

Received: August 9, 1983; accepted: September 26, 1983

ETUDE RMN DU ^{13}C DE COMPOSES FLUOROALIPHATIQUES ET DE TENSIO-
ACTIFS NON IONIQUES PERFLUOROALKYLES

Guy SERRATRICE, Marie-José STEBE et Jean-Jacques DELPUECH

Laboratoire de Chimie Physique Organique, ERA CNRS 222,
Université de Nancy I, Faculté des Sciences, B.P. 239
54506 Vandoeuvre-les-Nancy Cedex (France)

SUMMARY

Carbon-13 chemical shifts, spin-lattice relaxation times and nuclear Overhauser enhancement factors at 28°C are reported for a series of polyfluoroaliphatic compounds : $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$, $(\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$, and perfluoroalkyl nonionic surfactants $\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OH}$ with $m = 6, 7$ and $n = 3, 4, 5, 6$ and $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ with $n = 3, 4$. The influence of the perfluoroalkyl group on the ^{13}C chemical shifts of the neighbouring hydrogenated carbons is discussed in terms of hyperconjugative type interactions between lone electron pairs on fluorine and the neighbouring C-C or C-O bond. Relaxation data show similar flexibilities of the fluorinated chains in the different molecules investigated. Nonionic surfactants exhibit segmental motions in both the hydrophobic perfluoroalkyl and the hydrophilic polyoxyethylene chains ; these motions appear to be similar to those of the analogous hydrogenated surfactants.

INTRODUCTION

Dans le cadre de nos travaux sur les fluorocarbures [1] et leurs microémulsions aqueuses, utilisées dans la recherche de substituts du sang [2], nous avons examiné les spectres RMN du Carbone-13 d'un certain nombre de composés fluoroaliphatiques (comportant un groupement fonctionnel terminal) et de tensioactifs non ioniques perfluoroalkylés. La littérature est peu abondante sur la RMN ^{13}C de composés

hautement fluorés [3-5] ; il est cependant intéressant d'obtenir des informations sur l'influence que peut avoir un groupement perfluoré sur les paramètres (déplacements chimiques, temps de relaxation longitudinale) du spectre de la partie non fluorée du composé, ainsi que sur la dynamique moléculaire de la molécule dans son ensemble. A la suite de notre étude sur des composés polyfluoroaliphatiques [6], nous présentons dans cet article les déplacements chimiques et les temps de relaxation longitudinale des noyaux ^{13}C de trois composés aliphatiques:

$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (1), $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$ (2), $(\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$ (3) et d'une série de tensioactifs homologues perfluoroalkyl polyoxyéthylène glycol éther de formule générale $\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ avec $m = 6, 7$ et $n = 3, 4, 5, 6$ (abréviation EFmIn) et perfluoroalkyl polyoxyéthylène glycol amide $\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ où $m = 6$ et $n = 3, 4$ (abréviation AFm2nH) dont la synthèse a été récemment mise au point au laboratoire [7,8]. La comparaison est effectuée avec un tensioactif hydrogéné analogue, le n-dodécyl tétraéthylène glycol éther (C_{12}EO_4) et une discussion sur la dynamique moléculaire de ces composés en solution est également entreprise.

PARTIE EXPERIMENTALE

Echantillons

Les composés $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ et $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$ sont des produits Prosynth, Riedel de Haën, C_{12}EO_4 est obtenu de Nikko Chemicals Co., Ltd., Tokyo ; $(\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$ nous a été généreusement fourni par le Professeur Cambon (Université de Nice). Ils ont tous été utilisés sans purification ultérieure. Les tensioactifs fluorés ont été synthétisés au Laboratoire suivant une méthode originale pour les éthers [7] et les amides [8].

La RMN du ^{13}C est effectuée sur les liquides purs pour les trois premiers cités, qui sont d'abord dégazés sous vide avec 4 ou 5 cycles de refroidissement-réchauffement. Pour les mesures de T_1 et du facteur NOE, le tube scellé (diamètre extérieur 5 mm) contenant le liquide dégazé est placé dans un tube RMN coaxial de 10 mm de diamètre et rempli de D_2O servant de substance de verrouillage. Les tensioactifs sont examinés en solution 0,5 M dans CD_3OD en tube de 10 mm, désoxygénée par un barbotage à l'azote.

