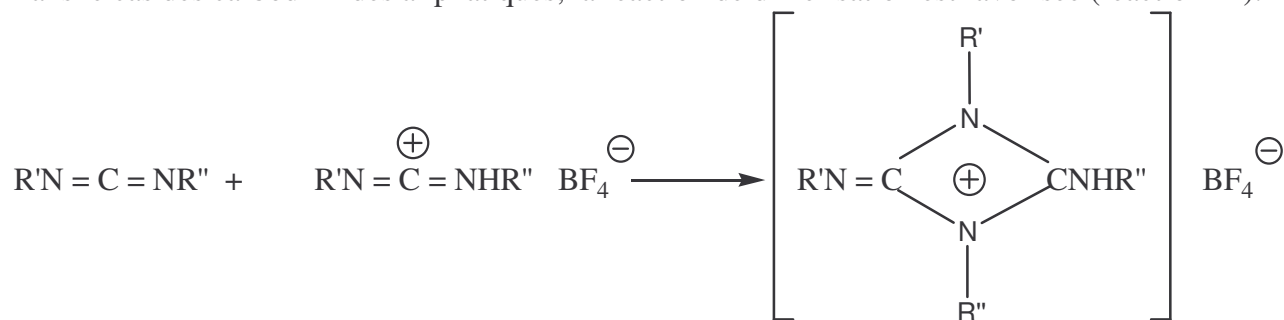
MOFFAT et **KHORANA** ont trouvé que les acides sont aussi de bons catalyseurs [14].

L'action catalytique repose probablement sur une protonation de l'un des azotes de la carbodiimide et ceci conduit à une activation du carbone central qui subit ainsi une attaque nucléophile de l'alcool ajouté. Donc une augmentation importante de l'électrophilie de l'atome de carbone peut être atteinte par une catalyse acide.

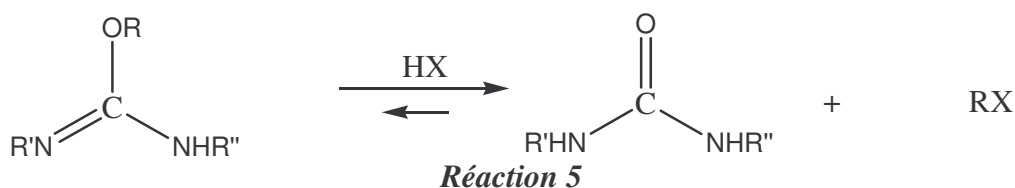
Pour le choix des acides, il faut prendre des acides forts qui ne possèdent pas d'anions nucléophiles et qui ne forment pas d'anhydrides [15].

Dans le but de vérifier ces hypothèses, **HARTKE** et **ROSSBACH** ont utilisé HBF₄ dans l'éther de pétrole avec des carbodiimides aliphatiques et aromatiques en présence d'alcool [15]. Après plusieurs travaux, ils ont constaté qu'une réaction secondaire se produit.

Dans le cas des carbodiimides aliphatiques, la réaction de dimérisation est favorisée (réaction 22).



Dans le cas des carbodiimides aromatiques, la dimérisation n'a pas lieu, toutefois, la formation du produit alkylé correspondant est favorisée (réaction 5).



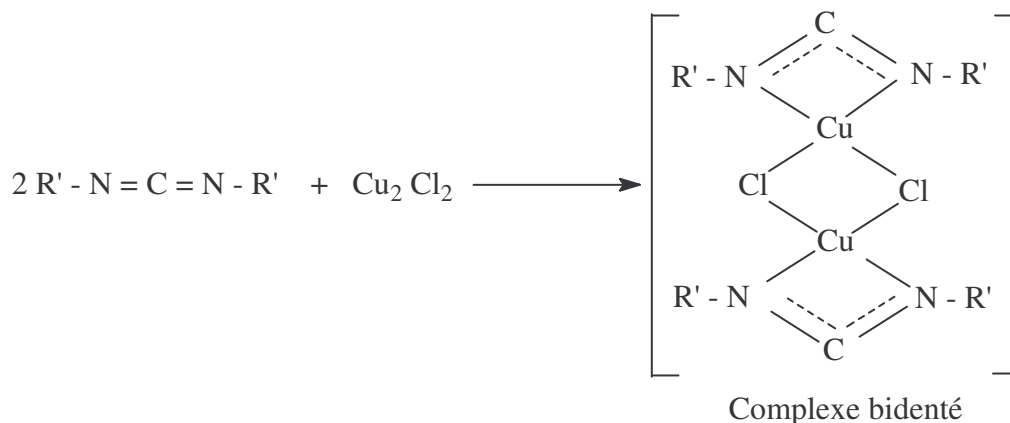
A notre avis, cette réaction secondaire est favorisée par l'effet mésomère des radicaux aromatiques R' et R''. Ceci fait augmenter l'électrophilie du carbone central ce qui favorise la formation de l'urée.

Pour éviter la réaction de dimérisation, ces mêmes auteurs ont utilisé la ditertiobutyl carbodiimide. L'encombrement stérique sur l'azote empêche la dimérisation, ils ont pu ainsi synthétiser avec les rendements élevés une série de O- alkyl- N, N'- ditertiobutylisourées [15].

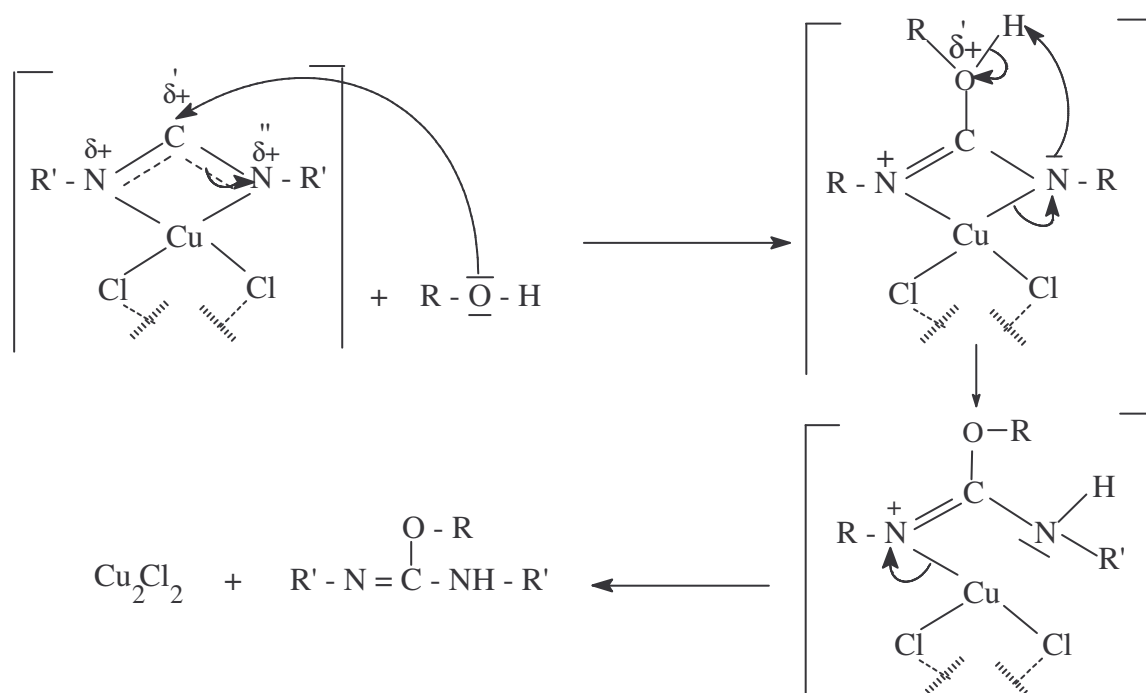
La réaction de formation des isourées est sensible à l'encombrement stérique. Le rendement est faible quand on utilise des alcools tertiaires. En parallèle, on obtient une réaction secondaire qui est la déshydratation de l'alcool utilisé. L'eau formée s'additionne sur la carbodiimide pour donner l'urée correspondante.

- Etude du mécanisme de la réaction

Le chlorure cuivreux existe sous forme de dimère car sous cette forme il est plus stable. La liaison cuivre- chlore est majoritairement ionique et l'atome de cuivre doit jouer le rôle d'acide de Lewis vis-à-vis des doublets des atomes d'azote de la carbodiimides [16].



On constate l'activation de l'atome de carbone centrale qui devient plus électrophile et peut accepter facilement une attaque nucléophile de la part d'un alcool.

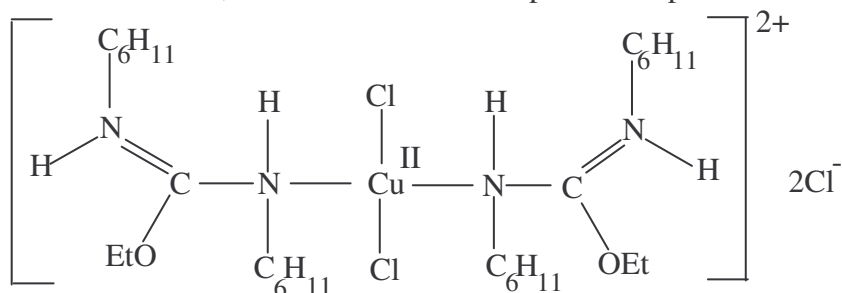


Ce mécanisme confirme bien que CuCl est un catalyseur.

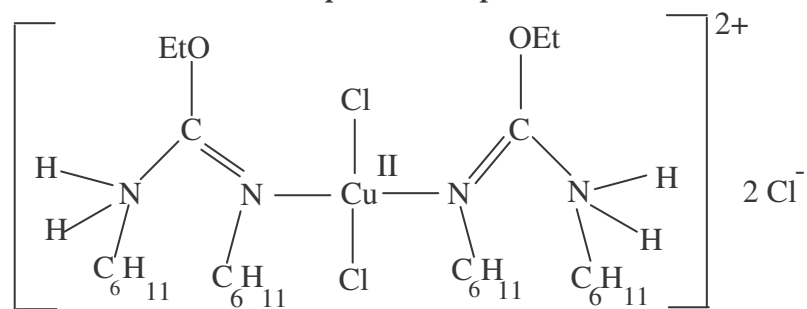
Dans le milieu réactionnel nous avons des ions Cu^{++} qui proviennent soit de l'oxydation des ions Cu^+ par l'oxygène de l'air durant la réaction soit, parce qu'ils sont contenus dans le chlorure cuivreux utilisé. L'isourée obtenue se complexe à ces ions.

D'après RIHAN et ses collaborateurs [17], la dicyclohexylurée en présence de CuCl dans l'éthanol donne un composé de formule brute $\text{C}_{30} \text{H}_{58} \text{N}_4 \text{Cl}_4 \text{O}_2 \text{Cu}$. Le spectre infrarouge de ce complexe montre la présence d'une bande à 1660cm^{-1} et absence de la bande à 2130cm^{-1} $[-\text{N}=\text{C}=\text{N}]$. Dans ce spectre il y a aussi la présence du pic à 3355cm^{-1} $[\text{N}-\text{H}]$.

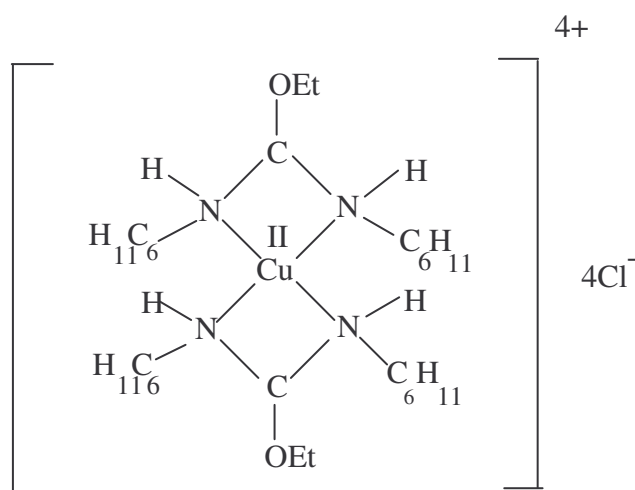
D'après toutes ces données, trois structures du complexe sont possibles:



Complexe carré plan



Complexe carré plan

**Complexe bidenté**

Ces structures concordent bien avec la formule brute proposée par RIHAN [17]. La stabilité du troisième complexe bidenté rend cette structure la moins probable vu qu'il est plus stable que le complexe ammoniacal $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_2^+ 2\text{Cl}^-$.

Entre les deux premières structures, la première serait plus probable car le groupement imidate est plus stable.

III SYNTHÈSE D'UNE SÉRIE DE O-ALKYL- N, N'-DIALKYLISOURÉES

Mode opératoire

La méthode consiste à faire réagir mole à mole la carbodiimide et l'alcool en présence du chlorure cuivreux comme catalyseur (0.2 mgr.).

La réaction est suivie par spectroscopie infrarouge. On note l'apparition d'une bande à 1660cm^{-1} ($-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$) et la disparition de celle de 2100cm^{-1} ($-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$).

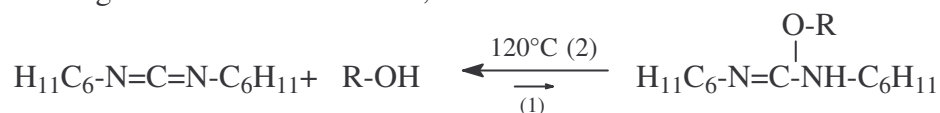
A température ambiante, le temps de réaction est de quelques jours. A 60°C il se limite à quelques heures. Pour la série des O-alkyl- N, N'-diisopropylisourée, la réaction est exothermique; par contre pour la série des O-alkyl- N, N'-dicyclohexylisourée, ce phénomène thermique n'est constaté qu'avec la O-méthyl- N, N'-dicyclohexylisourée.

Au delà de 80°C , la formation de l'urée correspondante est favorisée; cela entraîne une diminution du rendement de la réaction.

L'addition d'un solvant entraîne une augmentation de durée de la réaction.

Une fois la réaction terminée, le catalyseur est filtré et le filtrat est traité avec une solution d'ammoniaque. La phase organique est lavée avec de l'eau jusqu'à ce que la phase aqueuse devienne incolore et que son pH soit neutre. La phase organique est séchée sur du sulfate de sodium anhydre. Après évaporation du solvant, on récupère une huile incolore.

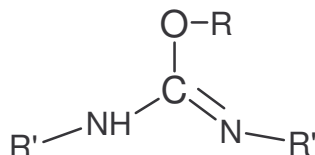
Les produits bruts obtenus sont relativement purs (plus de 95% d'après la chromatographie en phase liquide). Cependant, ils peuvent être purifiés par distillation sous pression réduite (10^{-3}torr) afin de ne pas les dégrader. Au delà de 120°C , la réaction suivante est favorisée dans le sens (2).

**Réaction 6**

La réaction dans le sens (2) a été confirmée par la spectroscopie RMN du proton.

Les résultats des réactions réalisées sont présentés dans les tableaux suivants:

Résultats



R	R'	P.F. (°C)	P.Eb (°C)/mmHg	tps (50°C)	Rdt	nD 21°C
-C ₁₀ H ₂₁	-CH (CH ₃) ₂	/	125/0.03	4h	92	/
-C ₁₂ H ₂₅	-CH (CH ₃) ₂			5h	98	1.4460
-C ₁₄ H ₂₉	-CH (CH ₃) ₂			5h	82	1.4480
-C ₁₀ H ₂₁	-C ₆ H ₁₁	/	140/10-4	8h	81	1.4821
-C ₁₂ H ₂₅	-C ₆ H ₁₁	/	145/10-4	8h	79	1.4775
-C ₁₄ H ₂₉	-C ₆ H ₁₁	/	170/10-4	nuit	70	1.4807

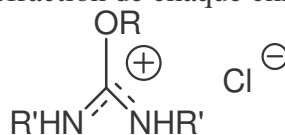
Tableau 1: Quelques caractéristiques des isourées synthétisées

Les indices ont été pris sur le réfractomètre d'Abbe entre 20- 21°C.

Les O- alkylisourées sont purifiées soit par distillation soit par recristallisation

Les chlorhydrates des O- alkyl- N, N' - dialkylisourées sont des huiles.

Le tableau suivant donne l'indice de réfraction de chaque chlorhydrate synthétisé.

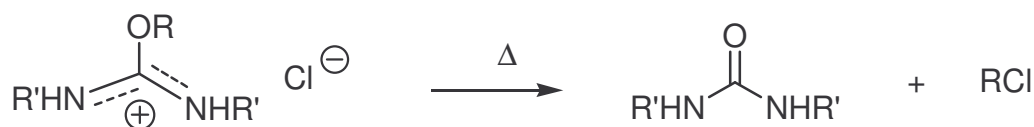


R	R'	Aspect	P.F.(°C)	nD 21°C
-C ₁₀ H ₂₁	-C ₆ H ₁₁	//	/	1.4818
-C ₁₂ H ₂₅	-C ₆ H ₁₁	//	/	1.4790
-C ₁₄ H ₂₉	-C ₆ H ₁₁	Solide	55	/
-C ₁₄ H ₂₉	-CH(CH ₃) ₂	//	/	1.4656
-C ₁₂ H ₂₅	-CH(CH ₃) ₂	//	/	1.4656
-C ₁₀ H ₂₁	-CH(CH ₃) ₂	//	/	1.4450

Tableau 2: Quelques caractéristiques des chlorhydrates des isourées

Les chlorhydrates de tous ces produits ont la structure d'un tensioactif cationique.

Vers 50° C, ces composés se dégradent en urée et en halogénure d'alkyle (Réaction 7).



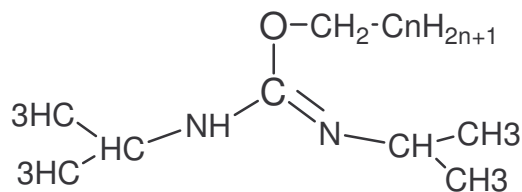
Réaction 7

Les Chlorhydrates des O- alkyl-, N' - dialkylisourées sont biodégradables.

La présence de l'urée correspondante est confirmée uniquement par le point de fusion et l'halogénure d'alkyl par la RMN du proton [1].

Etudes spectroscopiques

a- Identification des O- alkyl- N, N'- diisopropylisourées



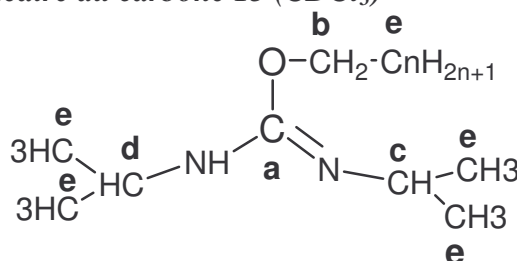
Spectroscopie Infrarouge

- [3000 - 2800] cm^{-1} vibration due aux élongations C- H.
- 3440 cm^{-1} vibration faible due à l'élongation N- H.
- 1655 cm^{-1} vibration forte due aux élongations C- O- C et C= N.
- 1400 cm^{-1} vibration moyenne due à l'élongation C- N.

Résonance Magnétique Nucléaire du proton (CDCl_3)

- $\delta = 4$ ppm (2 H, t, O- CH_2).
- $\delta = 3.7$ ppm (1 H, septuplet, $(\text{CH}_3)_2 \text{CH} - \text{N} =$).
- $\delta = 3.1$ ppm (1 H, septuplet, $(\text{CH}_3)_2 \text{CH} - \text{NH} -$).
- $\delta = 3.4$ ppm (1 H, massif , -NH-).
- $\delta = 1.26$ ppm (2n H, massif , O- CH_2 - C_nH_{2n} - CH_3).
- $\delta = 1.1$ ppm (12 H, d , $2[(\text{CH}_3)_2\text{CH}-]$).

