

SYNTHÈSE D'UNE NOUVELLE SÉRIE DE F-ALKYL α -BROMOESTERS OLIGOÉTHOXYLÉS MONOALKYLÉS

B. Jedidi Yaïch, K. Debbabi, A. Baklouti*

Laboratoire de Chimie Structurale Organique, Faculté des Sciences de Tunis,
1060 Campus Universitaire, Tunis, Tunisie

(Reçu le 3 Février 2006, accepté le 15 Juillet 2006)

ABSTRACT: A new series of F-alkyl β -bromoesters oligoethoxylated monoalkylated have been prepared by action of alcohols oligoethoxylated on perfluoroalkyl β - bromoacids.

Keywords: F-alkyl, oligoethoxylated, surfactants.

RESUME: Une nouvelle série de F- alkyl α -bromoesters oligoéthoxylés monoalkylés a été préparée par action des alcools oligoéthoxylés sur les α -Bromoacides F-alkylés.

Mots clés: F-alkyl, oligoéthoxylés, tensioactifs.

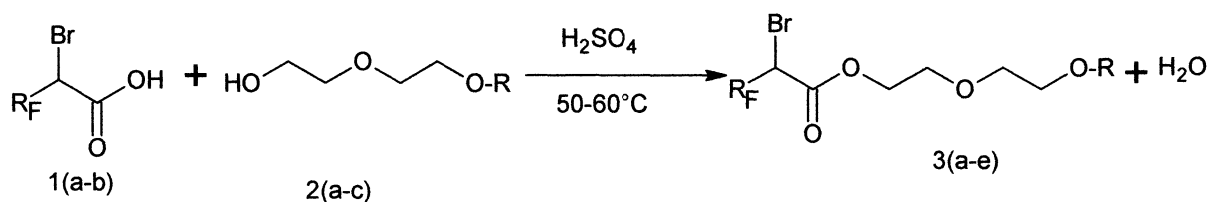
INTRODUCTION

Les tensioactifs oligoéthoxylés ont fait l'objet de plusieurs travaux [1,2] à cause des nombreuses applications qu'ils peuvent avoir. En effet, ils sont largement utilisés dans plusieurs domaines en tant que solubilisants, émulsifiants, mouillants, anti-mouillants, moussants, anti-moussants, dispersants et détergents [3,4]. De plus l'introduction d'atomes de fluor et plus particulièrement d'une chaîne perfluorée est à l'origine des propriétés remarquables et très souvent inégalées des tensioactifs fluorés comparativement à leurs homologues hydrocarbonés et silylés : une grande stabilité chimique et thermique, une faible tension de vapeur, des points d'ébullition bas, une densité élevée, mais surtout de faibles tensions de surface à des concentrations extrêmement faibles dans le cas des tensioactifs [5-8].

On se propose dans ce travail d'étudier la réactivité des F-alkyl α -bromoacides dont nous avons rapporté la synthèse dans des travaux antérieurs [9, 10] vis-à-vis des alcools oligoéthoxylés monoalkylés.

RESULTATS ET DISCUSSION

L'action des alcools oligoéthoxylés monoalkylés **2(a-c)** en milieu acide sur les α -bromoacides F-alkylés **1(a, b)** à reflux conduit à la formation des esters perfluorés α - bromés oligoéthoxylés monoalkylés correspondants selon le schéma réactionnel suivant :



R_F : C_6F_{13} (1a, 3a, 3c, 3e) ; C_8F_{17} (1b, 3b, 3d)

R : CH_3 (2a, 3a, 3b) ; C_2H_5 (2b, 3c, 3d) ; C_4H_9 (2c, 3e)

* correspondant



La réaction de formation des esters perfluorés α -bromés oligoéthoxylés monoalkylés **3(a-e)** est suivie par chromatographie sur couche mince (CCM) avec comme éluant le mélange éther-tétrachlorométhane (70-30). Les rendements ainsi que les temps de réaction des esters synthétisés sont rassemblés dans le tableau 1.

Tableau 1: Rendements et temps de réactions des esters oligoéthoxylés **3(a-e)**.

composés	$R_F - R$	Rendements (%)	Durées (h)
3a	$C_6F_{13} - CH_3$	85	36
3b	$C_8F_{17} - CH_3$	80	36
3c	$C_6F_{13} - C_2H_5$	77	48
3d	$C_8F_{17} - C_2H_5$	75	48
3e	$C_6F_{13} - C_4H_9$	70	60

D'après les résultats du tableau 1, nous remarquons que la durée de la réaction d'estérification varie selon la longueur du groupement alkyle de l'alcool oligoéthoxylé **3(a-e)**. En effet, une augmentation du nombre de carbone de la chaîne alkyle, engendre une augmentation de la durée de la réaction de l'acide α -bromé avec les diéthylènes glycols monoalkylés.