Spectres Carbone-13

Les spectres Carbone-13 en transformée de Fourier ont été enregistrés d'une part sur un appareil Bruker WP 80 à 20,15 MHz, utilisant un verrouillage au ^2D , un découpleur large bande du proton et équipé d'un accessoire spécial haute puissance (50 W) pour le découplage du Fluor-19, permettant de couvrir toute la gamme des résonances de ce noyau (largeur de raie des singulets ^{13}C : 2-3 Hz), d'autre part sur un appareil Cameca RMN 250 à 62,86 MHz utilisant également un verrouillage au ^2D et un découpleur large bande du proton. (Figure 1).

Les résonances ^{13}C sont mesurées par rapport à C_6D_6 externe et converties sur l'échelle TMS par la formule [9]

$$\delta_{\text{TMS}}(\text{ppm}) = \delta_{\text{C}_6\text{D}_6} + 128,0$$

pour les solvants purs, par rapport au TMS interne pour les tensioactifs en solution dans CD_3OD , ce qui explique l'écart d'environ 0,6-0,7 ppm entre les déplacements chimiques des carbones fluorés de ces deux séries de composés.

La température est maintenue constante et a été mesurée à $28^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ\text{C}$.

L'attribution des raies ^{13}C des composés 1 à 3 et des groupes $\text{R}_\text{F}-\text{CH}_2$ des tensioactifs a été faite de la même façon que précédemment décrit [6]. L'attribution des carbones méthyléniques des chaînes polyoxyéthylène est plus délicate : une meilleure séparation des raies n'est obtenue qu'à haut champ ; l'utilisation du réactif paramagnétique $\text{Eu}(\text{Fod})_3$ dont la perturbation sur les déplacements chimiques décroît depuis l'extrémité hydroxylique jusque vers l'intérieur de la chaîne a permis d'attribuer clairement les trois carbones terminaux ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$) et le carbone situé à l'autre bout de la chaîne ($\text{R}_\text{F}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$). La séparation des raies des carbones internes dépend du nombre de motifs éthylèneoxyde : elles ne sont différenciées que dans le cas du composé EF613. L'attribution est alors faite sur la base des valeurs de T_1 , que l'on suppose diminuer de façon monotone depuis l'extrémité jusque vers l'intérieur de la chaîne oxyéthylénique. Nous confirmons ainsi et complétons les attributions faites par Ribeiro et Dennis [10] sur des alkyl polyoxyéthylène glycol éthers. Dans le cas des tensioactifs à fonction amide, les carbones en α du groupe NH (CO et CH_2) sont faciles à identifier grâce à leurs déplacements chimiques caractéristiques.