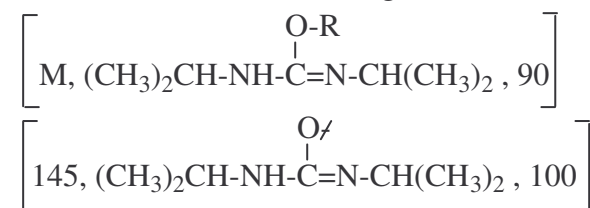
Résonance Magnétique Nucléaire du carbone 13 (CDCl_3)



Carbone	a	b	c	d	e
δ (ppm)	153	66.15	47.2	44.43	32.11

Spectroscopie de masse

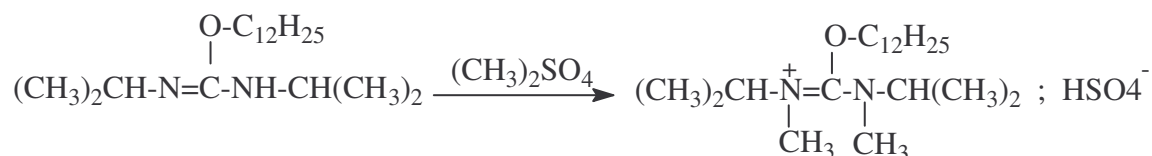
[Masse ; Formule; Pourcentage]



IV ETUDE DE LA REACTIVITE DES O-ALKYL-N, N'- DIALKYLISOUREES AVEC CERTAINS AGENTS D'ALKYLATION [18]

a)- Diméthylsulfate

Au cours de nos travaux ultérieurs sur l'application des O- alkyl- N, N'- dialkylisourées sur les acides aminés, nous avons remarqué que les azotes de l'isourée sont très nucléophiles, nous avons tenté de les méthyler afin d'aboutir à des molécules tensioactives du type cationiques ou amphotères [19] (Réaction 8):



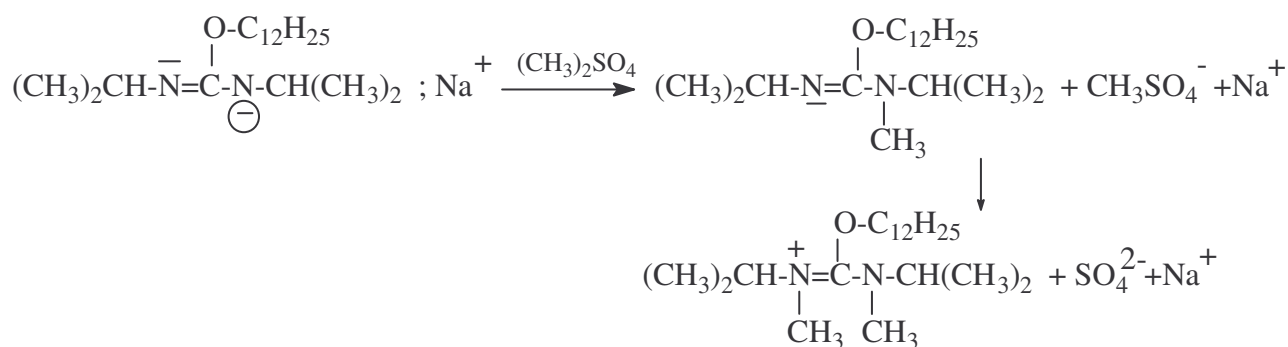
Réaction 8

Dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, d'un septum et d'une ampoule à addition, le tout sous argon et séché à la flamme. On introduit 1.2gr. (0.03moles) de NaH (amidure de sodium) à 60% dans l'huile de paraffine. Cet hydrure est lavé plusieurs fois avec de l'hexane afin d'enlever toute l'huile. Le dernier lavage se fait avec le THF (tétrahydrofuranne).

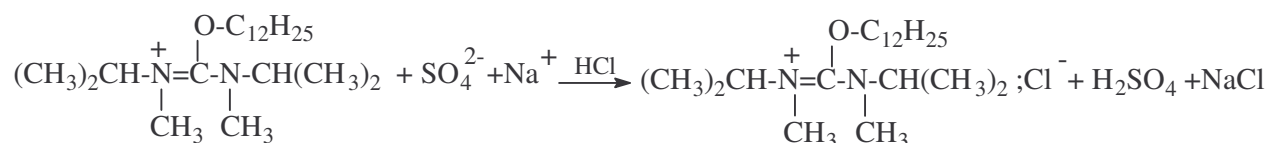
On introduit goutte- à- goutte 3.12gr. (1.03moles) de la O- dodécyl- N, N'- diisopropylisourée dissoute dans le THF. On observe un dégagement gazeux.



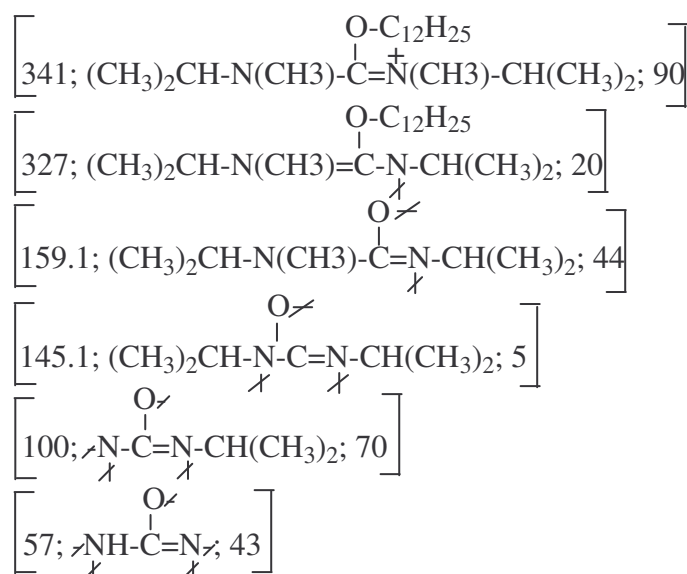
Une fois l'isourée ajoutée, on laisse agiter pendant 30 minutes. Ensuite 2.8ml (0.03moles) de diméthylsulfate sont ajoutés goutte-à-goutte.



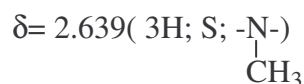
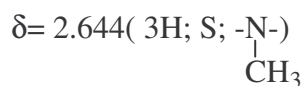
Après 48h d'agitation et de reflux, on ajoute au produit réactionnel 100 ml d'acide chlorhydrique 0.1N.



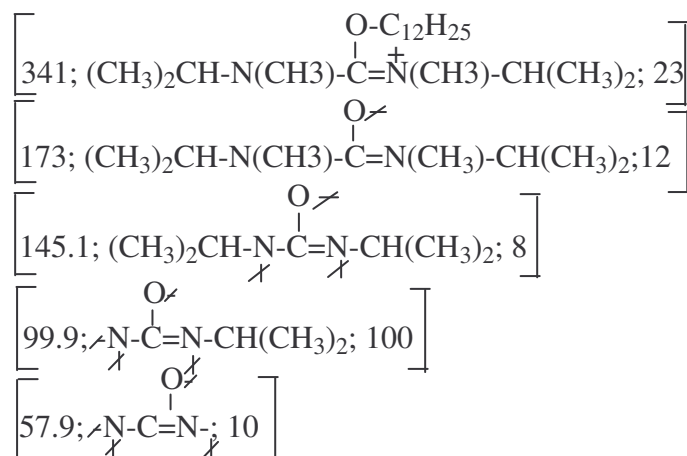
La spectroscopie de masse révèle la présence du produit



La résonance magnétique nucléaire du proton confirme aussi la N, N'- diméthylation de la O-dodécyl- N, N'- diisopropylisourée. D'après cette analyse le produit n'est pas pur.



Le même agent de méthylation $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ a été essayé sans base NaH sur la même isourée. La spectroscopie de masse révèle la présence du produit N, N'- diméthylé.



Infrarouge (KBr)

-[2935-2875] cm^{-1} 2 bandes symétriques et asymétriques correspondantes aux élongation C- H.

-[1665-1646] cm^{-1} vibration forte due à l'élongation C= N.

-1075 cm^{-1} vibration forte due à l'élongation C- O- C.

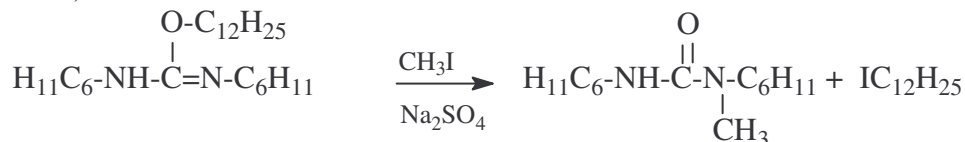
En utilisant comme base NaH, le produit obtenu n'est pas pur, d'après la RMN du proton. D'après la spectroscopie de masse, le produit existe dans le milieu réactionnel.

b)- *Le bromo- acétate de méthyle et le chloro- acétate d'éthyle*

Avec ces agents d'alkylation, on constate la formation du sel de l'isourée qui précipite.

c)- *L'iodure de méthyle*

L'azote de l'isourée s'est méthylé mais l'isourée s'est transformée en urée correspondante (Réaction 9).



Réaction 9

La base la plus appropriée est le carbonate de sodium (Na_2CO_3).

Avec la triéthylamine (C_2H_5)₃N, l'iodure de la triéthylamine précipite dans le milieu.

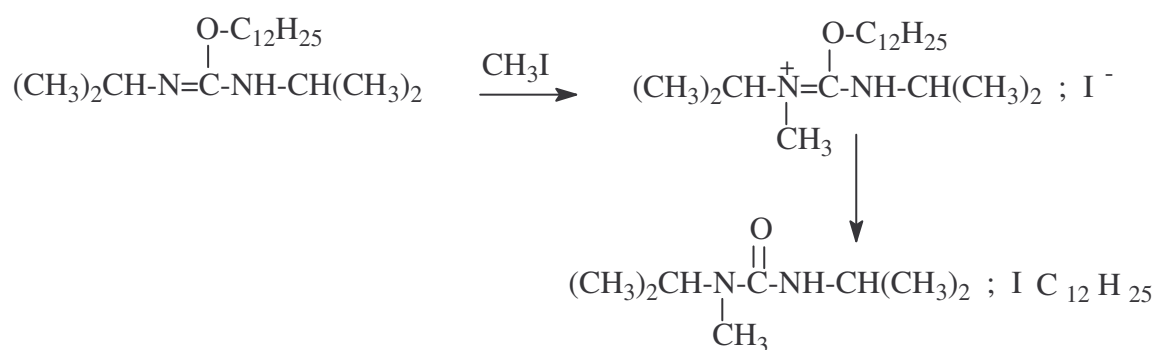
Dans un solvant cétonique, comme la méthyl éthyl cétone, le produit escompté n' a pas été obtenu mais, le rendement de l'urée correspondante méthylée est quantitative; alors que dans le méthanol, il est de 20%.

Rendement quantitatif P.F. 115°C

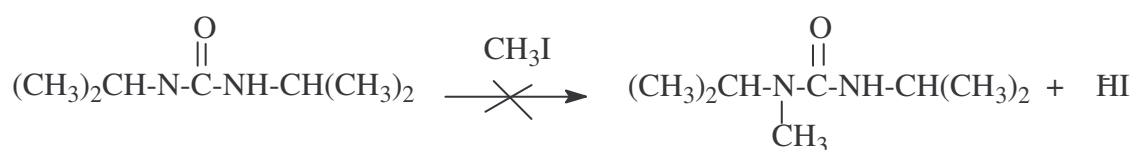
Infrarouge (KBr)

- 3200 cm^{-1} vibration moyenne due à élongation N-H.
- [1790-1725] cm^{-1} vibration forte due à l'élongation R- CH_3 et R- CH_2 - R'.
- [2725-2790] cm^{-1} vibration forte due à l'élongation C= N.
- 1250 cm^{-1} vibration forte due à l'élongation C – O - C.
- [1200-800] cm^{-1} des bandes faibles correspondantes aux liaisons C-C.

Du point de vue mécanistique, la méthylation se fait d'abord sur l'azote de l'isourée; puis celle-ci se transforme en urée correspondante.



Nous avons proposé ce mécanisme après avoir vérifié que la N, N'- diisopropylurée en présence de l'iodure de méthyle ne donne pas l'urée méthylée.



CONCLUSION

Une méthode générale de préparation des O- alkyl- N, N'- dialkylisourées a été élaborée donnant ainsi accès à une grande réactivité de ces composés. Ceux-ci diffèrent :

- soit par la longueur de la chaîne sur l'oxygène,
- soit par la substitution sur l'azote, avec le groupement cyclohexyle ou le groupement isopropyle.

Avec les groupements isopropyle sur les deux azotes, le temps de réaction pour la synthèse des O- alkyl- N, N'- dialkylisourées est beaucoup plus court que celui avec le groupement cyclohexyle.

Parmi les O- alkyl, les O-méthyl sont plus réactives que les O- alkyl qui portent une chaîne beaucoup plus longue.

Notre équipe a étudié la réactivité de l'azote de l'isourée par certains agents d'alkylation tel que le diméthylsulfate, le méthylbromo-acétate et chloro- éthyl- acétate. La spectroscopie de masse et la résonance magnétique nucléaire du proton confirme la présence des produits escomptés; cependant ils ne sont pas purs, les travaux de purification sont en cours.

Cette étude a été tentée dans le but de mettre au point une méthode de synthèse des composés tensioactifs du type cationique. Cette méthode directe présente l'avantage de ne pas donner de produits secondaires.

Les O- alkyl- N, N'- dialkylisourées peuvent être recyclée à partir de la N, N'- dialkylurée.

PARTIE EXPERIMENTALE**Synthèse des O- alkyl-N, N'-dialkylisourées**

Dans un ballon rodé surmonté d'un réfrigérant muni d'un tube à chlorure de calcium, on introduit des quantités équimolaires de l'alcool et de la N, N'- diisopropylcarbodiimide ou de dicyclocarbodiimide avec une quantité catalytique de chlorure cuivreux.

Le mélange est agité à la température de 60 °C .La réaction est suivie par spectroscopie Infrarouge; apparition de la bande à 1660 cm^{-1} (N-C=N-) et disparition de la bande à 2100 cm^{-1} (-N=C =N -). Le temps de réaction varie de 5 à 6 heures. Une fois la réaction terminée, le catalyseur est éliminé par filtration sur alumine. Les solvants organiques tels que l'éther de pétrole, le dichlorométhane, le benzène..... peuvent être utilisés dans l'étape de purification.

Etape de purification

Le filtrat est traité avec une solution d'ammoniaque; ce traitement nous permet de récupérer les ions cuivriques qui se trouvent complexés à l'isourée en $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ car NH_3 est un ligand plus fort que celui de l'isourée.

La phase organique est lavée avec de l'eau distillée afin d'éliminer tous les ions minéraux. Ce traitement est répété plusieurs fois jusqu'à ce que la phase aqueuse devienne incolore et que son pH soit neutre.

Après séchage sur du sulfate de sodium anhydre, le solvant est éliminé par évaporation. Une huile incolore est récupérée. Le rendement est quantitatif.

L'analyse par HPLC nous donne une pureté de 100 %. Après avoir confirmé la pureté et la structure de la molécule par les analyses spectroscopiques, les produits n'ont pas été distillés. La distillation ferait diminuer le rendement du fait de la formation de la N, N'- diisopropylurée qui serait favorisée à haute température.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Badache L, Thèse Doctorat d'état, **1998**
- [2] Witanowski M., Stefniak K., Szymanski S., Webb G. A.; Tetrahedron; 32; 2127; **1976**
- [3] Mathias L.J.; Synthesis; 1979; 561; **1979**
- [4] Kee R. H Mc.; Am.Chem. J.; 26; 209; **1901**
- [5] Kuhn R., Rueluis H.W.; Chem. Ber.; 84; 420; **1950**
- [6] Lengfield F., Stieglitz J.; Ber. Dtsch. Chem. Ges. ; 27; 9;29; **1894**
- [7] Stieglitz J.; Ber. Dtsch. Chem. Ges.; 84; 420; **1950**
- [8] Dains F.B., J. Am. Chem. Soc.; 21; 136; **1899**
- [9] Khorana H.G., Can. J. Chem.; 32; 227; 261; **1954**
- [10] Schmidt E., Moosmüller F.; Liebigs; Ann. Chem.; 597; 235; 195
- [11] Vowinkel E. , Bluethe ; J. chem. Ber. ;107; 1353- 4; **1974**
- [12] Schmidt E.; Reichle A.; Wandel M.; Carl W. R.; (Chem.Abstr. 62; 3944g)
- [13] Schaffer X.; 5000 Koln...Deutsches Patent Offenlegangs schrift DE 29.41.253. A, **1979**
- [14] Smith M., Moffat J. G.; Khorana H.G. ; J. Am. Chem.; 80; 6204; **1958**
- [15] Hartke K., Rossbach; Angew. Chem. Inter. Ed.; 7; 654; **1968**
- [16] Metals and Ligand Reactivity; Edwin C; Constable Elis Horwood Series in Organic Chemistry; Serias Edirors Dr John Burgess; University of Leicester; **1990**
- [17] Rihan T. I., Mustapha H. T., Hurray B.; Egypt. J. Chem.; 20; 4; 417-418; **1979**
- [18] Badache L, Rahal L, Ghosez L, publication dans le (Journal de la société algérienne de chimie intitulée). « Synthèse, Caractérisation des isourées vis-à-vis de l'alkylation», **2002**
- [19] Badache L, publication dans le (Journal de la société algérienne de chimie intitulée). « Synthèse, Caractérisation des Composés zwitterionique et de composés Tensioactifs amphotères à base d'acides aminés», **2004**
- .

I INTRODUCTION

Comme notre laboratoire s'intéresse à la synthèse de nouvelles molécules possédant des propriétés tensioactives, nous avons envisagé d'introduire des radicaux perfluorés, bien connus, pour abaisser la tension superficielle des molécules qui les contiennent.

Les propriétés tensioactives des composés fluorés surpassent, dans de nombreux domaines celles de leurs homologues hydrogénés [1-4]. Cette différence est due aux forces de liaisons entre les molécules perfluorées qui sont très faibles et à la présence, à la fois, des propriétés hydrophobes et oléophobes de la chaîne perfluorée.

L'énergie de la liaison C-F est supérieure à celle de la liaison C-H de 15 kcal/mole. Celle-ci est d'autant plus grande que le nombre d'atomes de fluor liés à un même carbone est plus grand. Dans le cas du méthane elle passe de 1.385 A pour CH₃F à 1.317A pour CF₄ (avec CH₂F₂ ,1.358A et CHF₃, 1.332A)

D'autre part, plus le nombre d'atomes de fluor est élevé, plus l'énergie de la liaison C- C est importante.

L'acidité des acides carboxyliques, des alcools et des imides est fortement augmentée par la présence des substituant fluorés comme le montrent les valeurs des pKa.

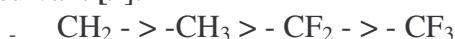
CHF ₃	pka = 30.5
CH ₂ F-COOEt	pka = 21
CF ₃ -CHF ₂	pka = 28.2
(CF ₃)CH	pKa = 21

La fluoration diminue la basicité des amines [5]

Les alcools fluorés sont des donneurs de liaisons hydrogènes très puissantes mais contrairement aux alcools monofluorés, ils n'acceptent que très faiblement les liaisons hydrogènes, comme ils sont peu nucléophiles, ce sont des solvants polaires précieux en synthèse organique [6,7], Les composés hydrofluoro carbonés peuvent être donneurs de liaison hydrogène, puisque la présence d'atomes de fluor augmentent l'acidité de hydrogènes voisins [8]

Les atomes de fluor autour de la chaîne carbonée exercent un effet d'écran protecteur car les électrons de valence de l'atome de fluor très liés au noyau, sont très difficiles à déformer. Il en résulte une faible polarisabilité des forces intermoléculaires par rapport à ceux des hydrocarbures analogues. Ce champ de forces faibles qui existe au voisinage des atomes de fluor est responsable des propriétés de surface extraordinaires de ce type de composés.

La tension critique du mouillage diminue de 3 dynes lorsqu'on remplace dans la chaîne principale un atome d'hydrogène par un atome de fluor. Ainsi l'énergie de surface des différents groupements décroît dans l'ordre suivant [9].



L'orientation de la molécule à l'interface a une très nette influence sur la tension superficielle du milieu. La présentation perpendiculaire de la chaîne perfluorée à la surface d'une phase aqueuse fait augmenter le mouillage. Ceci est vérifié par la tension critique du mouillage d'un groupe CF₃ qui est de 6 dynes/cm alors que celle d'un CF₂ est de 18 dynes/cm [10]. Le problème d'orientation est résolu en intercalant entre le groupe fonctionnel et la chaîne hydrophobe, une chaîne hydrocarbonée [-CH₂-CH₂-] qui favorise sa libre rotation entre la chaîne hydrophobe et le groupe fonctionnel.

Exemple :	C ₇ F ₁₅ -COOH	γ = 15.4 dynes/cm
	C ₇ F ₁₅ -CH ₂ -COOH	γ = 13.3 dynes/cm

Ces propriétés confèrent aux tensioactifs fluorés des caractéristiques bien spécifiques. La présence du caractère hydrophobe et oléophobes donne au support sur lequel le tensioactif est appliqué, un effet oléofugeant, c'est-à-dire qui contrarie l'étalement des huiles et des graisses sur le support.

En solution aqueuse, ils sont efficaces à faibles concentrations [9].

Ils permettent d'abaisser la tension superficielle de l'eau au dessous de celle des hydrogénés. Cette propriété favorise la mouillabilité des hydrocarbures et par conséquent diminue considérablement leur inflammabilité [11].

Les tensions superficielles sont très basses [12].

- Pour les composés perfluorés, elles sont de 15 à 20 dynes/cm.
- Pour les hydrocarbures, elles sont de 20 à 35 dynes/cm..

Les tensions interfaciales sont plus élevées [12].

- Pour les composés fluorés, elles atteignent 15 dynes/cm.
- Pour les hydrocarbures, elles sont de 1 à 7 dynes/cm.