Les premiers résultats relatifs aux propriétés de surface des produits synthétisés sont obtenus à partir des mesures des tensions de surface (γ_s).

L'un des problèmes majeurs rencontré avec les tensioactifs non ioniques que nous avons synthétisés, est leur faible solubilité dans l'eau. Pour résoudre ce problème, nous avons effectué les mesures dans un mélange eau-éthanol. Ainsi, nous nous sommes intéressés, dans un premier temps à déterminer les propriétés de surface des tensioactifs non ioniques oligoéthoxylés dans un mélange composé de 50% eau et 50% éthanol.

La tension de surface de ces solutions aqueuses de tensioactifs est mesurée à 20°C avec un tensiomètre LAUDA TD₁ en utilisant la méthode de wilhelmy. Le tensiomètre est calibré avant son utilisation. La lame utilisée est en platine et doit être brûlée avant chaque mesure.

Les solutions de tensioactifs sont fraîchement préparées dans un mélange d'eau distillée et d'éthanol absolu. La solution mère est obtenue en dissolvant la quantité nécessaire de tensioactif dans ce mélange. La dilution de la solution mère permet de préparer des solutions à différentes concentrations en tensioactifs. Pour chaque concentration on effectue trois fois la mesure puis on note la valeur de la tension de surface avec une erreur de l'ordre de 0,1 mN/m. Ceci nous a permis d'accéder aux concentrations micellaires critiques (CMC), tensions de surfaces correspondantes, les excès de surface et les aires par molécule de tensioactif à l'interface en utilisant l'équation de Gibbs simplifiée [5]: $d\gamma_s = -2,303 RT\Gamma d \log C$

Ces paramètres sont détaillés dans le tableau 2

Tableau 2: Propriétés de surfaces des tensioactifs synthétisés.

Composés	γ_{CMC} (mN.m ⁻¹)	CMC (mol.L ⁻¹)	$10^6\Gamma$ (mol/m ²)	A (10 ⁻²⁰ m ² /molécule)
3a	23,1	$1,27.10^{-3}$	1,35	123
3b	21,71	1.10^{-3}	1,24	133,6
3c	22,89	$1,25.10^{-3}$	1,32	125
3d	21,5	$9,7.10^{-4}$	1,23	134,9
3e	22,05	$1,08.10^{-3}$	1,26	131,8

Ces résultats sont en accord avec ceux généralement obtenus avec les tensioactifs perfluorés [6,11].

Nous avons décrit dans ce travail la synthèse de nouveaux tensioactifs non ioniques hautement fluorés oligoéthoxylés monoalkylés. Ces composés qui possèdent un groupement éthoxylé comme tête polaire et une chaîne perfluorée avec une chaîne hydrocarbonée comme partie apolaire sont obtenus avec des bons rendements par action des alcools oligoéthoxylés sur les α -bromoacides perfluorés.

PARTIE EXPERIMENTALE

1- Appareils utilisés :

Les spectres IR ont été enregistrés sur appareil perkin-Elmer ET-PARAGON 1000 PC. Les spectres RMN ont été réalisés sur un appareil brucker AC 300, à 300 MHz pour ^1H , 282 MHz pour ^{19}F et 75 MHz pour ^{13}C .

Les mesures de tensions de surface ont été réalisées en utilisant un tensiomètre LAUDA TD1.

2- Synthèse des esters perfluorés oligoéthoxylés monoalkylés :

On place dans un ballon 0,557g d'acides (10^{-3} mol) et 0,12 g d'alcool **2a** (10^{-3} mol) quelques gouttes d'acide sulfurique servant comme catalyseur on agite le mélange à une température comprise entre 50 °C et 60 °C durant 36 h.

Les *F*-alkyl α -bromoesters oligoéthoxylés monoalkylés obtenus sont purifiés par chromatographie sur colonne de gel de silice avec comme éluant : éther- tétrachlorométhane (70-30).

• 2-perfluorohexyl-2-bromoacétate de 2-méthoxyéthoxyéthyle (3a)

Rdt = 85 %. IR [CHCl_3 ν (cm^{-1}): 1754 (C=O); 1100-1200 (CF); 1242 (CH₂-O). RMN du ^1H [CDCl_3 , δH (ppm/TMS)]: 3,3 (s, 3H, CH₃); 3,6 (m, 6H, 3xCH₂O); 4,3 (t, 2H, CH₂OCO); 4,65 (q, 1H, CHBr-C₆F₁₃). RMN du ^{19}F [CDCl_3 , δF (ppm/ CCl_3F): 81,15 (3F, CF₃, $^3\text{J}_{\text{FF}}= 10,4$ Hz); 52,69 (AB, 2F, CF₂(α); $^2\text{J}_{\text{FF}}= 276,8\text{Hz}$); 46,9 (AB, 2F, CF₂(β); $^2\text{J}_{\text{FF}}= 291,1$ Hz); 42,24 (m, 2F, CF₂); 39,73 (m, 2F, CF₂); 35,8 [m, 2F, CF₂(ω)]. RMN du ^{13}C [CDCl_3 , δC (ppm/TMS)]: 39,43 (t, CHBr, $^2\text{J}_{\text{CF}}= 24,6$ Hz); 58,98 (s, CH₃-O); 66,2 (CH₂-O); 68,46 (CH₂-O); 70,44 (s, CH₂-O); 71,81 (s, CH₂-O); 120 -105 (m, C₆F₁₃); 165,28 (C=O).