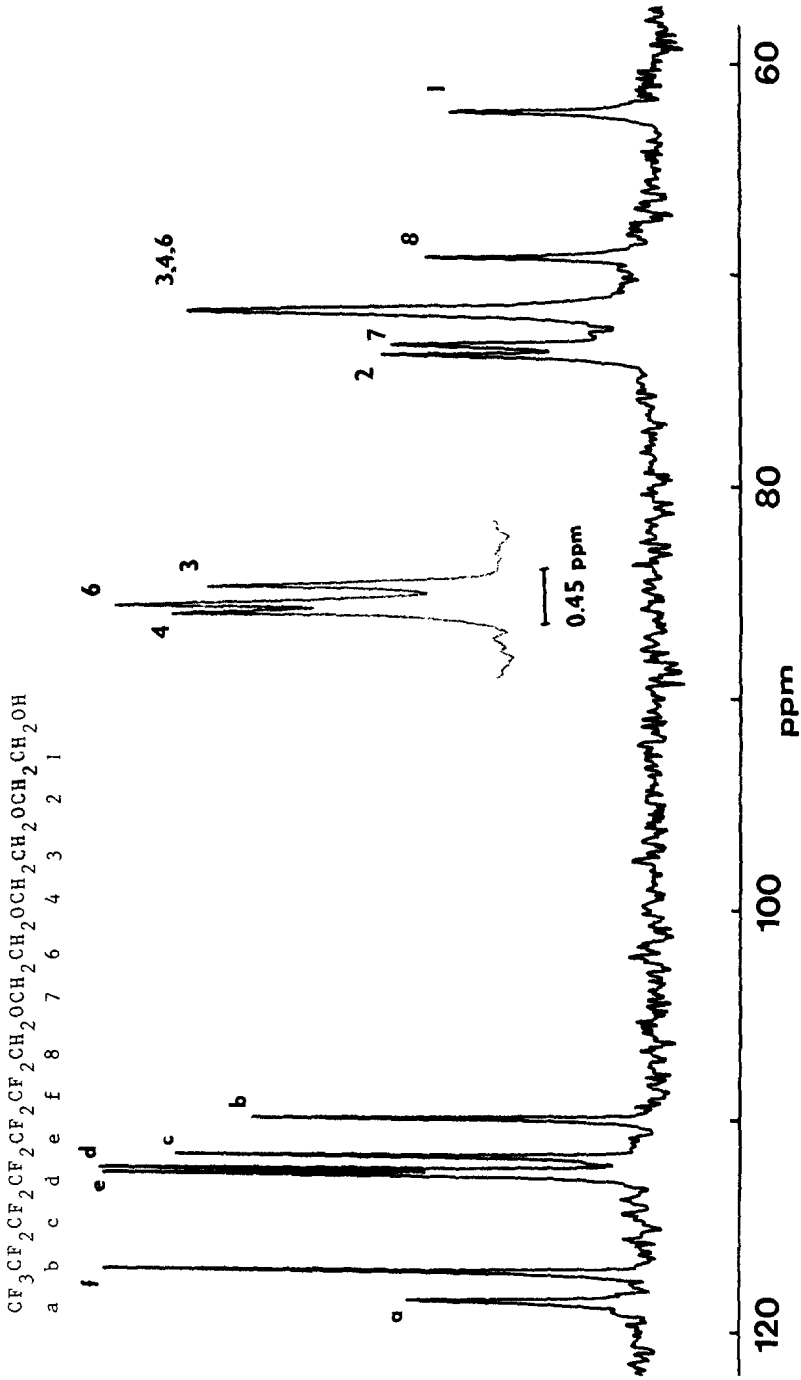


Fig. 1. Spectre RMN du $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}^{19}\text{F}$ à 20,15 MHz (sauf agrandissement à 62,86 MHz) de EF 613 0,5 M dans CD_3OD

Temps de relaxation longitudinale

Les T_1 des noyaux Carbone-13 découplés de ^1H et ^{19}F à 20,15 MHz (62,86 MHz pour les CH_2 des chaînes polyoxyéthylène) sont obtenus en utilisant la méthode rapide d'inversion récupération [11]. Les valeurs de T_1 sont ensuite calculées à partir des intensités des signaux et reproductibles à $\pm 5\%$ au moins. Les facteurs NOE mesurés pour chaque noyau ont été déterminés par la méthode de découplage pulsé. Dans tous les cas, une valeur proche du maximum théorique a été trouvée : $1,98 \pm 0,2$ et $1,87 \pm 0,2$ pour les carbones hydrogénés et fluorés respectivement.

RESULTATS ET DISCUSSION

Déplacements chimiques des carbones

Les déplacements chimiques avec leurs attributions sont présentés dans le tableau 1. Examinons d'abord les valeurs concernant les carbones fluorés: comme nous l'avons déjà remarqué pour d'autres composés fluoroaliphatiques [6], elles manifestent une faible sensibilité au groupement hydrocarboné adjacent, que ce soit une fonction alcool, amide, un groupe époxyde, un atome de soufre ou une chaîne polyoxyéthylène.

Si l'on considère maintenant les carbones hydrogénés des composés 1 à 3, les données confirment l'effet de déblindage faible exercé par le groupe R_F sur le premier carbone qui lui est directement lié et un surprenant effet de blindage sur le carbone suivant (en position β) : -7,3 ppm pour 1 par rapport à l'octanol [12], -3,0 et -2,2 ppm pour 2 par rapport à $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2$ [13]. Werner *et al.* [5] l'ont interprété suivant Eliel *et al.* [14] par une hyperconjugaison entre les paires électroniques libres sur le fluor et les liaisons voisines conduisant à une augmentation de la densité électronique sur le carbone. Par contre si l'on compare les déplacements chimiques des tensioactifs perfluoroalkylés avec un homologue alkylé (C_{12}EO_4) on observe un blindage de 3 ppm environ du carbone en α de la chaîne fluoré (69,1 contre 72,3 ppm). On pourrait cette fois invoquer plutôt une hyperconjugaison entre les paires électroniques sur le fluor et sur l'oxygène pour expliquer l'augmentation de la densité électronique au niveau du carbone considéré. Cet effet semble alors se traduire par un déblindage (73,2 contre 71,1) du carbone situé au-delà de l'atome d'oxygène. D'autre part l'effet à longue distance du groupe R_F est quasiment nul puisque les déplacements chimiques des carbones de la chaîne polyoxyéthylène ne subissent pratiquement aucune variation par rapport à ceux du tensioactif C_{12}EO_4 .