A haute température (200 à 300° C), la majorité de cette catégorie de tensioactifs est très stable. Dans les milieux agressifs, elle garde ses propriétés chimiques.

En plus de toutes ces propriétés, ils sont d'un intérêt économique du fait de leur efficacité à faibles concentrations.

Ils sont utilisés comme additifs en vue d'améliorer les propriétés suivantes:

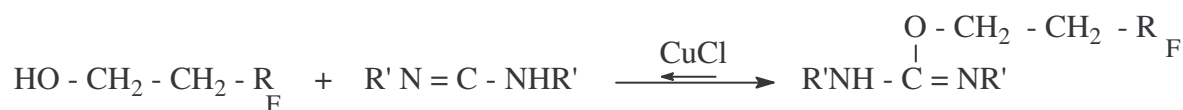
- Le mouillage [10, 12].
- L'émulsification.
- L'étalement et diffusion.
- La dispersion.
- Modification des mousses [11].

Pour la synthèse de tensioactifs de type amphotère et du type cationique.

II PREPARATION DES O-PERFLUORO-N, N'-DIALKYLISOURÉES

II.1-Réaction

A notre connaissance, il n'existe pas dans la littérature de travaux relatifs à la synthèse des O-perfluoro- N, N'- dialkylisourées. La méthode que nous avons retenue est la même que celle que nous avons utilisée pour la synthèse des O- alkyl- N, N'- dialkylisourées. Le principe de cette méthode est l'action des alcools perfluorés sur les N, N'-dialkylcarbodiimides (**réaction 1**).



Réaction 1

Les O- perfluoro- N, N'- diisopropylisourées sont des produits originaux.

Le mécanisme que nous proposons est identique à celui que nous avons décrit pour la synthèse des O- alkyl- N, N'- dialkylisourées.

II 2-Synthèse

La méthode consiste à faire réagir mole à mole la carbodiimide et l'alcool perfluorée en présence du chlorure de cuivre comme catalyseur (0.2mgr.). Le mélange réactionnel est agité à l'abri de l'humidité.

La réaction est suivie par spectroscopie infrarouge. On note l'apparition d'une bande à 1660cm^{-1} (-N=C=N-) et la disparition de celle de 2100cm^{-1} (-N=C=N-).

A température ambiante, le temps de réaction est de quelques jours. A 60°C il se limite à quelques heures. Au delà de 80°C , la formation de l'urée correspondante est favorisée; cela entraîne une diminution du rendement de la réaction. L'addition d'un solvant entraîne une augmentation de durée de la réaction.

Une fois la réaction terminée, le catalyseur est filtré et le filtrat est traité avec une solution d'ammoniaque. La phase organique est lavée avec de l'eau jusqu'à ce que la phase aqueuse devienne incolore et que son pH soit neutre.

La phase organique est séchée sur du sulfate de sodium anhydre. Après évaporation du solvant, on récupère une huile incolore. Les produits bruts obtenus sont relativement purs (plus de 95% d'après la chromatographie en phase liquide).

Ils peuvent être encore purifiés par distillation sous pression réduite (10^{-3} torr).

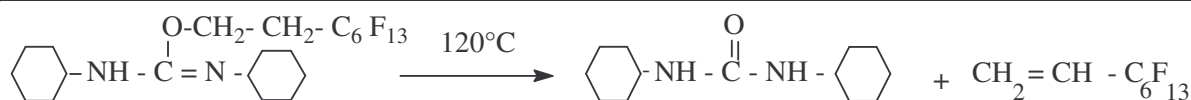
Les résultats des réactions réalisés sont présentés dans le tableau 1:

II 3- Résultats

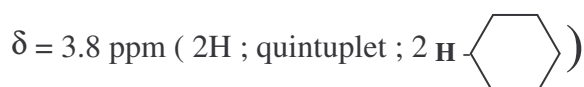
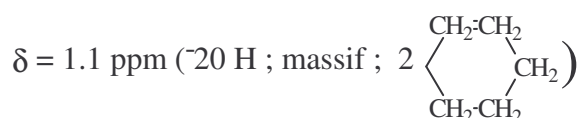
Composés	P.Eb.(°C)/ 0.04 mbars	P.F.(°C)	Rdt%	temps (h.)
$\begin{array}{c} \text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{C}_6\text{F}_{13} \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{NH}-\text{C}=\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	72	/	90	5
$\begin{array}{c} \text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{C}_8\text{F}_{17} \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{NH}-\text{C}=\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	87	/	95	6
$\begin{array}{c} \text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{C}_{10}\text{F}_{21} \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{NH}-\text{C}=\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	/	30	98	6
$\begin{array}{c} \text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{C}_6\text{F}_{13} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_{11}-\text{NH}-\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_{11} \quad * $	/	/	90	10

TABLEAU 1: Quelques caractéristiques des isourées perfluorées.

- Ce composé n'a pas pu être distillé car on a la réaction 2 qui est favorisée vers 120°C (Température du bain) et sous une pression de 0.04 mbars.

**Réaction 2**

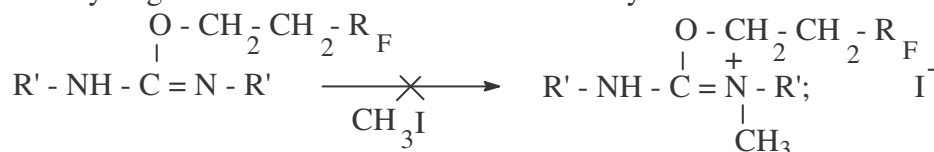
La structure de la dicyclohexylurée est confirmée par le point de fusion et la RMN du proton. P.F. 235°C. Litt: 235°C.

Résonance magnétique Nucléaire du proton**III LA N-ALKYLATION DES O-PERFLUORO N,N'-DIALKYL ISOUREES [18]**

Vu que les O- alkyl- N, N'- dialkylisourées perfluorées sont des agents très nucléophiles, nous avons tenté de les méthyler afin d'obtenir des molécules tensioactives du type cationique.

Plusieurs agents d'alkylation ont été testés.

-Avec l'iodure de méthyle en présence du carbonate de sodium, 10% de l'isourée fluorée se sont transformés en urée correspondante. L'azote de l'isourée fluorée ne s'est pas méthylé comme celui de l'iso-urée hydrogénée afin de donner une urée Nméthylée.



Ce résultat nous permet de déduire que l'isourée fluorée est plus stable que son homologue hydrogéné.

La réaction qui a pu transformer 10 % de l'isourée fluorée en urée correspondante est la suivante

**Réaction 4**

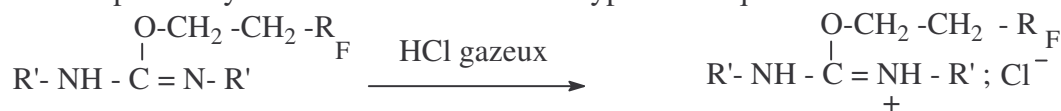
Si on ne chauffe pas il ne se passe rien. Le même résultat a été obtenu en utilisant l'hydrure de sodium comme base.

- Avec le diméthylsulfate, l'isourée de départ est récupérée telle quelle.
- Avec la 1,3-propane sultone, la réaction n'a pas lieu
- Avec L'acide acrylique comme agent d'alkylation, le produit obtenu est l'acrylate de l'isourée. Ces derniers présentent des propriétés tensioactives. Un excès d'acide acrylique est ajouté afin que toute la quantité d'isourée réagisse. La réaction est instantanée et très exothermique. Une fois celle ci terminée l'excès d'acide est évaporé sous vide à 40 °C afin de ne pas le polymériser. Le produit se présente sous forme d'une pâte qui se recristallise dans l'éther.

IV SYNTHÈSE DES CHLORHYDRATES ET DES ACRYLATES DES O-PERFLUORO-N, N'-DIALKYLISOURÉES [14]

IV 1- Synthèse des chlorhydrates des O- perfluoro- N, N'- dialkylisourées

Vu qu'un des azotes de l'isourée est très nucléophile, cette dernière peut être utilisée comme précurseur pour la synthèse des tensioactifs du type cationique



Réaction 5

La structure de la molécule obtenue est du type cationique. Le chlorhydrate ayant le pouvoir moussant le plus important est celui correspondant à $\text{R}_\text{F} : \text{C}_6\text{F}_{13}$

Du point de vue synthèse, les chlorhydrates des isourées sont obtenus en faisant barboter de l'acide chlorhydrique gazeux. C'est une réaction instantanée; elle se fait sans solvant. Les points de fusion sont donnés dans le tableau suivant:

$$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{NH}=\underset{\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}_\text{F}}{\text{C}}-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 : \text{Cl}^-$$

R_F	C_6H_{13}	C_8H_{17}	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$
P.F. (°C)	105	55	85

TABLEAU 2: Points de fusion des chlorhydrates des isourées synthétisés

IV 2- Synthèse des acrylates des O-perfluoro-N, N'-dialkylisourées

Pour la même raison, nous avons synthétisé une série de composés tensioactifs du type cationique (réaction 6).



Réaction 6

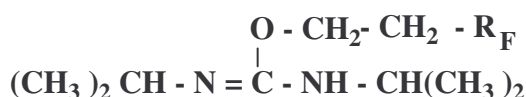
C'est une réaction acido- basique

Du point de vue synthèse, l'acide acrylique est ajouté goutte à goutte à l'isourée, dans un bain d'eau glacée. Afin de faire réagir toute l'isourée, un excès d'acide est ajouté. La réaction est très exothermique. Au fur et à mesure que la réaction s'effectue, on voit l'apparition d'un solide blanc. L'excès d'acide est éliminé sous vide, la température ne doit pas dépasser 40°C afin de ne pas polymériser cet acide. Le produit est sous forme de pâte blanche soluble dans les solvants polaires et apolaires.

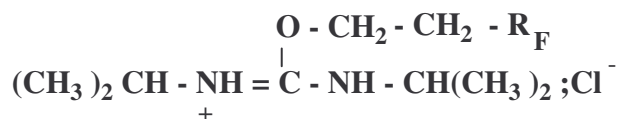
A température ambiante, le temps de réaction varie de 5 à 6 jours. La réaction se fait sans solvant; la présence de celui-ci fait augmenter le temps de réaction.

V ANALYSES ET IDENTIFICATIONS [9]

V1- Infrarouge

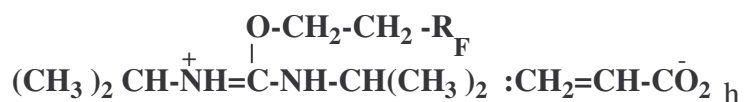


R_F	N-H	N-C=N cm^{-1}	C-N cm^{-1}	C-F cm^{-1}	C-O-C cm^{-1}
C_6F_{13}	3440	1674	1325	1240	1097-1124-1145-1207
C_8F_{17}	3440	1674	1327	1240	1097-1118-1151-1209
$C_{10}F_{21}$	3440	1674	1325	1240	1113-1151-1215



R_F	N-H	N-C=N cm^{-1}	C-N cm^{-1}	C-F cm^{-1}	C-O-C cm^{-1}
C_6F_{13}	3180	1738	1327	1240	1078-1105-1145-1205
C_8F_{17}	3180	1738	1365	1228	1093-1149-1217
$C_{10}F_{21}$	3180	1738	1365	1228	1093-1149-1217

Le déplacement des bandes N-H et N-C=N de 3440cm^{-1} et 1674cm^{-1} respectivement à 3180cm^{-1} et 1738cm^{-1} montre bien le passage de la forme neutre à la forme chlorhydratée.



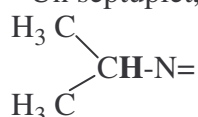
R_F	N-H cm^{-1}	N-C=N cm^{-1}	CO_2^- cm^{-1}	CO_2^- cm^{-1}	C-F cm^{-1}	C-O-C cm^{-1}
C_6F_{13}	3400	1653	1587	1385	1240	1145
C_8F_{17}	3400	1653	1587	1385	1240	1145
$C_{10}F_{21}$	3422	1649	1558	1385	1207	1151

V 2- Résonance Magnétique Nucléaire du proton

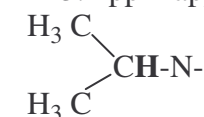
Les spectres de RMN du proton des N,N- diisopropyl- O-(Falkyl-2-éthyl) isourées ont été enregistrés dans CDCl_3 . Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au T.M.S.

Les spectres présentent six signaux:

- Le signal le plus déplacé vers les champs faibles, centré à 4.3 ppm, d'intensité relative 2 protons a été attribuée aux protons du groupe CH_2 situé en α de l'oxygène ($\text{O}-\text{CH}_2$). Ce signal est un triplet.
- Un septuplet, d'intégration relative à 1 proton centré à 3.7 ppm a été attribué à



- A 3.1 ppm apparaît le signal du proton de l'autre groupement isopropyl en un septuplet.

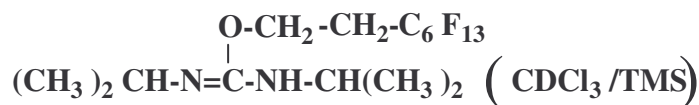


Le signal du proton porté par l'azote -NH- apparaît à 3.3 ppm sous forme d'un pic élargi.

-Pour les protons du groupe méthylène, situés en α de la chaîne fluorée $\text{CH}_2\text{-R}_F$ apparaissent sous forme d'un triplet détriplé.

Ces protons sont couplés avec les fluor et les protons des carbones immédiatement adjacents.

-Vers 1.1ppm apparaît deux doublets correspondants aux 6 protons des groupes méthyle $\text{C}(\text{CH}_3)_2$.



$\delta = 4.3$ ppm (2H, t, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{F}_{13}$)

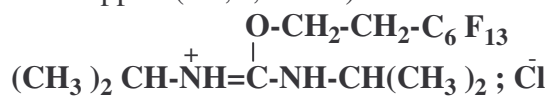
$\delta = 2.4$ ppm (2H, t détriplé, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{F}_{13}$).

$\delta = 1$ ppm (12H, d, $2[(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH-}]$).

$\delta = 3.1$ ppm (1H, massif, $[(\text{CH}_3)_2\text{CH-NH-}]$).

$\delta = 3.7$ ppm (1H, massif, $[(\text{CH}_3)_2\text{CH-N=}]$).

$\delta = 3.3$ ppm (1H, s, $-\text{NH-}$).



$\delta = 1.3$ ppm (12H, d, $2[(\text{CH}_3)_2\text{CH-}]$).

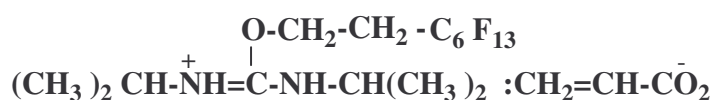
$\delta = 3$ ppm (2H, t détriplé, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{F}_{13}$).

$\delta = 3.5$ ppm (1H, massif, $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH-NH-}]$).

$\delta = 4.1$ ppm (1H, m, $[(\text{CH}_3)_2\text{CH-N=}]$).

$\delta = 4.85$ ppm (2H, t, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{F}_{13}$).

$\delta = 4.1$ ppm (1H, massif, $-\text{NH-}$).



$\delta = 1.2$ ppm (12H, d, $[(\text{CH}_3)_2\text{CH-}]_2$).

$\delta = 2.5$ ppm (2H, t détriplé, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{F}_{13}$).

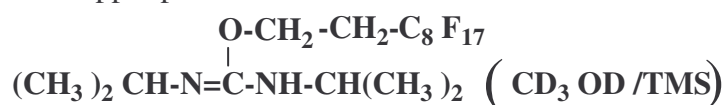
$\delta = 3.8$ ppm (2H, massif, $2[(\text{CH}_3)_2\text{CH-}]$).

$\delta = 4.7$ ppm (2H, t, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_{10}\text{F}_{21}$).

$\delta = 6.2$ ppm (2H, d dédoublet, $\text{CH}_2=\text{CH-}$).

$\delta = 5.5$ ppm (1H, t, $\text{CH}_2=\text{CH-CO}_2$).

$\delta = 8.5$ ppm protons acides.



$\delta = 1.1$ ppm (12H, d, $2[(\text{CH}_3)_2\text{CH-N}]$)

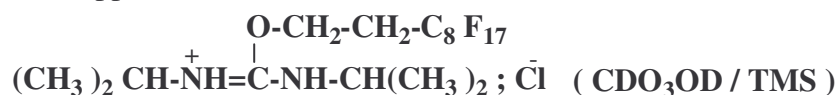
$\delta = 2.5$ ppm (2H, t détriplet, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_8\text{F}_{17}$).

$\delta = 3.5$ ppm (1H, massif, $[(\text{CH}_3)_2\text{CH-N=}]$).

$\delta = 4.27$ ppm (2H, t, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_8\text{F}_{17}$).

$\delta = 3.5$ ppm (1H, massif, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-NH-}$).

$\delta = 3.5$ ppm (1H, massif, $-\text{NH-}$).



$\delta = 1.50$ ppm (12H, d, $2[(\text{CH}_3)_2\text{CH-}]$).

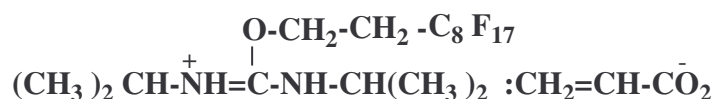
$\delta = 3.05$ ppm (2H, t détriplé, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_8\text{F}_{17}$).

$\delta = 3.50$ ppm (1H, massif, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-NH-C}$).

$\delta = 4.10$ ppm (1H, massif, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-N=C}$).

$\delta = 4.85$ ppm (2H, t, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_8\text{F}_{17}$).

$\delta = 4.10$ ppm (1H, massif, $-\text{NH-}$).



$\delta = 1.2$ ppm (12H, d, 2 [(CH₃)₂CH-]).

$\delta = 2.5$ ppm (2H, t, détripilé, CH₂-CH₂-C₈F₁₇).

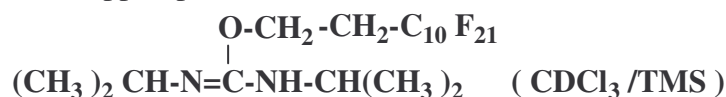
$\delta = 4.1$ ppm (2H, massif, 2[(CH₃)₂CH-]).

$\delta = 4.8$ ppm (2H, t., CH₂-CH₂-C₈F₁₇).

$\delta = 5.5$ ppm (2H, 1t, CH₂=CH-CO₂⁻).

$\delta = 6.1$ ppm (1H, 1d, CH₂=CH-CO₂⁻).

$\delta = 8.6$ ppm protons acide



$\delta = 1.1$ ppm (12H, d, 2[(CH₃)₂CH-])

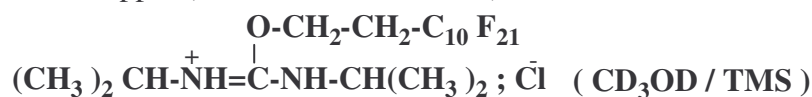
$\delta = 2.5$ ppm (2H, t, détripilé, CH₂-CH₂-C₁₀F₂₁).

$\delta = 3.15$ ppm (1H, massif, [(CH₃)₂CH-N=]).

$\delta = 3.4$ ppm (1H, massif, NH-).

$\delta = 3.75$ ppm (1H, massif, (CH₃)₂CH-N=).

$\delta = 4.35$ ppm (2H, t, CH₂-CH₂-C₁₀F₂₁).



$\delta = 1.5$ ppm (12H, d, 2[(CH₃)₂CH-])

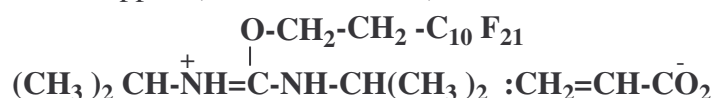
$\delta = 3.05$ ppm (2H, t, détripilé, CH₂-CH₂-C₁₀F₂₁).

$\delta = 3.5$ ppm (1H, massif, [(H₃C)₂CH-NH-]).

$\delta = 4.15$ ppm (1H, m, [(CH₃)₂CH-N=]).

$\delta = 4.8$ ppm (2H, t., -CH₂-CH₂-C₁₀F₂₁).

$\delta = 4.15$ ppm (1H, massif, -NH-).



$\delta = 1.2$ ppm (12H, d, 2[(CH₃)₂CH-]).

$\delta = 2.5$ ppm (2 H, t, détripilé, CH₂-CH₂-C₁₀F₂₁).

$\delta = 4.1$ ppm (2H, massif, 2[(CH₃)₂CH-]).

$\delta = 4.8$ ppm (2H, t, CH₂-CH₂-C₁₀F₂₁).

$\delta = 5.5$ ppm (2H 1t, CH₂=CH-CO₂⁻).

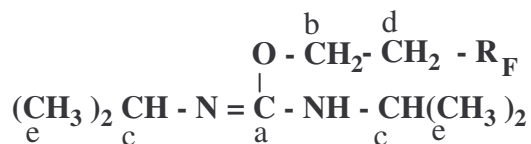
$\delta = 6.2$ ppm (1H, 1d, CH₂=CH-CO₂⁻).