• 2-perfluorooctyl-2-bromoacétate de 2-méthoxyéthoxyéthyle (3b)

Rdt = 80 %. IR [CHCl_3 ν (cm^{-1}): 1755 (C=O); 1100 -1180 (CF); 1242 (CH₂-O). RMN du ^1H [CDCl_3 , δH (ppm/TMS)]: 3,3 (s, 3H, CH₃); 3,6 (m, 6H, 3xCH₂O); 4,3 (t, 2H, CH₂OCO); 4,65 (q, 1H, CHBr-C₈F₁₇). RMN du ^{19}F [CDCl_3 , δF (ppm/ CCl_3F): 80,93 (3F, CF₃, $^3\text{J}_{\text{FF}}= 10,6\text{Hz}$); 52,73 (AB, 2F, CF₂(α); $^2\text{J}_{\text{FF}}= 275,1\text{Hz}$); 47,40 [AB, 2F, CF₂(β); $^2\text{J}_{\text{FF}}= 298,4\text{Hz}$); 39,50 (6F, 3xCF₂); 39,06 (m, 2F, CF₂); 35,61 [m, 2F, CF₂(ω)]. RMN du ^{13}C [CDCl_3 , δC (ppm/TMS)]: 39,43 (t, CHBr, $^2\text{J}_{\text{CF}}= 24,6$ Hz); 60 (s, CH₃-O); 68,50 (CH₂-O); 70,54 (s, CH₂-O); 72 (s, CH₂-O); 120 -105 (m, C₈F₁₇); 165,30 (C=O).

• 2-perfluorohexyl-2-bromoacétate de 2-éthoxyéthoxyéthyle (3c)

Rdt = 77 %. IR [CHCl_3 ν (cm^{-1}): 1754 (C=O); 1100 -1180 (CF); 1243 (CH₂-O). RMN du ^1H [CDCl_3 , δH (ppm/TMS)]: 1,1 (t, 3H, CH₃); 3,5 (m, 6H, 3xCH₂O); 3,65 (m, 2H, CH₂); 4,3 (t, 2H, CH₂OCO); 4,60 (q, 1H, CHBr-C₆F₁₃). RMN du ^{19}F [CDCl_3 , δF (ppm/ CCl_3F): 81,15 (3F, CF₃, $^3\text{J}_{\text{FF}}= 10,4$ Hz); 52,69 (AB, 2F, CF₂(α); $^2\text{J}_{\text{FF}}= 276,8$ Hz); 46,9 (AB, 2F, CF₂(β); $^2\text{J}_{\text{FF}}= 291,1$ Hz); 42,24 (m, 2F, CF₂); 39,73 (m, 2F, CF₂); 35,8 [m, 2F, CF₂(ω)]. RMN du ^{13}C [CDCl_3 , δC (ppm/TMS)]: 39,43 (t, CHBr, $^2\text{J}_{\text{CF}}= 24,6$ Hz); 66,37 (s, CH₂-CH₃); 66,91 (s, CH₂-O); 68,54 (s, CH₂-O); 69,85 (s, CH₂-O); 70,71 (s, CH₂-O); 120 -105 (m, C₆F₁₃); 165,28 (C=O).