Tableau 1

Déplacements chimiques du ^{13}C en ppm par rapport au TMS à 28°C

	R _F		R	
$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	117,9	109,3	111,1	111,9 111,6 118,8
$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$	117,8	109,2	111,0	111,5 111,7 118,3
$(\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$	118,1	109,3	111,1	111,9 111,7 118,1
				$\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
EF 613 (n=0)	118,6	109,9	111,7	112,4 112,6 117,2
EF 614 (n=1)	118,5	109,8	111,6	112,3 112,5 117,1
EF 615 (n=2)	118,5	109,8	111,6	112,3 112,5 117,1
EF 616 (n=3)	118,5	109,9	111,7	112,4 112,6 117,1
EF 716 (n=3)	118,4	109,8	111,6	112,1 112,4 112,5 117,1
AF 623H ^b (n=0)	118,6	109,9	111,7	112,5 112,5 119,8
AF 624H ^c (n=1)	118,6	109,9	111,7	112,5 112,5 119,8
C12E0 ₄ ^f (n=1)	14,5	23,7	33,1	30,5 30,7 30,6

^a-O- remplacé par -CONH- pour AF 623H et AF 624H $^b\delta_{\text{CO}}=172,8$ ppm $^c\delta_{\text{CO}} = 172,7$ ppm

^d correspond à $-\text{OCH}_2-$ ^e correspond à $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$

^fR_F remplacé par $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2$

Les spectres des tensioactifs à fonction amide présentent des caractéristiques plutôt proches des composés fluoroaliphatiques : déblindage du carbone en α (9 ppm) et blindage du carbone en β (-7,5 ppm) du groupe R_F , si l'on compare à des butyramides [15]. Mais l'effet de R_F est pratiquement inexistant à partir du carbonyle qui présente un déplacement chimique (172,8 ppm) que l'on retrouve pour des amides aliphatiques [15].

Vitesses de relaxation des chaînes carbonées

Les temps de relaxation longitudinale T_1 des noyaux carbone-13 sont rassemblés dans les tableaux 2 (solvants purs) et 3 (tensioactifs). Les mesures du facteur NOE indiquent que dans tous les cas, la relaxation des carbones est due à des interactions dipole-dipole C-H ou C-F; les conditions de rétrécissement dynamique sont vérifiées [16,17] pour la réorientation rotationnelle des vecteurs C-H et C-F. On peut admettre que les molécules étudiées ont un mouvement d'ensemble approximativement isotrope et définir pour chaque noyau ^{13}C un temps de corrélation effectif τ_{eff} , exprimé par la relation [17]

$$\tau_{\text{eff}} = r_{\text{CI}}^6 / N_I K_I T_1^{\text{DD}}$$

où $T_1 = T_1^{\text{DD}}$, N_I est le nombre de noyaux I (I = F ou H) portés par le carbone étudié, K_I une constante égale à $3,19 \times 10^4$ ou $3,60 \times 10^4 \text{ nm}^6 \cdot \text{s}^{-2}$ pour I = F ou H respectivement, r_{CI} distance internucléaire : $r_{\text{C-F}} = 0,134 \text{ nm}$ et $0,136 \text{ nm}$ dans CF_3 [18] et CF_2 [19]; $r_{\text{C-H}} = 0,109 \text{ nm}$. Les valeurs de τ_{eff} calculées sont reportées dans les tableaux 2 (composés 1 à 3) et 4 (tensioactifs).

Considérons d'abord les solvants purs 1 à 3. Les temps de corrélation τ_{eff} sont relativement élevés si on devait les comparer à ceux d'hydrocarbures analogues. En fait, ils traduisent plus les propriétés physiques des composés (viscosité, masse moléculaire) qu'une plus grande rigidité des molécules. En utilisant la théorie du modèle hydrodynamique de Stokes-Einstein modifié par Gierer et Wirtz [20] on peut évaluer le temps de corrélation rotationnel isotrope suivant

$$\tau_0^{\text{th}} = \frac{\eta V_m f_r}{kT}$$

où η est la viscosité (en poise), f_r un facteur de microviscosité égal à $1/6,125$ pour les liquides purs, V_m le volume moléculaire que nous avons évalué à partir des incréments atomiques de Edward [21] et Bondi [22]. Les valeurs théoriques ainsi trouvées