$\delta = 12$ ppm protons acides.

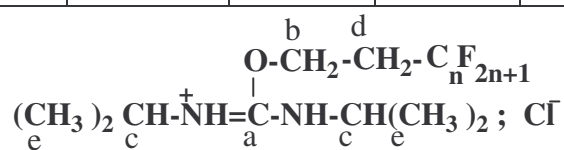
Conclusion

Le passage de l'isourée perfluorée neutre à la forme chlorhydratée se traduit par un déblindage des six types de protons de la molécule

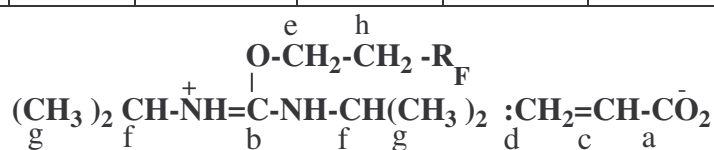
V 3- Résonance Magnétique Nucléaire du carbone 13



R _F	a	b	c	d	e
C ₆ F ₁₃	159	65	46.5	31.5	22.5
C ₈ F ₁₇	159.5	65.5	45	30.5	22
C ₁₀ F ₂	159.5	64.5	44	31	21.5



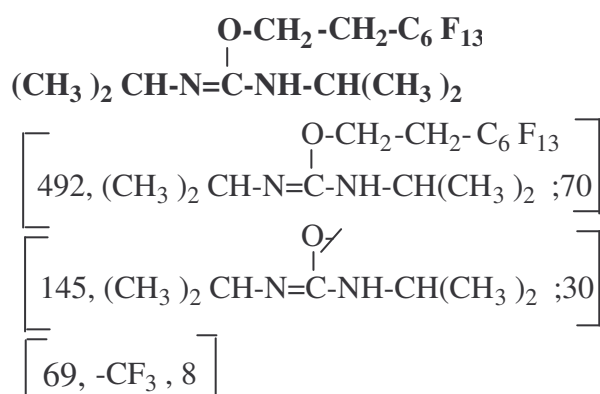
R _F	a	b	c	d	e
C ₆ F ₁₃	157.5	65	46	31.5	22.5
C ₈ F ₁₇	158	64	46.5	32	22
C ₁₀ F ₂	159	64.5	46	32	21.5

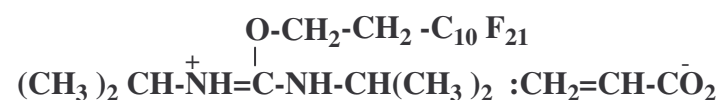
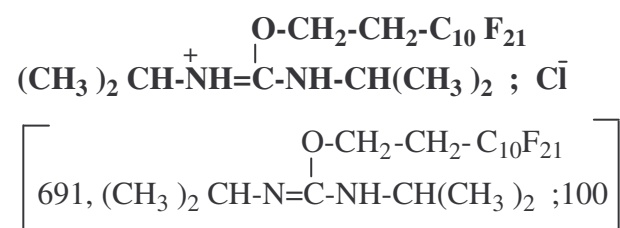
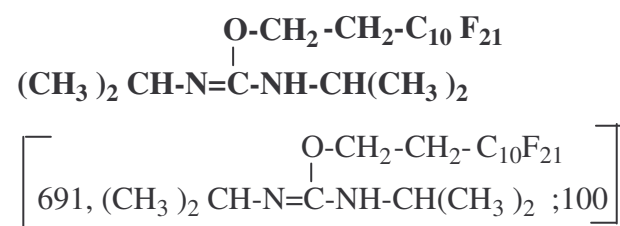
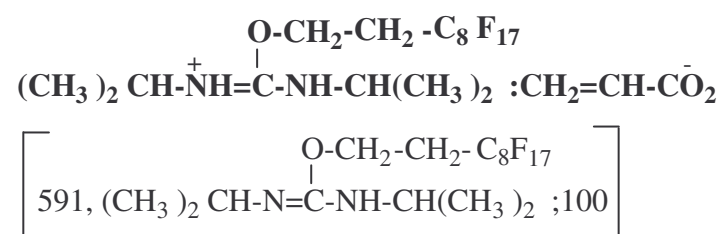
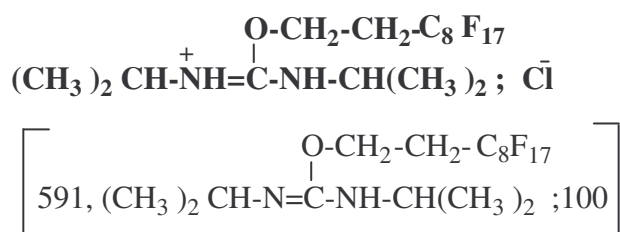
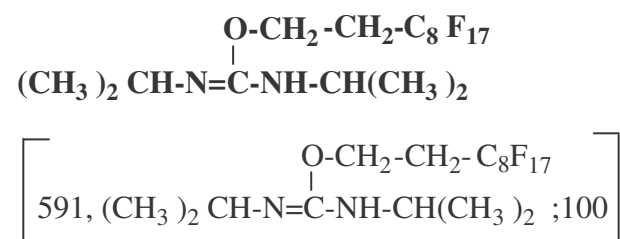
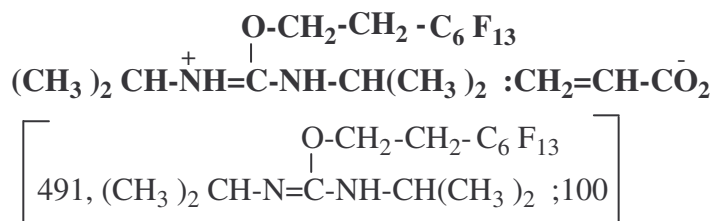
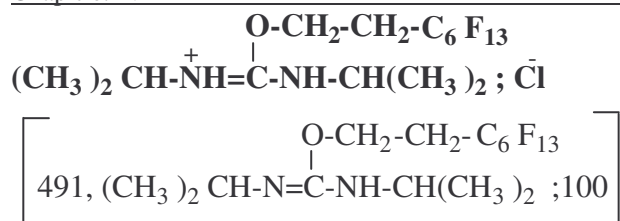


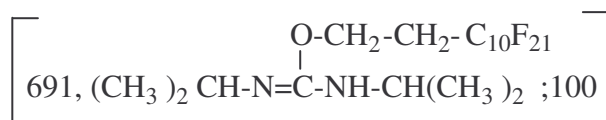
R _F	a	b	c	d	e	f	h	g
C ₆ F ₁₃	171	156.5	132	127.5	64	45.5	30.5	22
C ₈ F ₁₇	170	156.5	131.5	127	64.5	45	31	22
C ₁₀ F ₂	170.5	156	132.5	128	64	45.5	31	22.5

V 4- Spectroscopie de masse

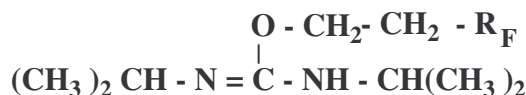
[m/z , Formule , pourcentage]



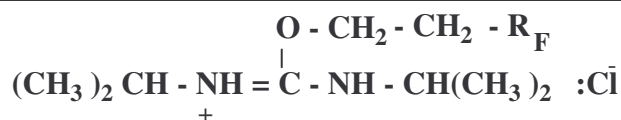




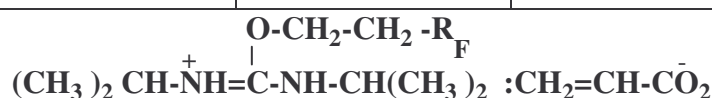
V 5- Analyse élémentaire



R _F	%C(Cal./Trouv.)	%H(Cal./Trouv.)	%N(Cal./Trouv.)
C ₆ F ₁₃	36.73 / 36.826	3.87 / 3.929	5.71 / 5.633
C ₈ F ₁₇	34.57 / 34.451	3.2 / 3.245	4.616 / 4.74
C ₁₀ F ₂₁	33.04 / 32.967	2.75 / 2.813	4.05 / 4.003



R _F	%C(Cal./Trouv.)	%H(Cal./Trouv.)	%N (Cal./Trouv.)
C ₆ F ₁₃	34.18/34.042	3.79/4.044	5.31/5.31
C ₈ F ₁₇	34.57/34.451	3.2 / 3.245	4.616 / 4.74
C ₁₀ F ₂₁	31.38/30.089	2.61/2.813	3.85/3.874



R _F	%C (Cal./Trouv.)	%H (Cal./Trouv.)	%N (Cal./Trouv.)
C ₆ F ₁₃	38.43 / 38.78	4.09 / 4.087	4.98 / 5.093
C ₈ F ₁₇	36.86 / 36.25	3.59 / 3.47	3.90 / 4.22
C ₁₀ F ₂₁	34.92 / 34.64	2.95 / 3.01	3.47 / 3.61

CONCLUSION

Une méthode de préparation des O- perfluoro- N, N'- dialkylisourées a été élaborée. Le rendement de ces synthèses est très satisfaisant. La structure de chaque molécule a été confirmée par les méthodes spectroscopiques usuelles utilisées en chimie organique.

Dans le but de synthétiser des tensioactifs à base d'isourées fluorées, des tentatives de N-alkylation par des agents d'alkylation tels que le diméthylsulfate, l'iodure de méthyle et la propane sultone, ont été faites. On n'observe aucune réaction. Ces tentatives nous ont permis de déduire que les isourées fluorées sont très stables par rapport à leurs homologues hydrogénés.

Avec l'acide acrylique, comme agent d'alkylation, le produit obtenu est l'acrylate de l'isourée fluorée. Ces derniers présentent des propriétés tensioactives.

Ces chlorhydrates sont des produits très stables car ils ne sont pas biodégradables comme leurs homologues hydrogénés

PARTIE EXPERIMENTALE

Synthèse des O- perfluoro- N, N'- dialkylisourées

Dans un ballon rodé surmonté d'un réfrigérant muni d'un tube à chlorure de calcium, on introduit des quantités équimolaires de l'alcool perfluoré $\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{-R}_F$ et de la N, N'-diisopropylcarbodiimide avec une quantité catalytique de chlorure cuivreux.

Le mélange est agité à la température de 60°C . La réaction est suivie par spectroscopie infrarouge; apparition de la bande à 1660cm^{-1} (N-C=N-) et disparition de la bande à 2100cm^{-1} (-N=C=N-). Le temps de réaction varie de 5 à 6 heures. Une fois la réaction terminée, le catalyseur est éliminé par filtration sur Al_2O_3 . Les solvants organiques tels que l'éther de pétrole, le dichlorométhane, le benzène..... Peuvent être utilisés dans l'étape de purification.

Le filtrat est traité avec une solution d'ammoniaque; ce traitement nous permet de récupérer les ions cuivriques qui se trouvent complexés à l'isourée en $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ car NH_3 est un ligand plus fort que celui de l'isourée.

Le filtrat est lavé avec de l'eau distillée afin d'éliminer tous les ions minéraux. Ce traitement est répété plusieurs fois jusqu'à ce que la phase aqueuse devienne incolore et que son pH soit neutre.

La phase organique est séchée sur du sulfate de sodium anhydre. Après avoir chassé le solvant, on récupère une huile incolore. Le rendement est quantitatif.

L'analyse par HPLC nous donne une pureté de 100 %. Après avoir confirmé la pureté et la structure de la molécule par les analyses spectroscopiques, les produits n'ont pas été distillés. La distillation ferait diminuer le rendement du fait de la formation de la N, N'- diisopropylurée qui serait favorisée à haute température.

Synthèse des chlorhydrates des O- perfluoro- N, N'- dialkylisourées

Le chlorhydrate a été obtenu en barbotant de l'acide chlorhydrique gazeux dans l'isourée perfluorée. Cette réaction se fait sans solvant. Le produit se solidifie, puis recristallise dans l'éthanol / éther (1/10), c'est une réaction instantanée.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Fisher E.K., Gans D. M.; Ann N. Y.; Acad. Sci.; Vol 49; Pag 371; **1946**
- [2] Hidebrand J.M., Scott R.C.; «The solubility of non electrolytes»; Reinhold; New-York; **1950**
- [3] Hironobu Kunlida, Kozo Shinoda; J. Phys. Chem.; Vol 80; Pag 2468; **1976**
- [4] Schwartz E.G., Reid W. G.; Ind. Eng. chem.; Vol 56; Pag 26-31; **1964**
- [5] Pierre Begug J, Bonnet-Delpon D, Chimie Bio organique et Médicinale du fluor
- [6] Bégué J. P, Bonnet-Delpon D, Grousse Synlett B, 18, **2004**
- [7] Bégué J. P, Bonnet-Delpon D, Grousse in Handbook of fluorous Chemistry, Gladysz J, Curran D, Horvath I, Eds., Wiley-VCH, Pag341-350, **2004**
- [8] Abraham M H, Grellier P L, Prior D V, Morris J J , P. J. Taylor J . Chem. Soc. Perkin Trans 2, 699, **1990**
- [9] Shafrin E G.,Zizman W. A.; J. Phys. Chem.; Vol 64; Pag 519; **1960**
- [10] Vanlerberghe G., Sebag H.; brevet français; N 82 02700.
- [11] Szonyi S., Szonyi F., Szonyi I; Revue Générale de sécurité N 88 P.48-56; **1989**
- [12] Szonyi S., Vandamme R., Cambon; Journal of Fluorine Chemistry; Vol 30; Pag 37-57; **1985**
- [13] Badache L., Bauduin G., Boutevin B., Rahal S.; Journal of fluorine chemistry; **1998**
- [14] Badache L, Djadi D, Rahal S.; Publication dans le Journal de la Société Algérienne de chimie intitulée; «applications des O-perfluoro-N, N'-dialkylisourées vis-à-vis de la corrosion»; **2002**

I. INTRODUCTION

L'utilisation d'un tensioactif dans un domaine bien défini nécessite la connaissance de certaines propriétés telles que:

- la concentration micellaire critique,
- la tension superficielle,
- le point trouble,
- le point de kraft,
- et le HLB (Balance Hydrophile Lipophile).....

Ce chapitre fera l'objet de l'étude des propriétés physico- chimiques des tensioactifs synthétisés donc nous le débuterons par un bref rappel sur ces propriétés à savoir l'adsorption aux interfaces et l'auto- association en solution ou micellisation [1, 2,3].

II. TENSION SUPERFICIELLE

Les agents de surface sont des composés qui se dissolvent dans un liquide, où ils sont préférentiellement absorbés à l'interface ou à la surface, un ensemble de propriétés physico-chimiques en découle. On peut citer la tension superficielle, la turbidité, HLB (Balance Hydrophile Lipophile).....

La surface de contact ou interface entre deux phases non miscibles par exemple eau/ huile et eau / air est le siège d'une forme particulière de l'énergie, appelée énergie superficielle qui résulte de l'attraction moléculaire. Tout point de cette surface est soumis à une certaine force que l'on nomme, dans le cas d'une interface liquide- gaz «tension superficielle » et dans le cas d'une interface liquide- liquide «tension interfaciale».

Lorsque l'on considère une goutte d'un liquide, la surface est une proie à une énergie libre dite tension superficielle. Cette énergie à pour effet principale de réduire la surface au minimum, ce qui amène la goutte à avoir un volume sphérique.

a- Définition de la tension superficielle

La tension superficielle notée γ est définie comme étant le travail à fournir pour augmenter d'une unité l'aire de la surface d'un liquide, de façon isotherme et réversible.

La tension superficielle est une propriété caractéristique des interfaces liquide- gaz, que les agents tensioactifs ont l'aptitude de l'abaisser, elle s'exprime en *joules/ m²* [4].

$$\gamma = \delta G / \delta A$$

δG : énergie nécessaire pour former une surface

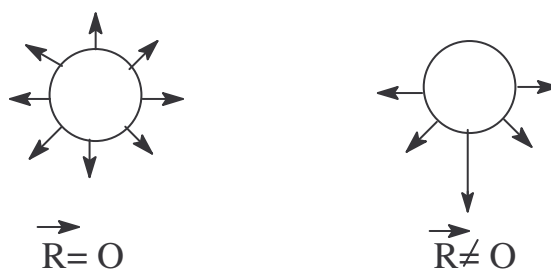
δA : étant l'air de l'interface en *joules/ m²*

Cependant il est recommandé de l'exprimes en *dynes/ cm* ou *mN / m* (milli Newton/ mètre).

La tension superficielle dépend de la température [5].

b- Principe de la tension superficielle

Le principe de la mesure consiste à équilibre à l'aide d'une balance électromagnétique les forces de tension superficielle mise en jeu. Les molécules d'un liquide sont proches et interagissent entre elle par des forces de cohésion, les molécules à l'intérieur du liquide sont liées de manière uniforme aux autres molécules du liquide, la résultante des forces de chaque molécule est nulle, par contre les molécules en surface sont soumises à un champ de force beaucoup moins équilibré; ceci est du à la densité moléculaire de la phases gazeuse, la résultante des forces (R) de ces dernières agit de façon à déplacer la molécule vers l'intérieur [6]



Physiquement, cette résultante oblige la surface à prendre la forme la plus petite possible, il existe une surface limite qui correspondra à un état d'équilibre, c'est-à-dire que le nombre de molécules qui pénètrent à l'intérieur est égale au nombre de molécule qui viennent occuper la place de ces dernières. Donc la surface d'un liquide est un siège de tension. La grandeur qui caractérise la tension superficielle d'un liquide est l'énergie à fournir pour augmenter sa surface libre d'une unité; cette grandeur est appelée tension superficielle.

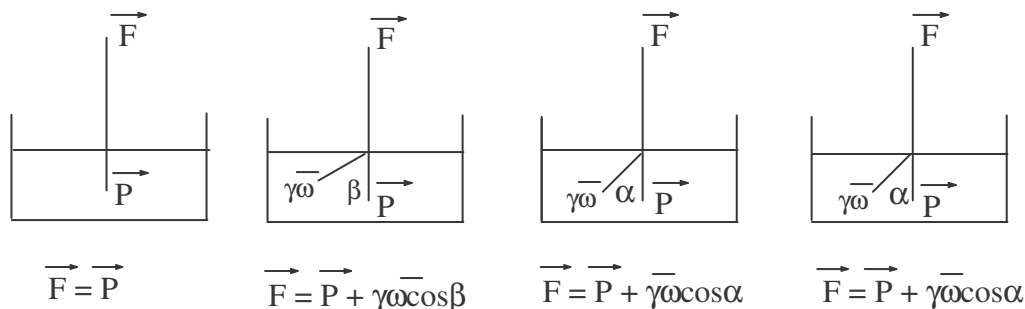
c- Méthode de mesure de la tension superficielle

La méthode adoptée pour la mesure des tensions superficielles des agents de surface dérive de la méthode de **LE COMPTE DU NOUY**. Elle consiste à mesurer la force qu'il faut exercer sur l'étrier, la lame ou l'anneau au contact de la surface pour étirer le film du liquide formé.

Lors de notre travail, les deux premiers accessoires seulement ont été utilisés.

- Méthode de la lame [6]

On mesure la force F exercée à l'aide d'une balance électromagnétique.



F : force mesurée par la balance.

P : poids de la lame

ω : périmètre de la lame

γ : tension superficielle

$$\vec{F} = \vec{P} + \gamma \bar{\omega} \cos \alpha$$

On utilise une balance de zéro, autrement dit, on règle la balance à $P=0$, d'où $F = \gamma \bar{\omega} \cos \alpha$.

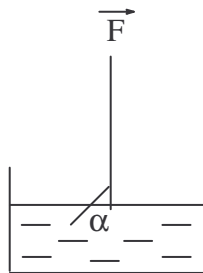
Une condition nécessaire de manipulation est que la lame soit parfaitement mouillable par le liquide à étudier, d'où $\cos \alpha = 1$.

Comme ω est connu, l'appareil est gradué directement en mN/m ou dynes/cm.

$$\vec{F} = \gamma \bar{\omega} \longrightarrow \boxed{\gamma = \frac{\vec{F}}{\bar{\omega}}}$$

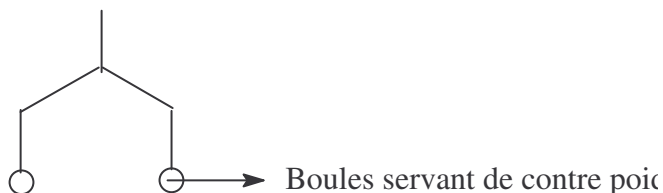
Réellement, la lame a un poids, donc elle subit une poussée d'**ARCHIMEDE** qui fausse la mesure de la tension. Il faudrait effectuer la mesure de la force F lorsque le bord inférieur de la lame est

aligné avec le plan horizontal de la surface liquide; à ce niveau la poussée d'**ARCHIMEDE** est nulle.