• **2-perfluorooctyl-2-bromoacétate de 2-éthoxyéthoxyéthyle (3d)**

Rdt= 75 %. IR [CHCl_3 v (cm^{-1}): 1754 (C=O); 1100 -1186 (CF); 1242 ($\text{CH}_2\text{-O}$). RMN du ^1H [CDCl_3 , $\delta\text{H}(\text{ppm}/\text{TMS})$]: 1,1 (t, 3H, CH_3); 3,5 (m, 6H, $3\times\text{CH}_2\text{O}$); 3,65 (m, 2H, CH_2); 4,3 (t, 2H, CH_2OCO); 4,65 (q, 1H, $\text{CH-C}_8\text{F}_{17}$). RMN du ^{19}F [CDCl_3 , $\delta\text{F}(\text{ppm}/\text{CCl}_3\text{F})$]: 80,93 (3F, CF_3 , $^3\text{J}_{\text{FF}}=10,6\text{Hz}$); 52,73 (AB, 2F, $\text{CF}_2(\alpha)$; $^2\text{J}_{\text{FF}}=275,1\text{ Hz}$); 47,40 (AB, 2F, $\text{CF}_2(\beta)$; $^2\text{J}_{\text{FF}}=298,4\text{ Hz}$); 39,50 (6F, $3\times\text{CF}_2$); 39,06 (m, 2F, CF_2); 35,61 [m, 2F, $\text{CF}_2(\omega)$]; RMN du ^{13}C [CDCl_3 , $\delta\text{C}(\text{ppm}/\text{TMS})$]: 39,45 (t, CHBr , $^2\text{J}_{\text{CF}}=24,64\text{ Hz}$); 66,4 (s, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 66,98 (s, $\text{CH}_2\text{-O}$); 68,64 (s, $\text{CH}_2\text{-O}$); 69,89 (s, $\text{CH}_2\text{-O}$); 70,77 (s, $\text{CH}_2\text{-O}$); 105 -120 (m, C_6F_{13}); 166 (C=O).

• **2-perfluorohexyl-2-bromoacétate de 2-buthoxyéthoxyéthyle (3e)**

Rdt = 70 %. IR [CHCl_3 v (cm^{-1}): 1755 (C=O); 1100 -1280 (CF). RMN du ^1H [CDCl_3 , $\delta\text{H}(\text{ppm}/\text{TMS})$]: 0,85 (t, 3H, CH_3); 1,5 (m, 4H, $2\times\text{CH}_2$); 3,5 -3,7 (m, 6H, $3\times\text{CH}_2$); 4,21 (2H, $\text{CH}_2\text{-O}$); 4,38 (2H, CH_2OCO); 4,7 (q, 1H, $\text{CH-C}_6\text{F}_{13}$). RMN du ^{19}F [CDCl_3 , $\delta\text{F}(\text{ppm}/\text{CCl}_3\text{F})$]: 81,15 (3F, CF_3 , $^3\text{J}_{\text{FF}}=10,4\text{ Hz}$); 52,69 (AB, 2F, $\text{CF}_2(\alpha)$; $^2\text{J}_{\text{FF}}=276,8\text{ Hz}$); 46,9 (AB, 2F, $\text{CF}_2(\beta)$; $^2\text{J}_{\text{FF}}=291,1\text{ Hz}$); 42,24 (m, 2F, CF_2); 39,73 (m, 2F, CF_2); 35,8 [m, 2F, $\text{CF}_2(\omega)$]. RMN du ^{13}C [CDCl_3 , $\delta\text{C}(\text{ppm}/\text{TMS})$]: 19,07 (s, $\text{CH}_2\text{-O}$); 19,16 (s, $\text{CH}_2\text{-O}$); 31,55 (s, $\text{CH}_2\text{-O}$); 39,35 (t, CHBr , $^2\text{J}_{\text{CF}}=24,6\text{ Hz}$); 63,87 (s, $\text{CH}_2\text{-O}$); 66,26 (s, $\text{CH}_2\text{-O}$); 66,31 (s, $\text{CH}_2\text{-O}$); 67,2 (s, $\text{CH}_2\text{-O}$); 67,71 (s, $\text{CH}_2\text{-OCO}$); 109 -118 (m, C_6F_{13}); 162,88 (C=O).

BIBLIOGRAPHIE

1. K. Debbabi, F. Guittard, S. G ribaldi, *Prog. Colloid. Polymer. Sci.*, **2004**, 126,79.
2. K. Debbabi, M. Beji, A. Baklouti, F. Guittard, S. G ribaldi, *Phosphor. Sulfur. Silicon.*, **2002**, 177, 933.
3. M. E. Cates, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **1993**, 344, 339.
4. M. J. Schich, « Nonionic Surfactants » Surfactant. Sci. Series 1, Marcel Dekker ed, New York **1966**.
5. E. Kissa, « Fluorinated Surfactants: Synthesis, properties, Applications » Surfactant. Sci. Series 50, Marcel Dekker ed, New York **1994**.
6. E. Kissa, « Fluorinated surfactants and repellents », 2nd ed Surfactant. Sci. Series vol 97, Marcel Dekker ed, New York **2001**.
7. J. C. Ravey, A. Gherbi, M. J. Stebe, *Prog. Colloid. Polymer. Sci.*, **1988**, 76, 234.
8. J. C. Ravey, M. J. Stebe, *Colloid. Surf. A.*, **1994**, 84, 11.
9. B. J. Ya ch, A. O. Amanatouallah, M. M. Chaabouni, A. Baklouti, *J. Fluorine. Chem.*, **2002**, 111, 47.
10. A. O. Amanatouallah, M. M. Chaabouni, A. Baklouti, *J. Fluorine. Chem.*, **1997**, 84, 149.
11. N. O Brace, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 27, 4491.