sont reportées dans le tableau 2. Les temps de corrélation expérimentaux τ_{eff} résultent en fait d'une combinaison du mouvement d'ensemble de la molécule autour de son centre de gravité (de temps de corrélation τ_0) et de mouvements de rotation interne, sommairement décrits par un temps de corrélation unique τ_i , de sorte que [23,24]

$$\tau_{\text{eff}}^{-1} = \tau_0^{-1} + \tau_i^{-1}$$

La valeur τ_0 est donc celle qui doit être comparée à τ_0^{th} . Dans ces hypothèses, le temps de corrélation cherché τ_0 est égal à la valeur expérimentale τ_{eff} pour les carbones proches du centre de gravité moléculaire, correspondant en général à la valeur de τ_{eff} la plus élevée le long de la chaîne carbonée. L'accord entre τ_0 et τ_0^{th} est satisfaisant. La variation des τ_{eff} pour les différents carbones de la chaîne fluorée rend compte de l'existence des mouvements segmentaires locaux superposés au mouvement d'ensemble. Elle traduit une certaine flexibilité des chaînes carbonées fluorées que nous avons déjà mise en évidence sur d'autres composés aliphatiques fluorés [6]. Cette flexibilité est assez semblable d'un composé à l'autre puisque le rapport des valeurs extrêmes des τ_{eff} des CF_2 est de 1,5 pour 1, 1,4 pour 2 et 1,5 pour 3 et ne semble pas être influencée par la nature du groupe substitué sur R_F .

Il est également intéressant de connaître la rotation interne du groupe CF_3 . S'agissant de terminaison aliphatique, on peut évaluer la vitesse de rotation du CF_3 par [25]

$$\tau_{\text{CF}_3}^{-1} = \tau_{\text{eff}}^{-1}(\text{C-1}) - \tau_{\text{eff}}^{-1}(\text{C-2})$$

et déduire la barrière de rotation V_r en utilisant l'équation classique [26]

$$\tau_{\text{CF}_3}^{-1} = \left(\frac{kT}{I_{\text{CF}_3}} \right)^{1/2} \exp\left(\frac{-V_r}{RT} \right)$$

où I_{CF_3} est le moment d'inertie du groupe trifluorométhyl égal à $151 \times 10^{-47} \text{ Kg.m}^2$. Les valeurs obtenues, reportées dans le tableau 2, sont du même ordre de grandeur que les barrières de rotation de groupes CH_3 dans des composés aliphatiques. Elles montrent bien que les mouvements internes dans les chaînes fluorées peuvent être aussi rapides que dans les chaînes hydrocarbonées, même si le mouvement d'ensemble de la molécule est plus lent, dû essentiellement à des facteurs inertiels.

Tableau 2

Temps de relaxation T_1 (en s.) de corrélation τ_{eff} (en ps.), de corrélation isotrope calculée $\tau_{\text{o}}^{\text{th}}$ (en ps.), barrières de potentiel à la rotation de $\text{CF}_3 \text{V}_r^{\text{CF}_3}$ (en kJ. mole⁻¹) et viscosités η (en cp.) des solvants purs dégazés à 28°C.

N° du carbone	$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$		$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$		$(\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$	
	T_1	τ_{eff}	T_1	τ_{eff}	T_1	τ_{eff}
1 ^a	1,86	32,5	3,44	17,6	1,57	38,5
2	1,67	59,3	4,19	23,7	1,36	72,9
3	1,37	72,4	3,17	31,3	1,09	91,0
4	1,25	79,3	3,00	33,3	0,97	102,2
5	1,15	86,2	3,08	32,2	0,93	106,6
6	1,12	88,5	3,24	30,6	0,90	110,2
7	0,44	52,9	1,14	20,4	0,23	101,3
8	0,39	59,7	2,26	20,6	0,23	101,3
9			1,18	19,7		
η		14,3		3,9		6,5
$\tau_{\text{o}}^{\text{th}}$		118		31,9		105
$\text{V}_r^{\text{CF}_3}$		12,0		11,8		12,3

^a les carbones sont numérotés à partir du CF_3 .