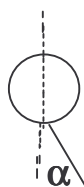
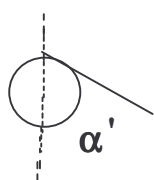
-Méthode à l'étrier [6]

Proctor Hall a imaginé un étrier.



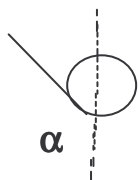
Etrier

L'étrier est immergé dans le liquide. L'arrivée de celui-ci en surface est schématisée comme suit:



$\alpha = 0$ correspondra à la valeur réelle de la tension.

Les mêmes résultats sont obtenus en enfonçant l'étrier dans le liquide.



L'avantage de l'utilisation de l'étrier s'applique pour les liquides qui mouillent mal la lame

III. TEMPERATURE

La tension superficielle est fonction de la température, en effet, c'est une grandeur qui diminue lorsque la température augmente. Pour cette raison on doit toujours indiquer la valeur de la température à laquelle les mesures sont effectuées [4].

En général la concentration micellaire critique (CMC) diminue avec la température jusqu'à atteindre un seuil minimum. Au-delà de cette température critique appelée point de kraft, la CMC augmente [7].

a- Notion de point de Krafft (température critique de micellisation)

Krafft a montré que la solubilité d'un agent tensioactif ionique augmente rapidement au-delà d'une température déterminée. Il semble qu'une certaine énergie thermique soit nécessaire à la destruction du cristal et à la formation des micelles. Au dessous du point de Krafft la solubilité est

très faible, elle est due aux monomères; au-delà du point de Krafft, la solubilité augmente rapidement, le cristal est détruit et le tensioactif se dissout essentiellement sous forme de micelles très solubles.

La position du point de Krafft est très sensible à la structure de la molécule de tensioactif (la partie lipophile et la partie hydrophile également). Le dodécyl sulfate de sodium (SDS) à un point de Krafft de 16°C, alors que le dodécanoate de sodium a un point de Krafft de 36°C [8].

Nombre d'atome de carbone	10	12	14	16	18
Point de Krafft (°C)	8	16	30	45	56

Tableau 8: Point de Krafft pour la série homologue d'alkyl sulfate de sodium

b- Détermination du point de Kraft notée (K) [8]

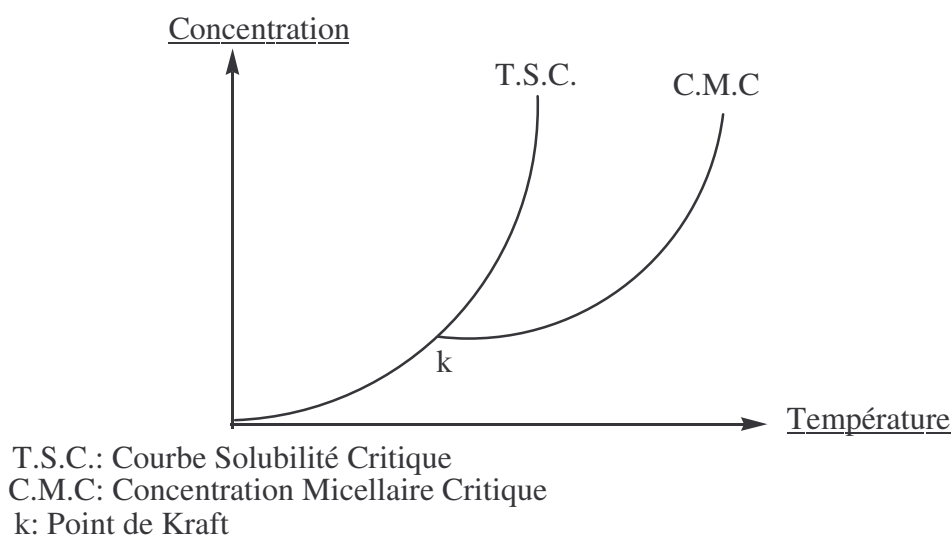


Schéma I: Détermination du point de Kraft

L'influence de la longueur de la chaîne sur les propriétés de surface a pu être démontrée.

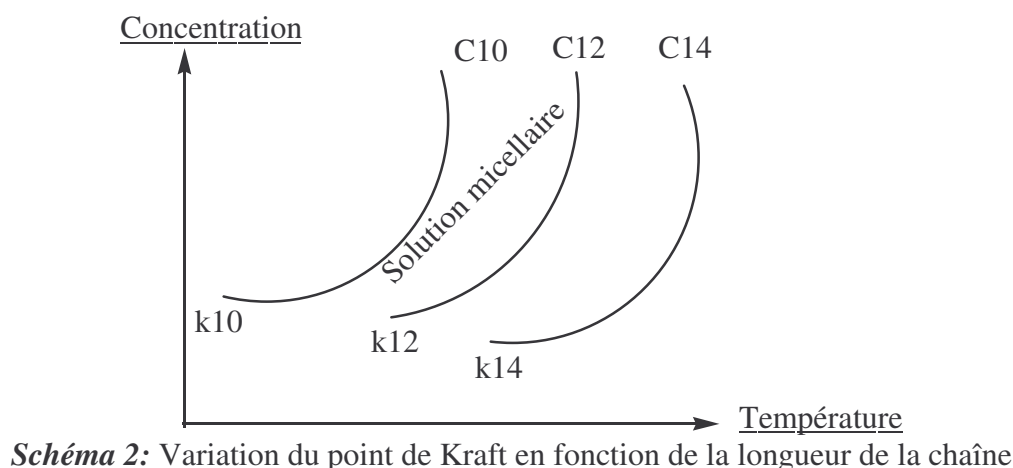


Schéma 2: Variation du point de Kraft en fonction de la longueur de la chaîne

IV BALANCE HYDROPHILE- LIPOPHILE NOTÉE «HLB»

L'importance relative du ou des groupements polaires et de la partie apolaire, conditionne les affinités respectives de la molécule pour l'eau et pour les solvants organiques peu polaires. Elle représente le rapport *hydrophile- lipophile* du composé. Cette définition ne concerne que les

produits émulsionnants. A l'heure actuelle, la classification qui permet de guider le mieux le choix de l'utilisateur et d'éviter ainsi de nombreux essais préliminaires, est celle qui tient compte de la *Balance Hydrophile- Lipophile*. Cette notion proposée par **Griffin** en 1949, est désignée par le sigle **HLB** et correspond à l'expression anglo-saxonne *Hydrophile- Lipophile Balance*. Elle a permis ultérieurement, de développer la notion **HLB critique** qui est une caractéristique des phases huileuses et qui peut être utile dans la formulation des émulsions.

La valeur du HLB est d'autant plus élevée que le surfactant est plus hydrophile, cependant une formule a été proposée pour déterminer le HLB par GRIFFIN :

$$\text{HLB} = 20H/H+L$$

H: masse moléculaire de la partie hydrophile.

L: masse moléculaire de la partie lipophile.

La connaissance de HLB d'un tensioactif permet de déterminer son application éventuelle.

<i>Application</i>	<i>HLB min</i>	<i>HLB max</i>
<i>Anti-moussant</i>	1.5	3
<i>Emulsifiant (E/H)</i>	4	7
<i>Mouillant</i>	7	9
<i>Emulsifiant (H/E)</i>	8	16
<i>Détergent</i>	13	17
<i>Solubilisant</i>	16	20

Tableau 7 : Applications des tensioactifs en fonction du HLB

V. FORCE IONIQUE

L'ajout d'un électrolyte fort a peu d'influence sur la C.M.C. des tensioactifs non- ioniques. Par contre, on observe une forte diminution de celles des anioniques et cationiques [9,10].

VI LES ADDITIFS ORGANIQUES

Une faible quantité de substances organiques peut changer énormément la valeur de la CMC dans un milieu aqueux. Ces substances organiques polaire (*alcool gras, acide*) existent en faible concentration dans la masse du système réduisant ainsi la CMC en s'incorporant dans les micelles [10].

VII LE MOUILLAGE

Le mouillage est la tendance que possède un liquide à s'étaler sur une surface solide. Il est mesuré par l'angle de raccordement à la frontière solide- liquide- air.

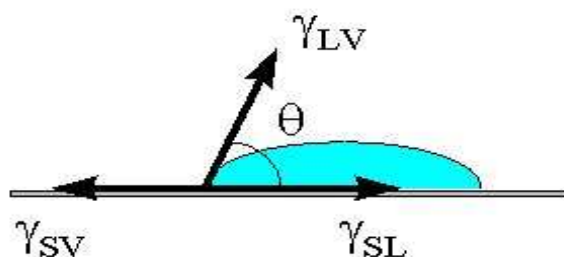


Schéma 6: le mouillage d'un solide par un liquide

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

Les tensioactifs améliorent le mouillage [11], l'angle θ diminue

VIII. LE MOUSSAGE

a- Définition d'une mousse

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

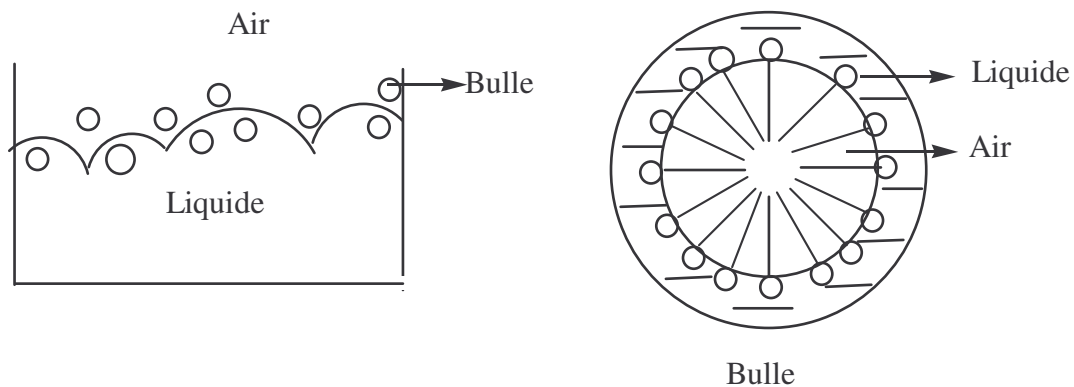


Schéma7: formation des mousses

b- Etude des propriétés moussantes

Leur énergie libre interfaciale les rend thermodynamiquement instables [4. 12]. Il existe deux types de mousse, elles sont classées par leur niveau de stabilité [13].

- Mousses métastables ou sèches ou permanentes: Elles ont une durée de vie de quelques minutes, heures ou même jours.
- Mousses instables ou humides: elles ont une durée de vie de quelques secondes [4, 14-16].

Les mousses sont utilisées dans de nombreux domaines (l'agroalimentaire, les cosmétiques, la pharmacie, lutte contre les incendies, les détergents....)[17]. Elles sont parfois indésirables lors des traitements des eaux usées, l'extraction du pétrole, la lave vaisselle automatique, le revêtement des surfaces.....

Vu l'importance de la formation et de la stabilisation des mousses, il est intéressant pour nous d'évaluer ces propriétés.

c- Pouvoir moussant

Le pouvoir moussant d'une solution est son degré d'aptitude à former de la mousse, il comprend deux propriétés suivantes [17.18]:

- la formation de la mousse qui est caractérisée par la hauteur initiale, (moussabilité)
- la stabilité au cours du temps. Ce pouvoir dépend de plusieurs facteurs:
 - la structure moléculaire du tensioactif,
 - le solvant utilisé,
 - la température,
 - la concentration du tensioactif [19]

d- Procédé expérimentale pour la mesure des propriétés moussantes:

Les principales méthodes sont celles de **Ross** et **Miles**[20], la plupart des données sur les propriétés moussantes des agents tensioactifs ont été obtenues par l'utilisation de la méthode de **Ross Miles**[4,22], pour la détermination du pouvoir moussant.

Cette méthode consiste à faire tomber 500 ml d'une solution de tensioactif contenus dans une ampoule à décanter sur 50 ml de la même solution contenue dans un récipient cylindrique maintenu à température donnée. La hauteur de la mousse produite dans le récipient cylindrique est lue immédiatement après que la dernière goutte soit tombée dans le cylindre gradué (hauteur initiale de la mousse), puis de nouveau après un temps donné (en général, 5 minutes). La hauteur de mousse et son évolution avec le temps sont déterminées. Chaque expérience a été répétée au moins deux fois.

Pour l'estimation de la stabilité de la mousse, certains auteurs mesurent la hauteur de la mousse produite immédiatement après arrêt de l'agitation mécanique et après 1 mn[23].

D'autres chercheurs ont exprimé la stabilité de la mousse par le temps ($t(1/2)$ ou demi-vie) requis pour la dégradation de la moitié de la hauteur de mousse initiale [24, 25].

IX L' EMULSIFICATION

La présence d'un tensioactif favorise l'émulsification qui est une dispersion colloïdale de deux liquides non miscibles. Il entraîne la division du corps gras par la formation des micelles qui englobent de petite gouttes d'huile. La dispersion des gouttes d'eau dans les gouttes d'huile forme un système hétérogène[26].



Schéma8 : L'émulsion

Mais très vite l'interface se sature; les nouvelles molécules ont alors plutôt tendance à former des micelles à l'intérieur du solvant.

Le phénomène d'adsorption fait également baisser la tension interfaciale, cet effet favorise l'émulsifiants qui est une colloïdal de deux liquides non miscibles.

X. LES DISPERSIONS AQUEUSES

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

- **Les suspensions**, comportant une phase liquide et une phase solide ont fait l'objet de plusieurs études sur leurs applications dans la purification des minerais.

- **Les émulsions** comportant deux phases liquides ont fait aussi l'objet de plusieurs travaux sur leur caractères physico-chimiques leur stabilités et leurs préparations.

- **Les mousses**, formées d'une phase gazeuse et d'une phase liquide ont donné beaucoup de travaux sur les facteurs de leur stabilité et aussi sur les anti-mousses dont l'emploi s'impose soit lors de leur fabrication, soit par traitement d'épuration des eaux de rejet.

XI. PARTIE EXPERIMENTALE

I- Détermination de la tension superficielle et la concentration micellaire critique

Dans le but de déterminer la tension superficielle et la concentration micellaire critique des composés synthétisés en solution aqueuse, nous avons utilisé deux méthodes la conductimètre et la tensiométrie.

a) Par tensiométrie

L'appareil utilisé est un tensiomètre (TD 2000 **PROLABO**) muni d'un étrier. On prépare pour chaque tensioactif une série de solutions aqueuses à différentes concentration variant entre $4 \cdot 10^{-1}$ moles/l et 10^{-9} moles/l. 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 l'étrier en platine dans la solution préparée, on attend que l'équilibre soit atteint, puis on procède à la mesure en élevant lentement l'étrier. On remarque la formation d'un film sur la barre de l'étrier. Le tensiomètre affiche des valeurs, et la tension superficielle est la valeur maximale obtenue juste à la rupture du film. Après chaque mesure, l'étrier est lavé avec une solution de bichromate de potassium, rincé à l'eau du robinet puis on le fait passer sur une flamme de bec benzène ou séchée dans un four. La dernière étape est le rinçage avec de l'eau bidistillée. L'étrier est séché dans une étuve.

Résultats et discussions

Les résultats sont représentés sous forme de courbe isotherme, la tension superficielle (γ) en fonction du logarithme des concentrations de chaque produit (figures 9-11).

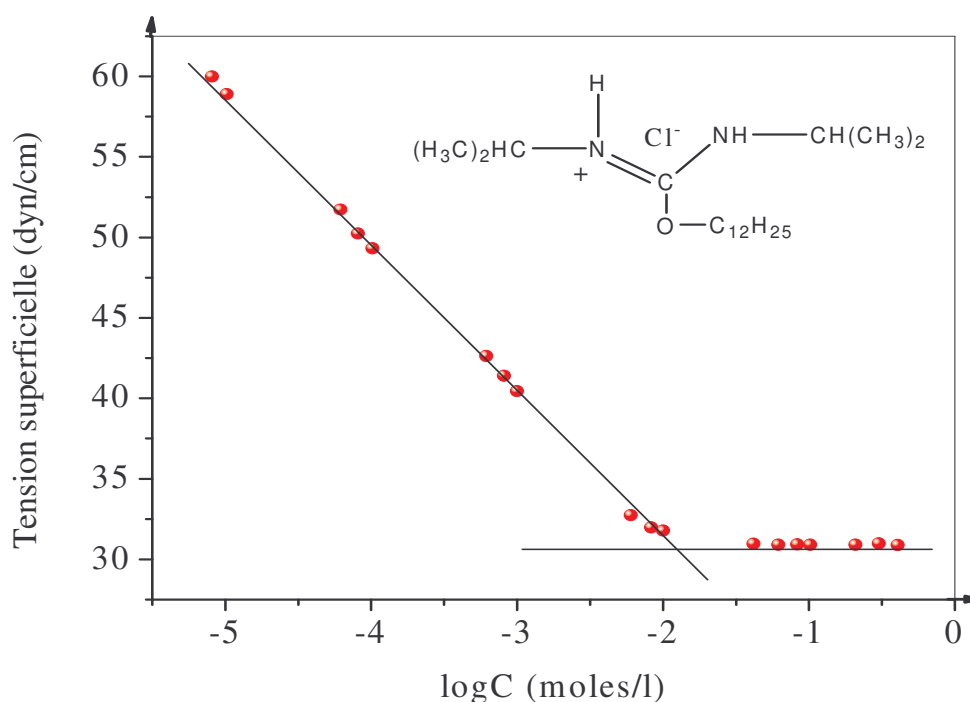


figure 1: Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration du O- dodécyl-N, N'– diisopropylisourée

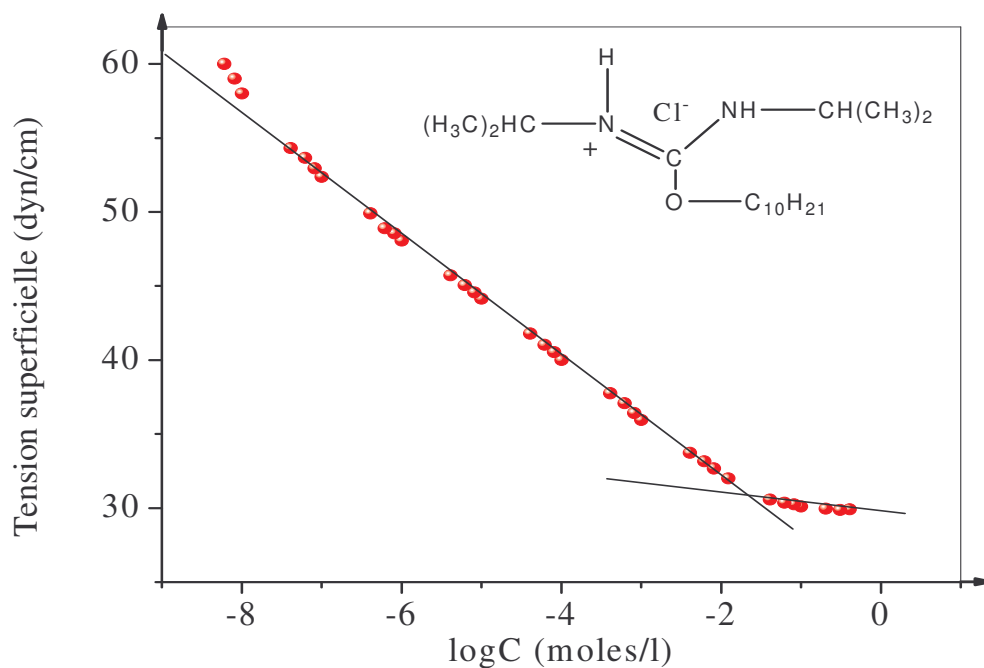


Figure 2: Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration du O- décyl- N, N' – dialkylisopropylisourées

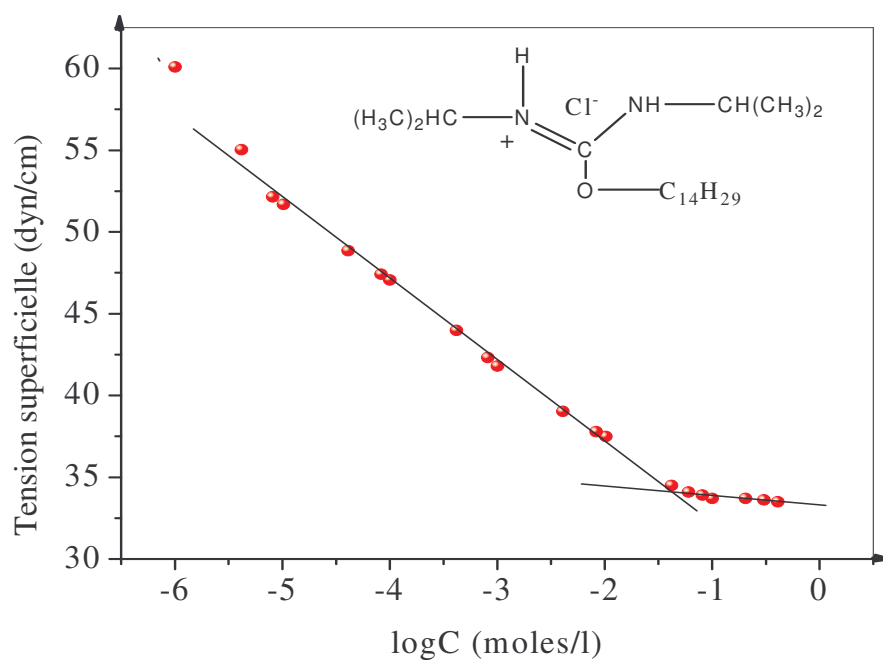


Figure 3: Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration du O- tétradécyl- N, N' – diisopropylisourée