En ce qui concerne les solutions de tensioactifs dans CD_3OD , il a été montré que les molécules dissoutes y existent à l'état de monomères plutôt qu'agrégées en micelles [27], les temps de relaxation mesurés concernent donc les molécules isolées. L'examen des temps de corrélation appelle un certain nombre de remarques :

- les valeurs augmentent régulièrement d'une molécule à l'autre lorsque la chaîne oxyéthylénique s'allonge, aussi bien pour la partie hydrophobe (R_f) que la partie hydrophile (EO_n) du tensioactif, mais relativement peu aux deux extrémités de la molécule (CF_3 et CH_2OH). Ceci traduit bien le ralentissement du mouvement d'ensemble (caractérisé par τ_{o}) de molécules dont le poids moléculaire s'accroît. On peut également observer que la présence des groupements amides diminue sensiblement la mobilité de la molécule et plus particulièrement pour les carbones au voisinage du groupement fonctionnel.

Tableau 3

Temps de relaxation T_1 (en s.) des ^{13}C des tensioactifs en solution 0,5 M dans CD_3OD à 28°C

	CF_3	CF_2	CF_2	CF_2	CF_2	CF_2	CF_2	CF_2	CF_2	CF_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	CH_2	OCH_2	CH_2	CH_2	CH_2	O-CH_2	CH_2	OH	
	a	b	c	d	e	f	g	g	9	8	8	7	6	6	5	5	4	3	3	2	2	2	1	
EF 613 (n=0)	5,90	7,90	7,10	6,30	5,40	5,10				1,50	1,70	1,75				1,90	1,98	2,60						2,42
EF 614 (n=1)	5,60	7,82	6,73	5,57	4,90	4,74				1,41	1,48				1,78 ^b	1,91	2,03	2,60						2,20
EF 615 (n=2)	4,73	6,59	5,87	5,41	4,68	4,03				1,43	1,73	1,89			1,80 ^b			2,19	2,24					2,30
EF 616 (n=3)	4,60	6,61	4,85	4,87	4,14	4,16				1,24	1,35	1,44			1,51 ^b			1,78	2,36					2,23
EF 716 (n=3)	5,09	5,79	4,37	4,35	4,43	3,70	3,64			1,10	1,25	1,40			1,55 ^b			1,73	2,30					2,28
AF 623H (n=0)	3,80	4,45	3,94		3,42	2,70			0,74	0,76	0,61	0,65				1,15	1,19	2,10						1,84
AF 624H (n=1)	4,20	4,90	3,75		3,20	2,90			0,70	0,72	0,56	0,63			1,15	1,34 ^b	1,36	2,20						2,10
C_{12}EO_4	5,10	4,60	3,63	2,37	1,72 ^{b1}	1,57			1,53	1,57	1,55				1,77 ^b			2,10	2,73					2,64

a -O- remplacé par -CONH- pour AF 623 H et AF 624 H. b le pic observé correspond à la superposition des signaux de plusieurs CH_2 . c les carbones a à f correspondent à $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ respectivement.

Tableau 4

Temps de corrélation τ_{eff} (en ps.)

	CF ₃ a	CF ₂ b	CF ₂ c	CF ₂ d	CF ₂ e	CF ₂ f	CF ₂ g	CH ₂ 9	CH ₂ 8	CH ₂ O 7	CH ₂ CH ₂ 6	CH ₂ (OCH ₂ CH ₂) _n 5	OCH ₂ 4	CH ₂ O 3	CH ₂ 2	CH ₂ OH 1
EF 613 (n=0)	10,3	12,6	14,0	15,7	18,4	19,4			15,5	13,7	13,3		12,3	11,8	9,0	9,6
EF 614 (n=1)	10,8	12,7	14,7	17,8	20,2	20,9			16,5	15,7		13,1	12,2	11,5	9,0	10,6
EF 615 (n=2)	12,8	15,0	16,9	18,3	21,2	24,6			16,3	13,5	12,3	12,9		10,6	10,4	10,1
EF 616 (n=3)	13,1	15,0	20,4	20,4	24,0	23,8			18,8	17,3	16,2	15,4		13,1	9,9	10,4
EF 716 (n=3)	11,9	17,1	22,7	22,8	22,4	26,8	27,2		21,2	18,6	16,6	15,0		13,5	10,1	10,2
AF 623H (n=0)	15,9	22,3	25,2	29,0	36,7			31,5	30,6	38,2	35,8		20,3	19,6	11,1	12,7
AF 624H (n=0)	14,4	20,2	26,4	31,0	34,2			33,3	32,4	41,6	37,0	20,3	17,4	17,1	10,6	11,1
C ₁₂ EO ₄ (n=1)	3,04	5,06	6,4	9,8	13,5	14,8		15,2	14,8	15,0		13,2		11,1	8,5	8,8

^a cf. Tableau 3.