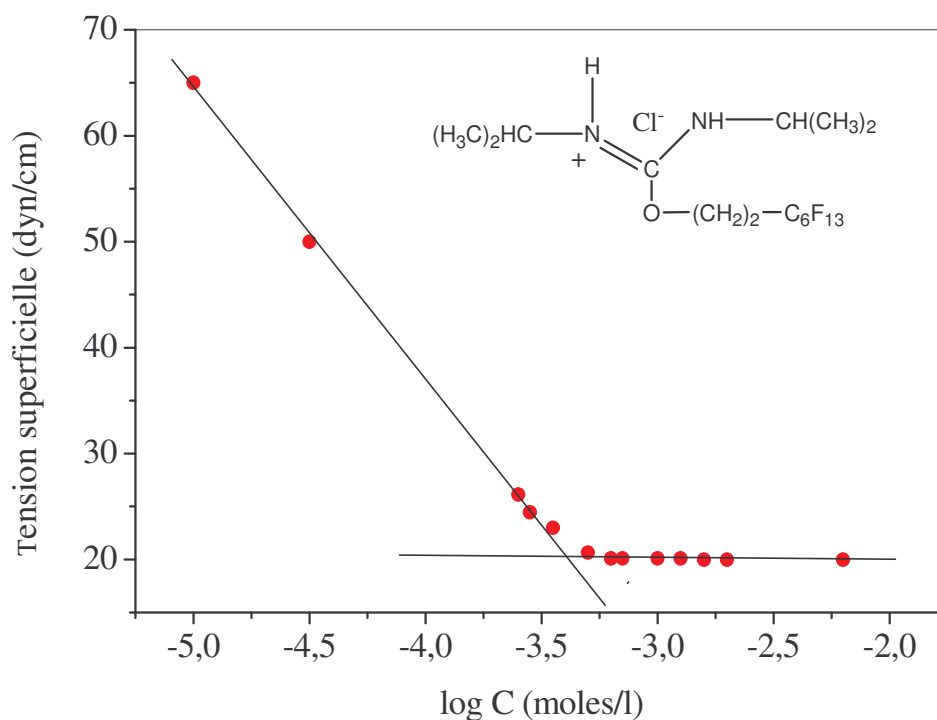


Figure4 Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration du O- hexafluoro- N, N' - diisopropylisourée

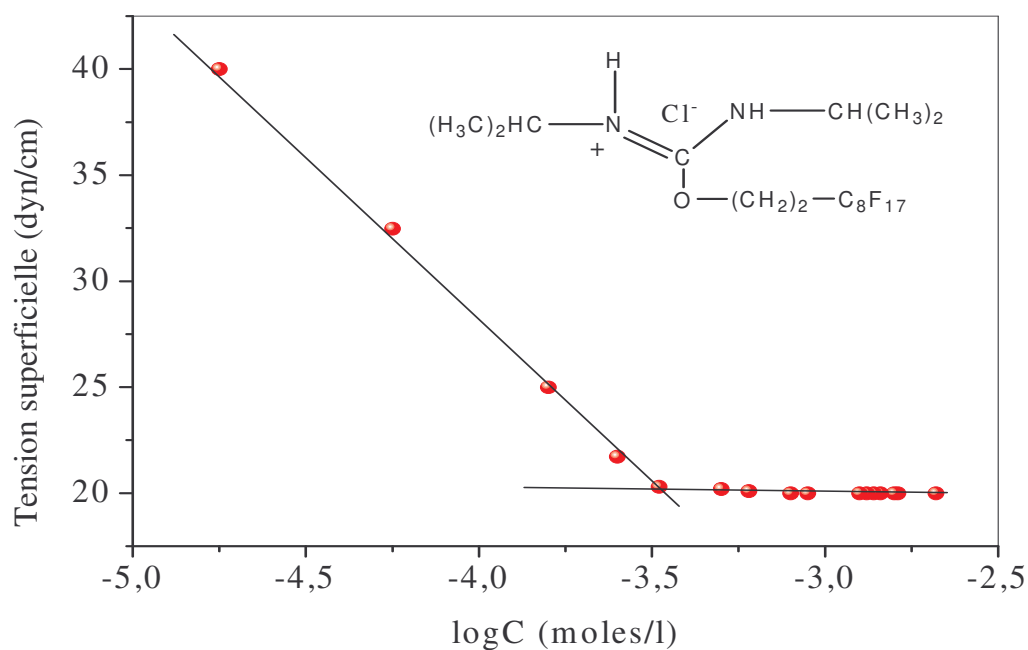


Figure5: Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration du O- Octafluoro - N, N' - diisopropylisourée

Le tableau suivant regroupe les valeurs de C.M.C. obtenues pour les produits hydrogénés et fluorés synthétisés.

Produits synthétisés	T (°C)	C.M.C(moles/l)	log C.M.C.	γ (dynes/cm)
O- décyl- N, N'-diisopropylisourée	18	$0.192 \cdot 10^{-3}$	-1.715	31.04
O-dodécyl- N, N'-diisopropylisourée	18	$0.113 \cdot 10^{-3}$	-1.943	30.89
O-tétradécyl- N, N'-diisopropylisourée	18	$0.422 \cdot 10^{-3}$	-1.373	34.09
O-hexafluorée- N, N'-diisopropylisourée	18	$39.88 \cdot 10^{-3}$	-3.399	20.14
O-Octafluoro- N, N' -diisopropylisourée	18	$32.56 \cdot 10^{-3}$	-3.487	20.27

Tableau 5: Valeurs des C.M.C et des tensions superficielles des produits hydrogénés et perfluorés synthétisés

D'après les graphes obtenus, ces composés abaissent efficacement la tension superficielle de l'eau. Elle passe en effet d'une valeur de $\gamma = 73 \text{ mN/m}$ à $\gamma = 31 \text{ dynes/cm}$ pour la O- dodécyl- N, N'-diisopropylisourée et de $\gamma = 20.55$ pour le O-hexafluorée- N, N' -diisopropylisourée. On remarque que la tension superficielle décroît linéairement en fonction du logarithme décimal de la concentration jusqu'à certaines valeurs où elle atteint un palier et reste constante malgré l'ajout de l'agent de surface. Cette stabilité de la tension superficielle indique que la surface de la solution aqueuse est saturée en produit tensioactif qui se traduit par la formation de micelles dans la solution [1, 27, 28, 34].

b) Par conductimètre

Cette méthode nous a permis de suivre la variation de la conductimétrie des solutions aqueuses des produits synthétisés. On constate un changement de l'allure de la courbe au-dessus et en dessous de ce domaine. Si on extrapole les deux courbes, leur point d'interaction donne les valeurs de la tension superficielle et de la concentration micellaire critique.

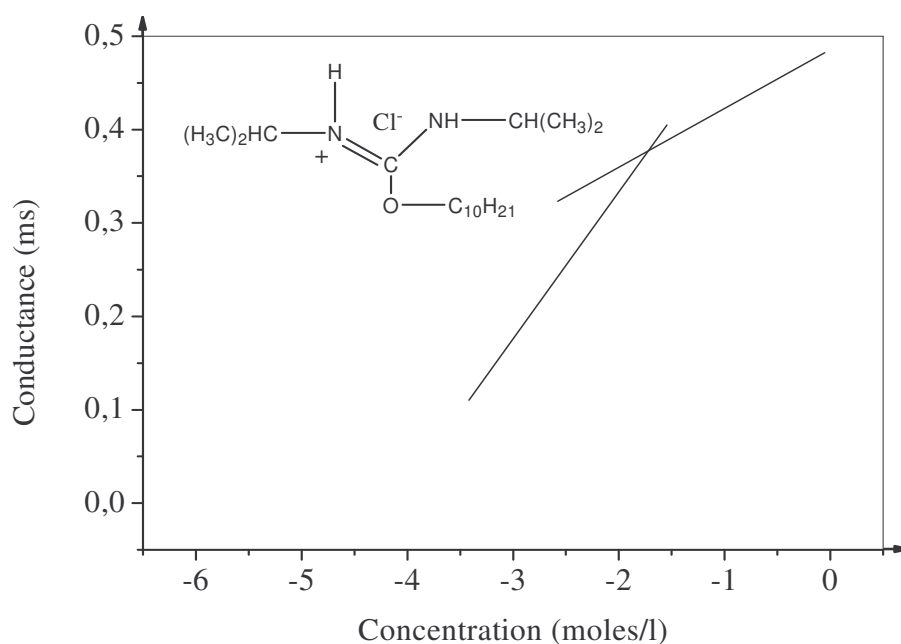


Figure 6: Variation de la conductimétrie en fonction de la concentration du O- décyl- N, N'- diisopropylisourée

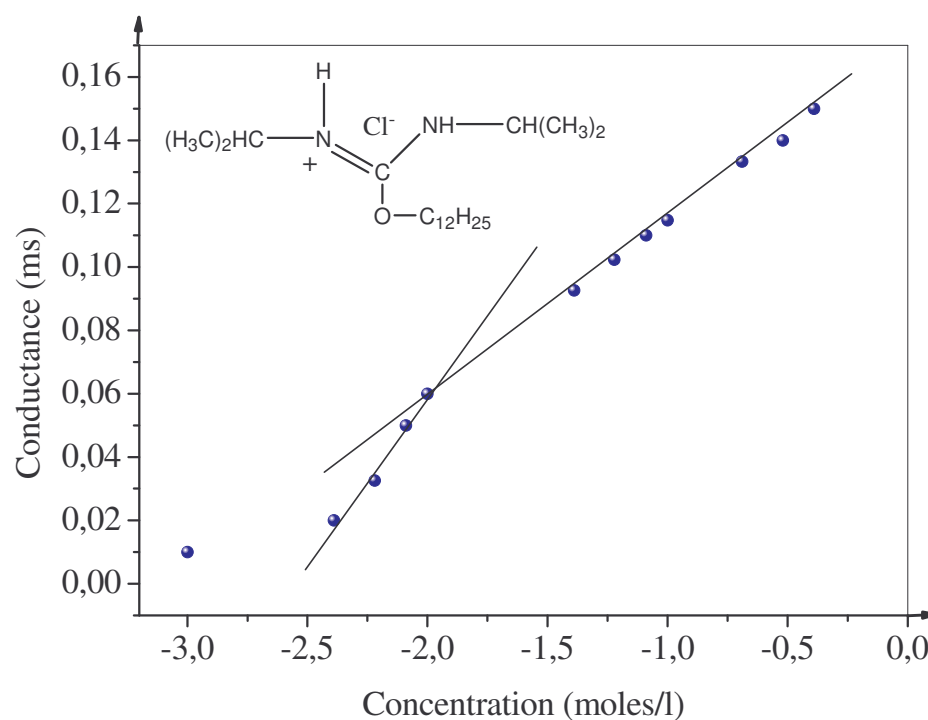


Figure7: Variation de la conductimétrie en fonction de la concentration du O- dodécyl- N, N' – diisopropylisourée

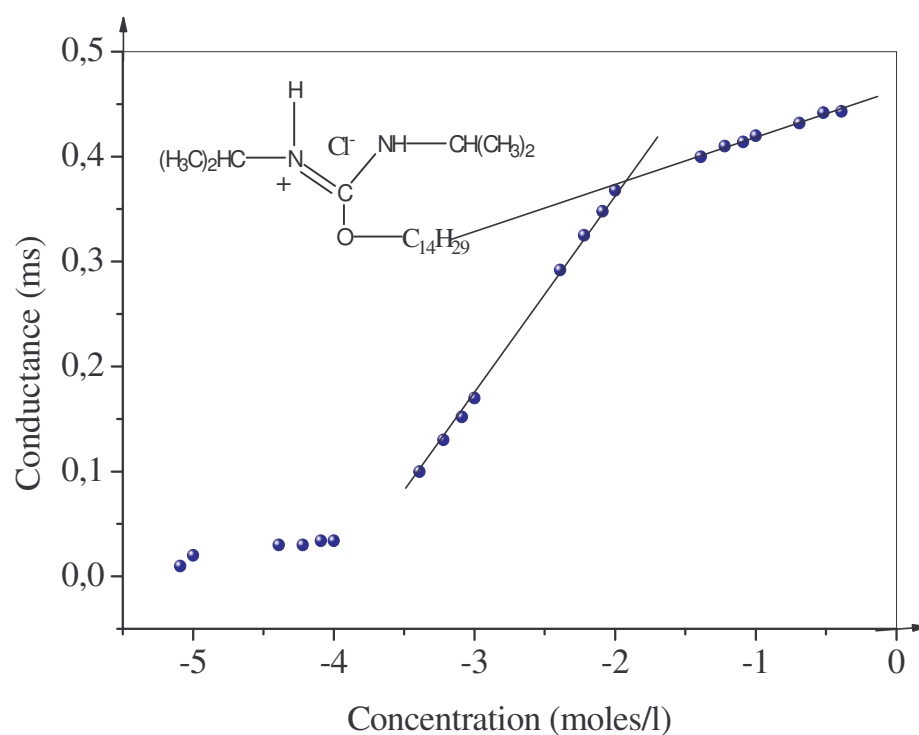


Figure 8: Variation de la conductimétrie en fonction de la concentration du O- tétradécyl- N, N' – diisopropylisourée

Le tableau suivant regroupe les valeurs de C.M.C déterminées par conductimétrie.

Composés	T (°C)	C.M.C.(moles/l)	log C.M.C.
O-décyl- N, N'-diisopropylisourée	18	$0.187 \cdot 10^{-3}$	-1.7270
O-dodécyl- N, N'-diisopropylisourée	18	$0.110 \cdot 10^{-3}$	-1.957
O-tétradécyl- N, N'-diisopropylisourée	18	$0.118 \cdot 10^{-3}$	-1.924

Tableau6: Valeurs des C.M.C des produits synthétisés

Le tableau suivant regroupe les valeurs des concentrations micellaires critiques des chlorhydrates des isourées hydrogénées déterminées par tensiométrie et par conductimétrie.

Produits synthétisés	C.M.C.(T.S) (moles/l)	C.M.C. (conduc) (moles/l)
O- décyl- N, N'-diisopropylisourée	$0.192 \cdot 10^{-3}$	$0.187 \cdot 10^{-3}$
O-dodécyl- N, N'-diisopropylisourée	$0.113 \cdot 10^{-3}$	$0.110 \cdot 10^{-3}$
O-tétradécyl- N, N'-diisopropylisourée	$0.422 \cdot 10^{-3}$	$0.118 \cdot 10^{-3}$

Tableau7: Valeurs des C.M.C obtenues par tensiométrie et par conductimétrie

On constate que les valeurs des concentrations micellaires critiques obtenues avec les deux méthodes de mesures à savoir la tensiométrie et la conductimétrie sont très voisines

II- DETERMINATION DU POUVOIR MOUSSANT

La détermination du pouvoir moussant revient à mesurer la hauteur de la mousse formée en fonction de la concentration [27, 28, 29, 30, 31,32].

II-1 Procédure expérimentale

Ces expériences nous permettent d'estimer le pouvoir moussant ainsi que la stabilité de la mousse. On prépare pour chaque tensioactif une série de solutions aqueuses à différentes concentrations. Pour cela une solution mère a été préparée et des dilutions ont été effectuées par ajout d'eau distillée. Le 1/10 de la solution est versée dans l'éprouvette graduée. L'agitation se fait avec une vitesse constante à raison de 1 tour par 2 secondes. Cette agitation doit être effectuée de la même manière pour toutes les solutions. La mousse se forme et sa hauteur est mesurée immédiatement. Ces mesures se feront de la même manière pour toutes les solutions. La dernière solution ne mousse pas.

La stabilité de la mousse a été déterminée par mesure de la hauteur (h) de la mousse en fonction du temps (t) [33].

II-2 Résultats et discussions

Le changement de la hauteur de la mousse formée en fonction de la concentration, est montré sur les figures (15, 16,17) suivantes.

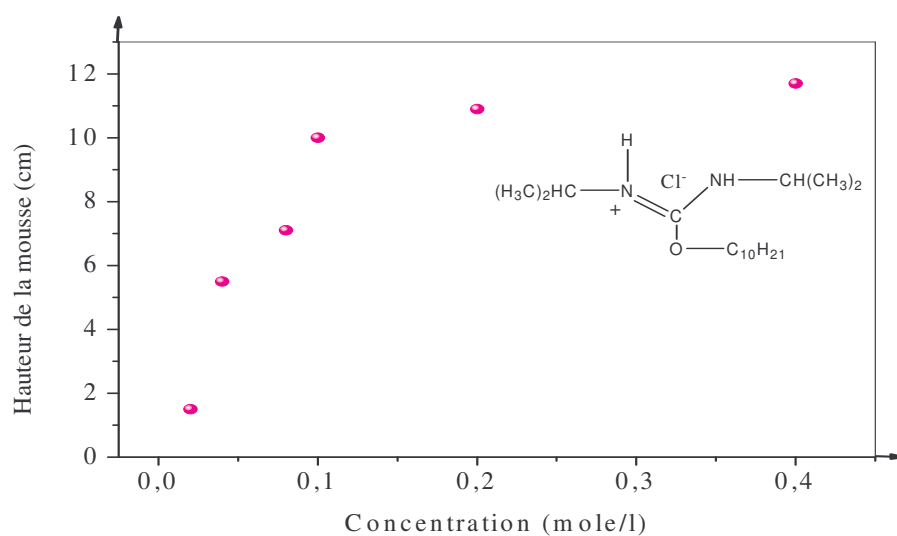


Figure9 : Hauteur de la mousse formée en Fonction de la Concentration du O-décyl- N, N'- diisopropylisourée

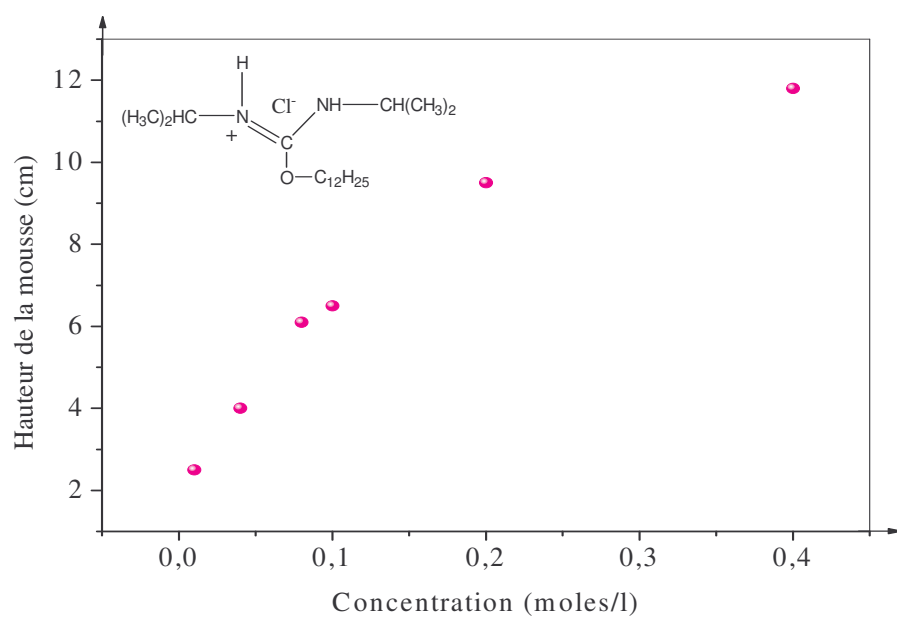


Figure10 : Hauteur de la mousse formée en Fonction de la Concentration du O- dodécyl- N, N'- diisopropylisourée

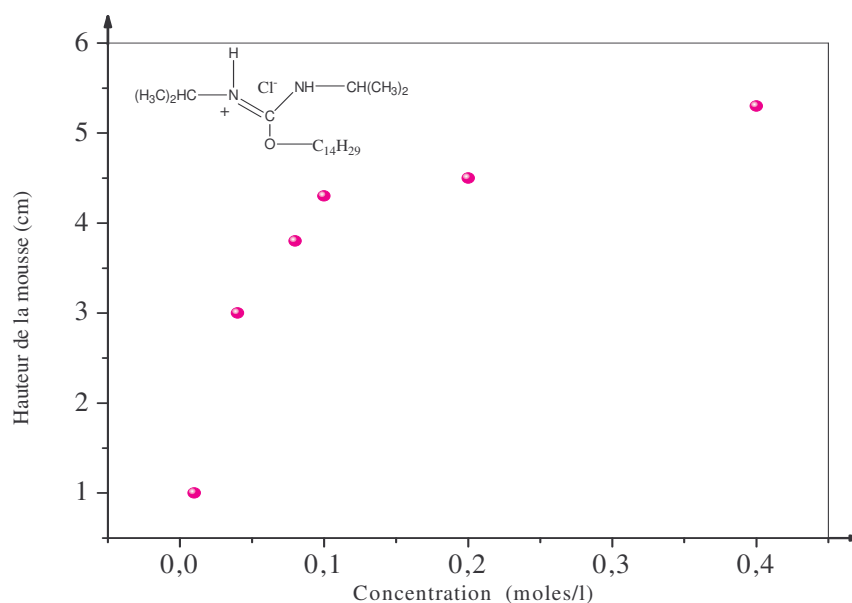


Figure11: Hauteur de la mousse formée en fonction de la concentration du O- tétradécyl- N, N' - diisopropylisourée

Produits synthétisés	Hauteur (cm)
O- décyl- N, N' - diisopropylisourée	11.7
O-dodécyl- N, N' - diisopropylisourée	11.8
O-tétradécyl- N, N' - diisopropylisourée	5.3

En remarque que le plus haut pouvoir moussant pour les isourées hydrogénées est observé avec le O- dodécyl-N, N' - diisopropylisourée.