- les temps de corrélation croissent de façon continue depuis chaque extrémité de la molécule pour passer par un maximum pour le CF_2 adjacent au CH_2 (exception faite des tensioactifs à fonction amide). Cela résulte des mouvements segmentaires locaux (caractérisés par τ_l) qui deviennent plus importants lorsqu'on s'approche des extrémités de la molécule. Ils rendent compte d'une flexibilité croissante à la fois de la chaîne fluorée hydrophobe et de la chaîne hydrophile à mesure que l'on s'éloigne du milieu de la molécule. Pour donner une idée de cette flexibilité, on peut choisir comme critère le rapport des temps de corrélation des carbones méthyléniques extrêmes de la partie fluorée d'une part ($\tau_{\text{RF}} = \tau_{\text{eff}}(\text{C}_f \text{ ou } \text{C}_g) / \tau_{\text{eff}}(\text{C}_b)$), de la partie éthylèneoxyde d'autre part ($\tau_{\text{EO}} = \tau_{\text{eff}}(\text{C-8}) / \tau_{\text{eff}}(\text{C-2})$) - le carbone 1 n'est pas pris en compte car sa mobilité est plus fortement influencée par l'existence de liaison hydrogène avec le solvant, comme le montre son τ_{eff} toujours voisin et parfois supérieur au $\tau_{\text{eff}}(\text{C-2})$; de même pour les amides, c'est le temps de corrélation du carbone 4 ou 5 qui est utilisé dans le rapport τ_{EO} - On observe ainsi (Tableau 5) un éventail réduit de valeurs autour de 1,6 pour τ_{RF} et 1,8 pour τ_{EO} alors que les longueurs des molécules sont assez différentes.

Tableau 5

Viscosités des solutions η (en cp.), coefficients τ_{RF} et τ_{EO} et barrières de potentiel à la rotation de CF_3 (en kJ.mole^{-1}).

	EF 613	EF614	EF 615	EF 616	EF 716	AF 623 H	AF 624 H	C_{12}EO_4
η	0,88	0,85	0,99	1,11	0,92	0,95	1,05	0,90
τ_{RF}^a	1,54	1,65	1,64	1,59	1,59	1,65	1,60	3,00
τ_{EO}^b	1,72	1,83	1,57	1,90	2,10	1,83	1,92	1,76
V_r	11,4	12,0	12,4	12,9	10,5	11,3	11,1	10,5

$$^a \tau_{\text{RF}} = \tau_{\text{eff}}(\text{C}_f \text{ ou } \text{C}_g) / \tau_{\text{eff}}(\text{C}_b) \quad ^b \tau_{\text{EO}} = \tau_{\text{eff}}(\text{C-8}) / \tau_{\text{eff}}(\text{C-2})$$

On constate que la flexibilité de la chaîne fluorée est assez voisine de celle des composés 1 à 3 : la substitution par une longue chaîne éthylèneoxyde n'influe pas sur les mouvements internes des carbones fluorés. A titre indicatif, nous avons reporté dans le tableau 5 les barrières de potentiel à la rotation du groupe CF_3 (ou CH_3 pour C_{12}EO_4) calculées comme précédemment indiqué : les valeurs sont

similaires à celles obtenues pour des composés aliphatiques. Parallèlement à ce qui précède, il est plus surprenant d'observer que la présence d'une chaîne perfluoroalkyl, de masse relativement élevée, rattachée à une chaîne éthylèneoxyde influe très peu sur la mobilité de celle-ci : la comparaison entre EF 614 et $C_{12}EO_4$ le montre clairement. En fait, les groupes éthylèneoxyde sont associés avec les molécules de solvant - ce qui réduit leurs mouvements internes par rapport à une chaîne hydrocarbonée (voir la chaîne alkyl dans $C_{12}EO_4$) - et rend leur mobilité moins sensible à la nature du groupe hydrophobe.