II-3 Détermination de la stabilité de la mousse

La détermination de la stabilité de la mousse revient à mesurer la hauteur de mousse formée en fonction du temps [33, 34]. Les mesures ont été prises à la température ambiante du laboratoire (22°C)

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 est montré sur les figures suivants.

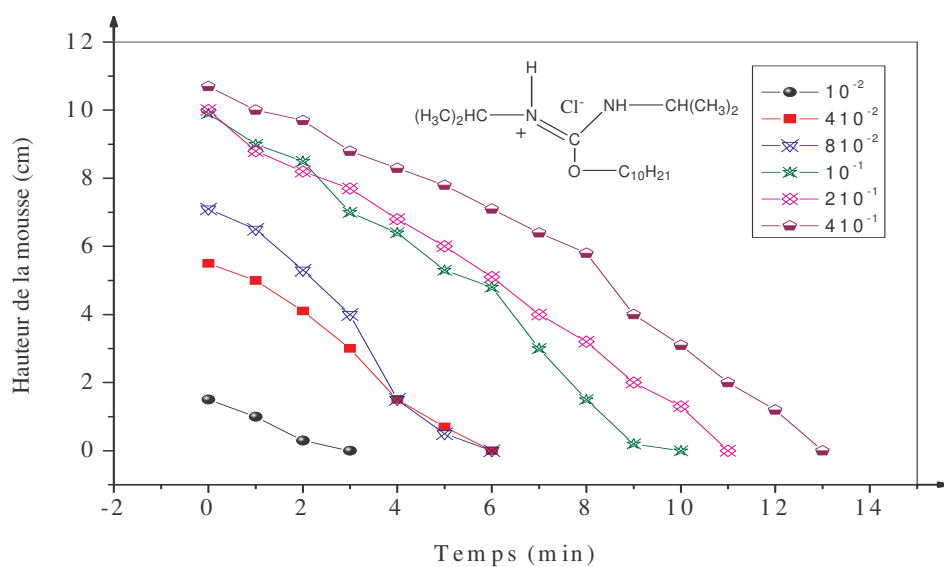


Figure 12 : Variation de la hauteur de la mousse formée en fonction du temps pour le O-décyl- N, N'- diisopropylisourée

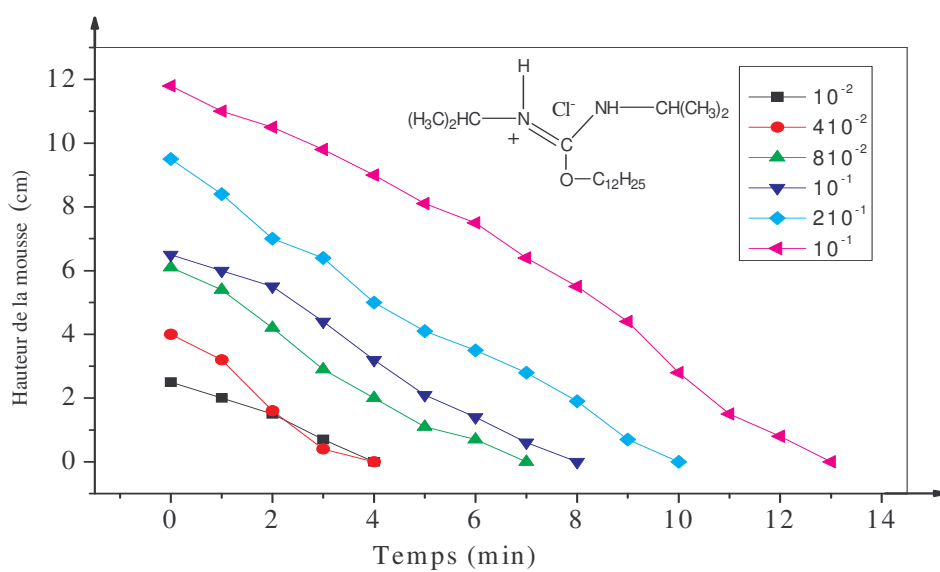


Figure 13 : Variation de la hauteur de la mousse formée en fonction du temps pour le O-dodécyl- N, N'- diisopropylisourée

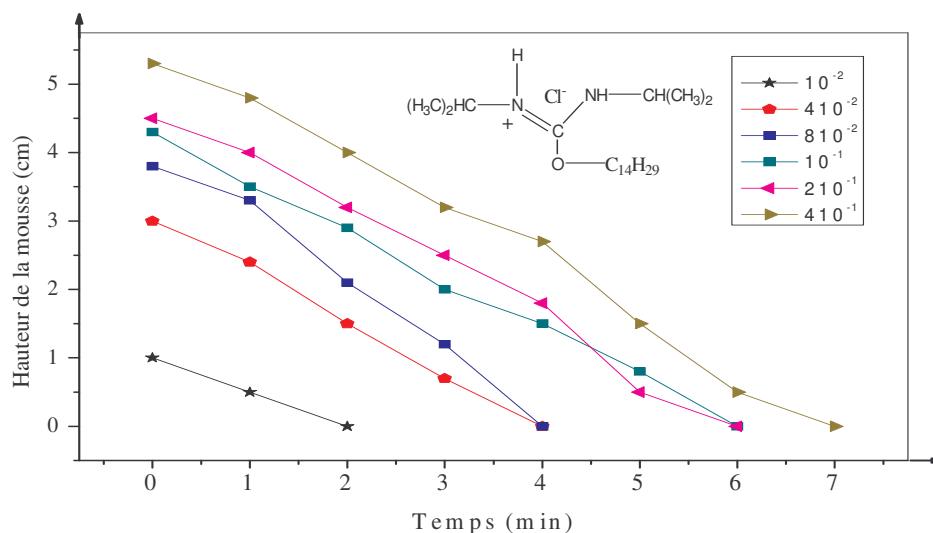


Figure 14 : Variation de la hauteur de la mousse formée en fonction du temps pour le O-tétradécyl-N, N'-diisopropylisourée

En conclusion, nous déduisons que tant que la quantité du tensioactif est élevée, tant que la durée de vie de la mousse est importante.

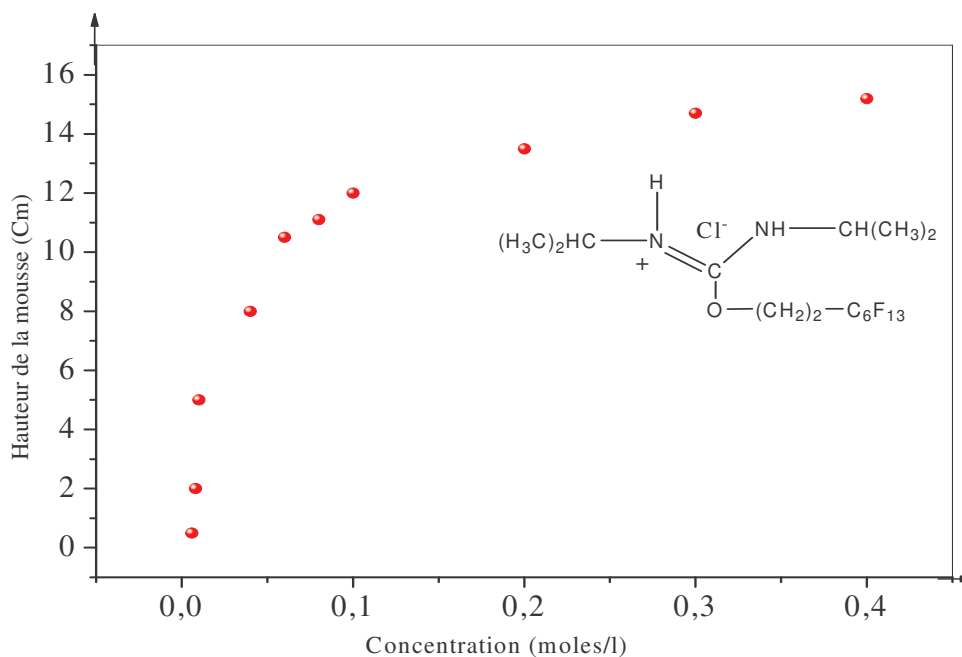


Figure 15 : Variation de la hauteur de mousse en fonction de la concentration du O-hexafluorée- N, N'-diisopropylisourée

Nous concluons que la hauteur du tensioactif perfluorée est plus importante que celle du meilleur tensioactif hydrogéné.

Pour la O- dodécyl- N, N'- diisopropylisourée, la hauteur est de 11.8 cm

Pour la O- hexafluorée- N, N'- diisopropylisourée, la hauteur est de 15.2cm

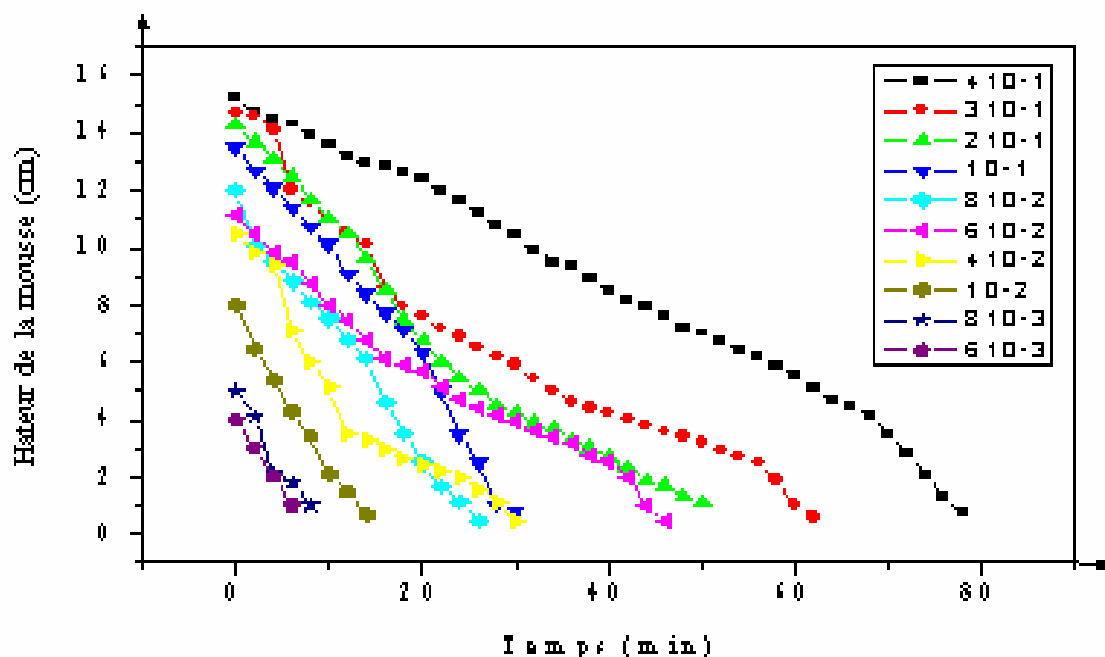


Figure 16: Variation de la hauteur de mousse en fonction du temps
du O-hexafluorée- N, N'- diisopropylisourée

Nous concluons que le tensioactif perfluorée est plus stable le tensioactif hydrogéné.

Pour la O-dodécyl- N, N'- diisopropylisourée, le temps de la mousse est de 14minutes.

Pour la O-hexafluorée- N, N'- diisopropylisourée, le temps de la mousse est de 80minutes.

II-4 Détermination du point du KRAFT

Le point du KRAFT peut être déterminé par l'intersection de deux courbes, celle donnant la variation de la concentration micellaire critique (C.M.C) à différente température et celle donnant la solubilité en fonction de la température. Cette dernière courbe est obtenue en dissolvant une certaine quantité du tensioactif dans l'eau, une solution hétérogène est obtenue. Ce mélange est chauffée jusqu'à obtention d'une solution limpide (homogène).

La variation des concentrations en fonction de la température sont représenté par la figure suivante.

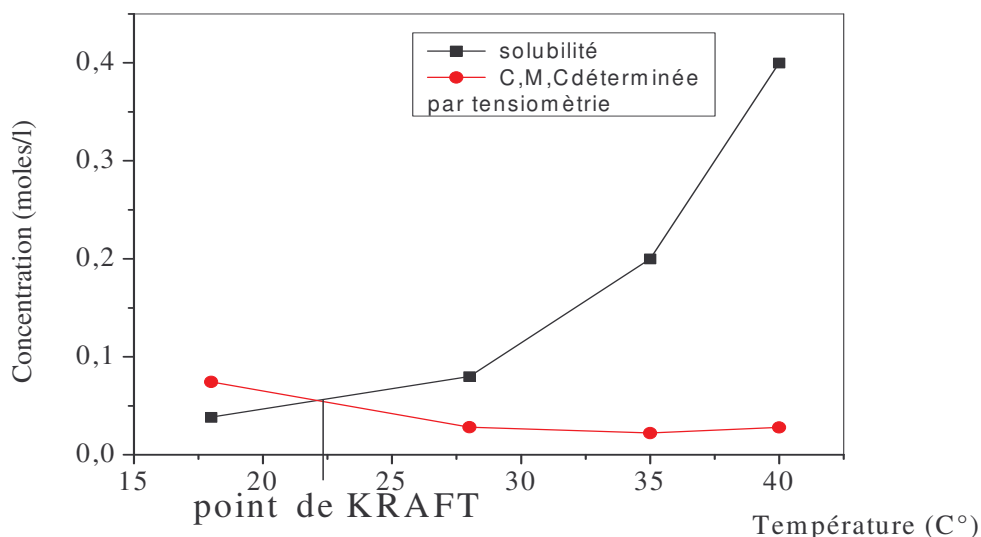


Figure 17: Détermination du point du KRAFT pour
le O-dodécyl- N, N'- diisopropylisourée

Dans le cas de O-dodécyl- N, N'- diisopropylisourée, le point de kraft est de 22.5 C°. D'après la littérature ce qui représente un bon tensioactif [35]

Conclusion:

Dans ce chapitre, nous avons montré que nos produits hydrogénés et perfluorés synthétisés, abaissent efficacement la tension superficielle de l'eau, et forme des micelles comme cela est attesté par la présence de la concentration micellaire critique. Pour les tensioactifs hydrogénés, la tension superficielle est de l'ordre de 30dynes/cm et celle des produits perfluorés est voisine de 20dynes/cm. Concernant la concentration micellaire critique, pour les hydrogénés, elle est de l'ordre de $0.1 \cdot 10^{-3}$ moles /l et celle des composés fluorés est de $30 \cdot 10^{-3}$ moles /l. Nous remarquons que les tensioactifs perfluorés présentent une meilleure activité de surface.

On constate que les valeurs des concentrations micellaires critiques obtenues avec le tensiomètre concordent avec celles trouvées par conductimétrie

D'après l'étude expérimentale, la O- dodécyl- N, N'- diisopropylisourée présente le meilleur pouvoir moussant pour les tensioactifs hydrogénés.

Notre étude montre que le O- perfluorée- N, N'- dialkylisopropylisourée présente le meilleur pouvoir moussant que son homologue hydrogéné.

De même nous avons effectué une étude comparative sur la stabilité, il en ressort que les O-perfluorée- N, N'-dialkylisopropylisourée possèdent le meilleur pouvoir moussant, produisant ainsi une mousse stable.

Nous concluons ce chapitre par la détermination du point de KRAFT pour le meilleur tensioactif hydrogéné (O- dodécyl- N, N'- diisopropylisourée). La valeur trouvée

BIBLIOGRAPHIE:

- [1] Schwartz A.M.; Perry J.W., « Surface active agents and détergents », Knieger R.E. publishing Company, New York, **1977**
- [2] Mittal K.L., « Solution chemistry of surfactants », Plenum press, New York, **1979**
- [3] Vaution C., Labo.Pharma.Probl.Techn., 31, 333, 531, **1983**
- [4] Rosen M.J., « Surfactants and Interfacial Phenomena », 3rd ed., John Wiley & sons, New Jersey, **2004**
- [5] Chitour S.E., « Phénomènes physico-chimiques des Agents de surface », Vol.1, OPU Alger, **1992**.
- [6] Puissieux F, Seilier Galancias M. systèmes disperses, agent de surface et émulsion; Techniques et DOC, Lavoisie, paris **1983**
- [7] Poré J, «Les dispersions aqueuses, suspensions-émulsions-mousses», Editeur: Société des Publications "Le Cuir". Paris, **1976**
- [8] Zana R, Journal of Colloid and Interface Science 252, 259-261, **2002**
- [9] Larpent C., Techniques de l'ingénieur, Traité des constants physico-chimiques, Doc K342-1, **1995**
- [10] Berthod A, Journal de Chimie Physique, N5, 80, 407, **1983**
- [11] Griess, Kraut, Ber, 8; 1406; **1875**
- [12] Pugh R.J., Adv. In colloid and Interf.Sci, 64, 67, **1996**
- [13] Sosis P, « Surfactant Sciences Seues, vol 5, Detergency; theory and test methods», ed. W.G.culler, R.C.Davis, Marcel Dekker, New York **1975**
- [14] Tadros T.F., « Applied Surfactants Principles and Applications », Wiley-Vch Verlag Gmbh & Co. Kga, Wheinhein, **2005**
- [15] Lunkenheimer K and Malysa K, polym, Int., 52,536; **2003**
- [16] Holmberg K., Shah D.O., Schwuger M.J., « Handbook of Applied surface and Colloid chemistry », vol.2.john Wiley & sons, England, **2002**
- [17] Myers D., «Surfactant Science and Technology », 3rd ed., John wiley & sons, New Jersey., **2006**
- [18] Holmberg K., Jhnhson B., Kronberg B., Lindmann B., «Surfactant and Polymers in Aqueous Solution », 2nd ed, John Wiley & sons, England, **2003**
- [19] Unda Carbott de Escobart., Camselier J. P., Cahiers de Formulation, vol 9, 200, 139.
- [20] Ross J., Miles G, D., Astm Standard Method D 1173-53, Philadelphia Pa., 1953, reapproved **1970**.
- [21] Domingo X., Fiquet L, and Meijer H., tension de surf. Det, 29, 1, 16; **1992**
- [22] Piispanen P.S., Persson M., Claesson P., Norint., J.surf. Det., Vol 7, N.2, 161; **2004**
- [23] Lunkenhermer K. J. surf. Det., Vol 6, N1, 69; **2003**
- [24] Schick M.J. and Beyer E.A., J. AM, oil Chem, soc, Vol 4, 66; **1963**
- [25]Tsuji K., «Surface Activity, Principles, Pheneomena and Applications», academic press, London, **1998**
- [26] Broze .G, «Handbook of Detergents», 1st ed. By Marcel Dekker, New York, **1998**
- [27] BIRDI K. S, «Handbook of surface and colloid chemistry » 1st ed. by C.R.C press, New York, **1997**.
- [28] Vaution C., Labo.Pharma.Probl.Techn., 31, 333, 531-544; **1983**
- [29] Lunkenhermer K. J. of Surfactants and Detergents, Vol 6, N1, 69-74; **2003**
- [30] Lunkenhermer K., Polym. Int, 52, 536-541; **2003**
- [31] Zoller R. U, «Handbook of Detergents» part A: properties, ed. Marcel Dekker, New York, **1999**.
- [32] Peter S. Piis Panen, J of Surfactants and Detergents, 7, 2, 161-167, **2004**
- [33] Shaw. D.J. «Colloid and Surface Chemistry», 4th ed. By Butterwork and Heineman, **1992**
- [34] Azira H. thèse de doctorat d'état, **2007**
- [35] Raoul Z, Journal of Colloid and Interface Science 252, 259-261, **2002**

Le but de ce travail est de synthétiser et aussi d'étudier les propriétés de surface de nouvelles molécules tensioactives hydrogénées et perfluorées du type chlorhydrate à base d'isourées. Dans un premier temps, nous avons synthétisé une série de O- alkyl- N, N'- dialkylisourées et une série de O- perfluoro- N, N'- dialkylisourées avec de bons rendements. Des conditions opératoires optimales ont été mises au point.

La structure de chaque molécule a été confirmée par les méthodes spectroscopiques usuelles utilisées en chimie organique.

Notre équipe a étudié la réactivité de l'azote de l'isourée par certains agents d'alkylation tel que le diméthylsulfate, le méthylbromo-acétate et chloro- éthyl- acétate. La spectroscopie de masse et la résonance magnétique nucléaire du proton confirment la présence des produits escomptés; cependant ils ne sont pas purs.

Cette étude a été tentée dans le but de mettre au point une méthode de synthèse des composés tensioactifs du type cationique. Cette méthode directe présente l'avantage de ne pas donner de produits secondaires.

Dans le but de synthétiser des tensioactifs à base d'isourées perfluorées, des tentatives de N-alkylation par des agents d'alkylation tels que le diméthylsulfate, l'iodure de méthyle et la propane sultone, ont été faites. On n'observe aucune réaction. Ces tentatives nous ont permis de déduire que les isourées fluorées sont très stables par rapport à leurs homologues hydrogénés.

Avec l'acide acrylique, comme agent d'alkylation, le produit obtenu est l'acrylate de l'isourée perfluorées. La présence de la mousse prouve que ces produits présentent des propriétés tensioactives.

Dans ce chapitre, nous avons montré que les chlorhydrates des isourées hydrogénés et perfluorés synthétisés, abaissent efficacement la tension superficielle de l'eau, et forme des micelles comme cela est attesté par la présence de la concentration micellaire critique. Pour les chlorhydrates des isourées hydrogénées, la tension superficielle est de l'ordre de 30 dynes /cm et celle des produits perfluorés est voisine de 20 dynes/cm. Concernant la concentration micellaire critique, pour les hydrogénées, elle est de l'ordre de $0.1 \cdot 10^{-3}$ moles /l et celle des composés fluorés est de $30 \cdot 10^{-3}$ moles /l. Nous remarquons que les tensioactifs perfluorés présentent une meilleure activité de surface.

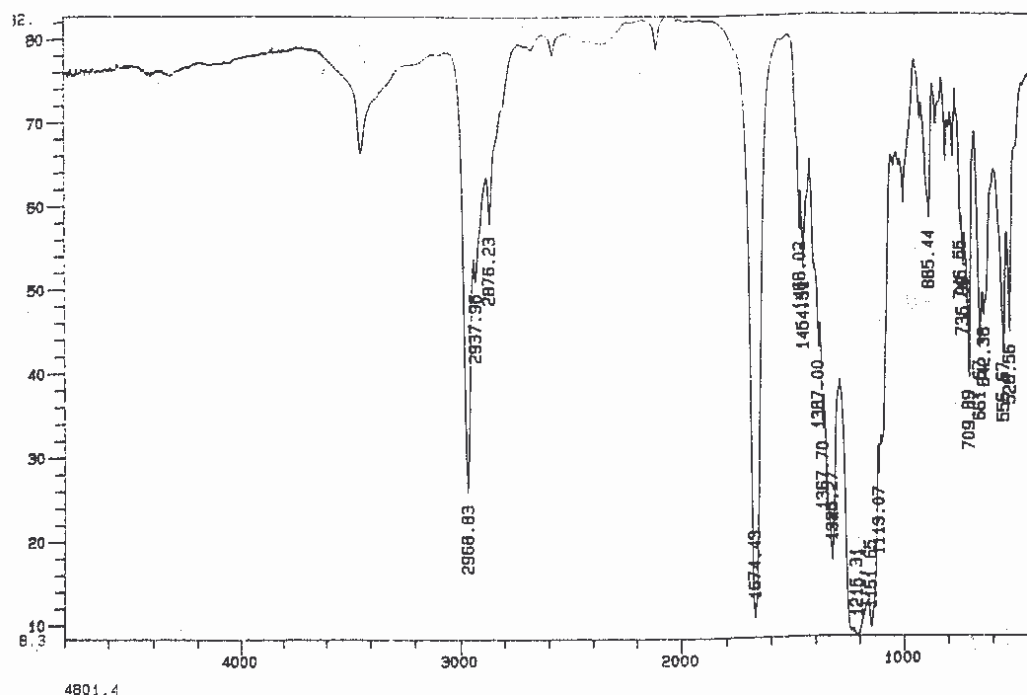
On constate que les valeurs des concentrations micellaires critiques obtenues avec le tensiomètre concordent avec celles trouvées par conductimétrie

D'après l'étude expérimentale, le chlorhydrate de la O- dodécyl- N, N'- diisopropylisourée présente le meilleur pouvoir moussant pour les tensioactifs hydrogénés.

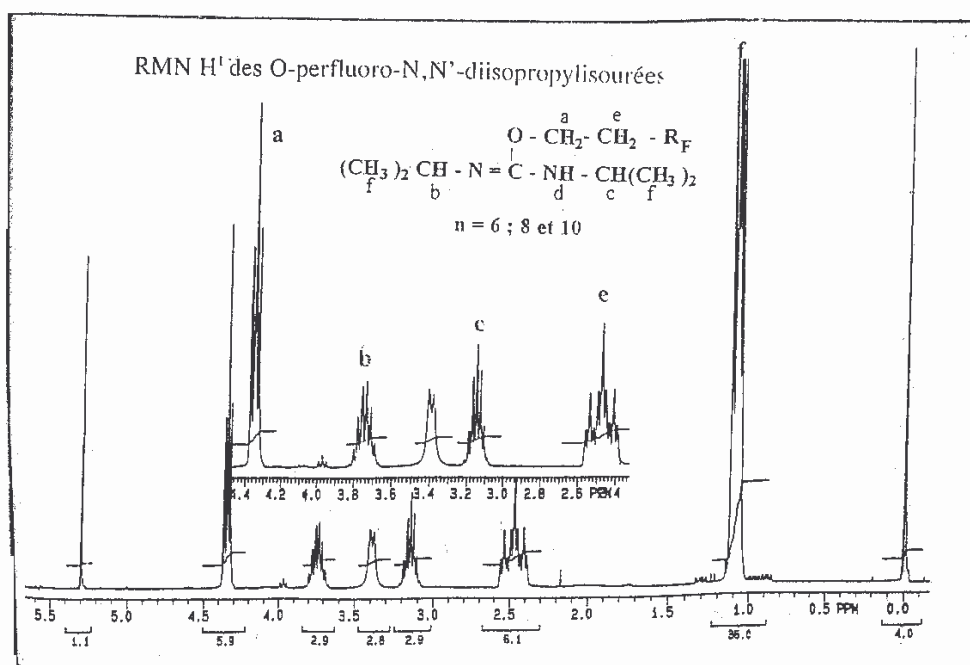
Notre étude montre que le chlorhydrate de la O- perfluorée- N, N'- dialkylisopropylisourée présente le meilleur pouvoir moussant que son homologue hydrogéné.

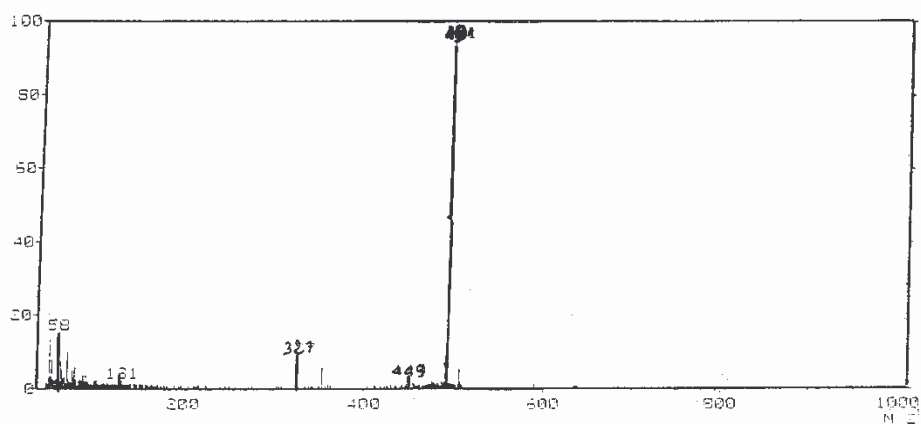
De même nous avons effectué une étude comparative sur la stabilité, il en ressort que le chlorhydrate de la O-perfluorée- N, N'-dialkylisopropylisourée possèdent le meilleur pouvoir moussant, produisant ainsi une mousse stable.

Nous concluons ce travail par la détermination du point de KRAFT pour le meilleur tensioactif hydrogéné (O- dodécyl- N, N'- diisopropylisourée). La valeur trouvée

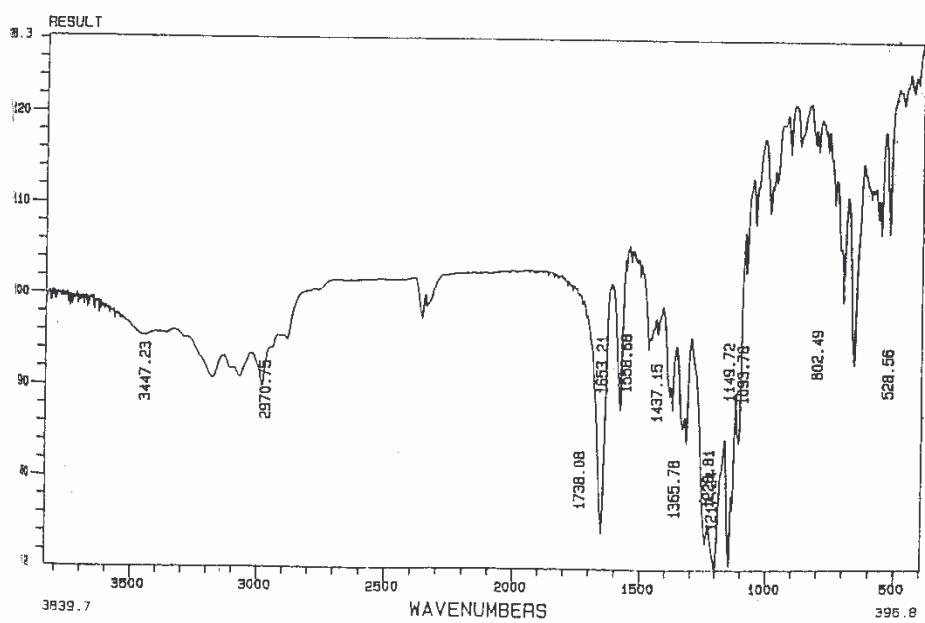


Spectre infrarouge des O-perfluoro-N,N'-diisopropylisourées

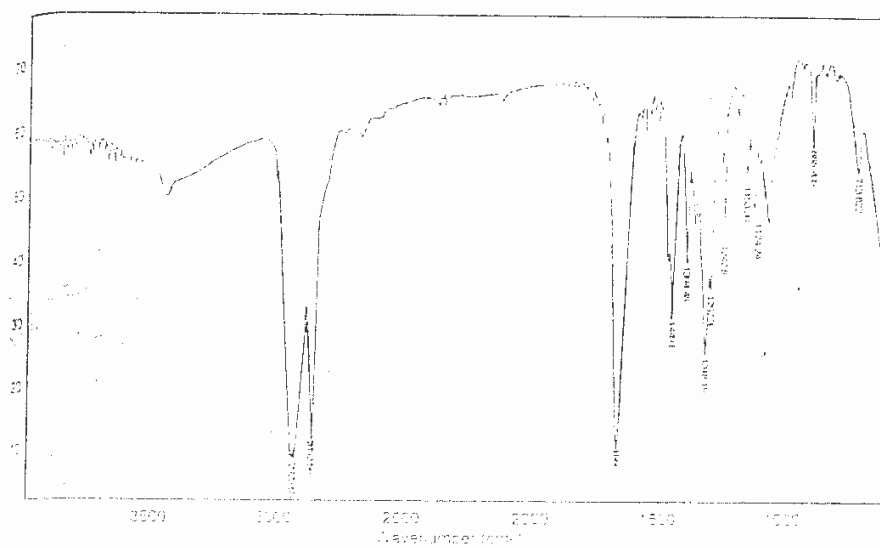




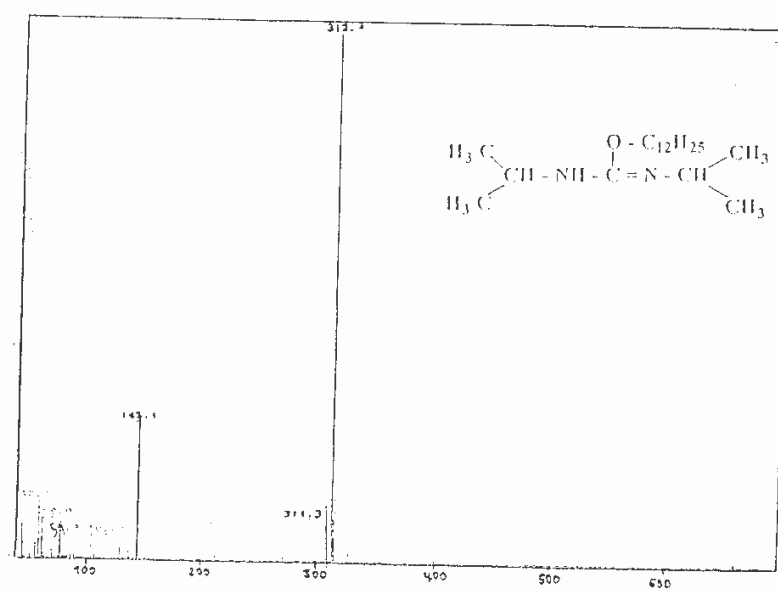
Spectre de masse des chlorures des O-perfluoro-N,N'-diisopropylisourées



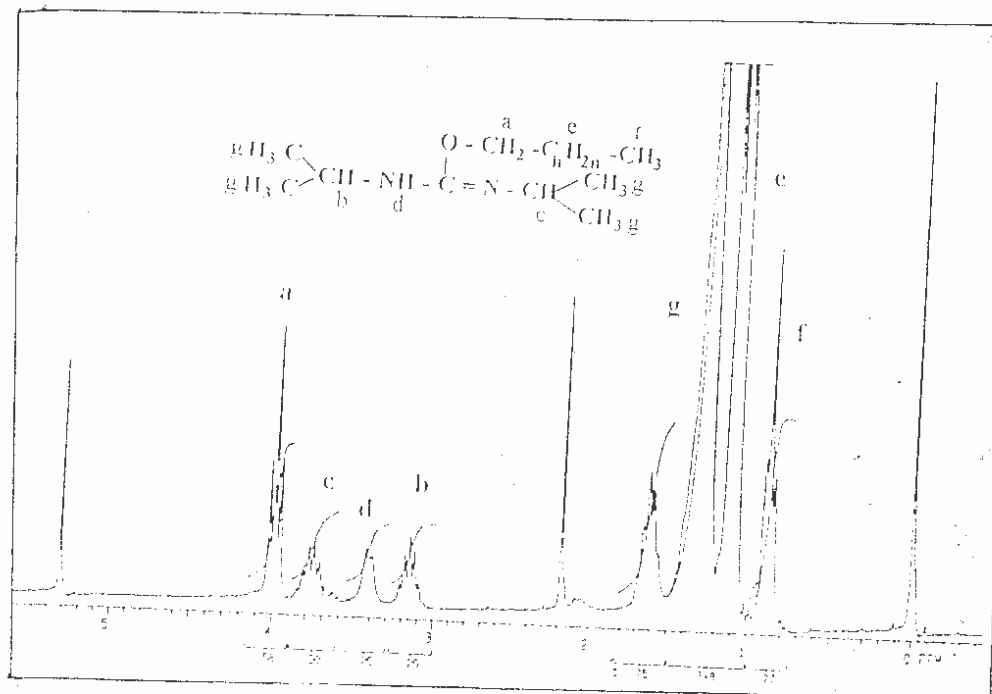
Spectre infrarouge des chlorures des O-perfluoro-N,N'-diisopropylisourées



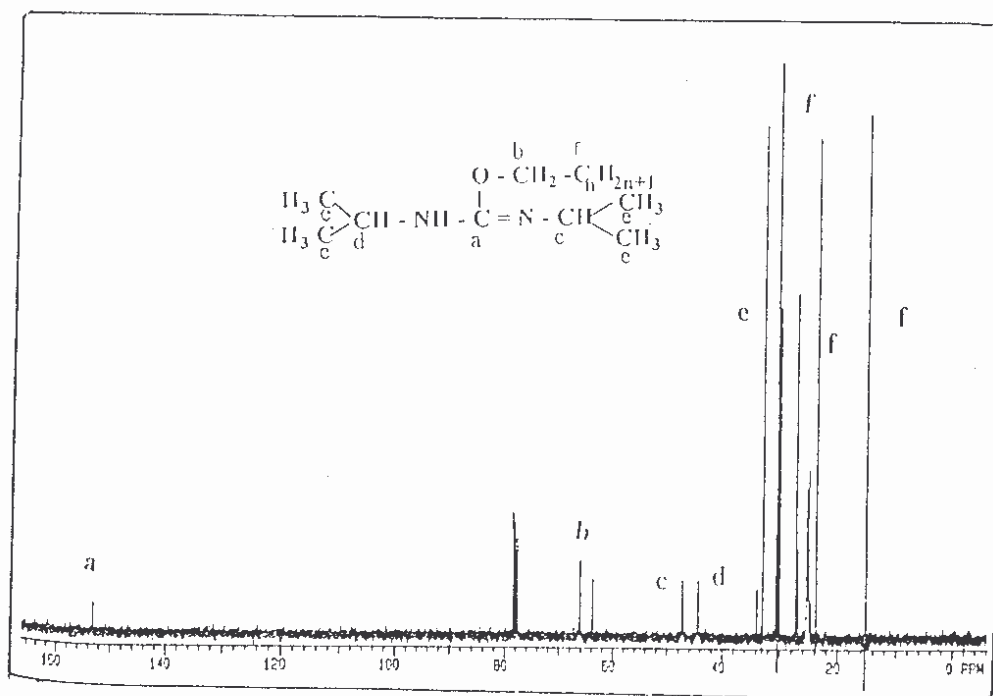
Spectre infrarouge des O-alkyl-N,N'-diisopropylisourées



Spectre de masse des O-alkyl-N,N'-diisopropylisourées



RMN ^1H des O-alkyl-N,N'-diisopropylisourées



RMN ^{13}C des O-alkyl-N,N'-diisopropylisourées

I APPAREILLAGES :

- Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur un appareil PERKIN-ELMER 681 à réseau calibré sur la bande d'absorption à 1601 cm^{-1} du polystyrène ou sur un appareil à transformé de FOURIER BIO-RAD-WIN-IR-FTS-135. Les absorptions sont données en cm^{-1} .
- Les spectres de masse sont enregistrés sur un spectromètre FINNIGAN MAT-TSQ 700 par FAB (Fast Atom Bombardement) ou le bombardement de l'échantillon déposé sur une matrice d'alcool méthanitrobenzylique est réalisé par un faisceau de xénon. Ces spectre ont été enregistrés au laboratoire de spectroscopie de masse à l'université Catholique de Louvain; Belgique.
- Les spectres de résonance Magnétiques Nucléaire du proton ont été réalisés sur des spectromètres VARIAN GEMIN-200 (200 MHz), VARIAN VXR-200 (200 MHz) ou GEMINI-300 (300MHz). Les déplacements chimiques sont donnés en ppm sur une échelle en δ par rapport au TMS comme référence interne.
- Pour les descriptions des spectres, nous avons utilisé les abréviations suivantes : s ; singulet, d ; doublet, t ; triplet, q ; quadruplet, m ; multiplet, dd ; doublet doublé.
- Les spectres de résonance Magnétiques Nucléaire du carbone 13 ont été enregistrés sur des spectromètres VARIAN GEMIN-200 (50 MHz), VARIAN VXR-200 (75 MHz) ou GEMINI-300 (125 MHz). Les déplacements chimiques sont donnés en ppm sur une échelle en δ .
- Les analyses élémentaires ont été effectuées à l'Ecole Supérieure de Chimie de Montpellier, en France.
- Les points de fusion ont été déterminés à l'aide d'un appareil à capillaire type « Buchi » Mode in « Switzerland », nach Dr. Tottoli, pat 320388.

II TECHNIQUES

- Les alcools sont de qualité P.A. (pour analyse)
- Les solvants de recristallisation sont aussi de qualité P.A.
- Les solvants sont de qualité technique et distillés avant l'emploi.