En résumé, nos mesures de relaxation ont montré d'une part que la flexibilité d'une chaîne perfluoroalkylée est peu influencée par la nature et la longueur du groupement hydrocarboné auquel elle est rattachée, d'autre part que la dynamique moléculaire d'une chaîne carbonée de tensioactif fluoré à motifs éthylèneoxyde est assez comparable à celle d'un tensioactif hydrogéné analogue malgré une mobilité plus réduite des carbones fluorés internes. La molécule de tensioactif présente ainsi des mouvements segmentaires aussi bien pour la partie hydrophobe (R_F) que pour la partie hydrophile (EO_n) et d'importance assez voisine. Ces résultats sont intéressants pour aborder les systèmes plus complexes dans lesquels sont impliqués les tensioactifs non ioniques (micelles et microémulsions aqueuses). Ils laissent prévoir des agrégats où l'on peut incorporer un grand nombre de molécules de tensioactifs du fait en particulier de leur mobilité interne et dont la surface externe devrait être beaucoup plus flexible que dans les systèmes à base de tensioactifs ioniques.

REMERCIEMENTS

Tous les spectres ont été enregistrés sur les appareils du Groupement Régional de Mesures Physiques de l'Académie de Nancy-Metz.

REFERENCES

- 1 J.-J. Delpuech, M.A. Hamza, G. Serratrice et M.-J. Stébé, *J.Chem.Phys.*, **70**, (1979) 2860 ; M.A. Hamza, G. Serratrice, M.-J. Stébé et J.-J. Delpuech, *J. Amer.Chem.Soc.*, **103** (1981) 3733 ; G. Serratrice, J.-J. Delpuech et R. Diguët, *Nouv.J.Chim.*, **6** (1982) 489.
- 2 G. Mathis, Thèse d'Etat, Nancy (1982)
- 3 J.R. Lyerla Jr. et D.C. Van Der Hart, *J.Amer.Chem.Soc.*, **98** (1976) 1697.
- 4 D.W. Ovenall et J.J. Chang, *J.Magn.Resonance*, **25** (1977) 361.
- 5 K. Von Werner et B. Wrackmeyer, *J.Fluorine Chem.*, **19** (1981) 163.
- 6 M.A. Hamza, G. Serratrice, M.-J. Stébé et J.-J. Delpuech, *J.Magn.Resonance*, **42** (1981) 227.

- 7 C. Selve, B. Castro, P. Leempoel, G. Mathis, T. Gartiser et J.-J. Delpuech, *Tetrahedron*, 39 (1983) 1313.
- 8 T. Gartiser, Thèse 3e Cycle, Nancy (1982)
- 9 F.W. Wehrli et T. Wirthlin, *Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra*, Heyden, London (1976).
- 10 A.A. Ribeiro et E.A. Dennis, *J.Phys.Chem.*, 81 (1977) 957.
- 11 D. Canet, G.C. Levy et I.R. Peat, *J.Magn.Resonance*, 18 (1975) 199.
- 12 J.B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York-London (1972).
- 13 L.F. Johnson et W.C. Jankowski, *Carbon-13 NMR Spectra*, Wiley Interscience, New York (1972)
- 14 E.L. Eliel, W.F. Bailey, L.D. Kopp, R.L. Willer, D.M. Grant, R. Bertrand, K.A. Christensen, D.K. Dalling, M.W. Duch, E. Wenkert, F.M. Schell et D.W. Cochran, *J.Amer.Chem.Soc.*, 97 (1975) 322.
- 15 H.Fritz, P. Hug, H. Sauter, T. Winkler et E. Logemann, *Org. Magn. Resonance*, 9 (1977) 108.
- 16 A. Abragam, *The principles of Nuclear Magnetism*, University Press, Oxford (1961).
- 17 D. Doddrell, V. Glushko et A. Allerhand, *J.Chem.Phys.*, 56 (1972) 3683.
- 18 S.G. Frankiss, D.J. Harisson et W. Kynaston, *Spectrochim.Acta*, 30A (1974) 1255.
- 19 T.M. Reed , in J.H. Simmons (Ed.), *Fluorine chemistry*, Vol.5, Academic Press, New York (1964) Chap.2.
- 20 V.A. Gierer et K. Wirtz, *Z. Naturforschung Teil*, 8A (1953) 532.
- 21 J.T. Edward, *J.Chem.Educ.*, 47 (1970) 261.
- 22 A. Bondi, *J.Chem.Phys.*, 37 (1962) 647.
- 23 Y.K. Levine, P. Partington et G.C.K. Roberts, *Mol.Phys.*, 25 (1973) 497.
- 24 Y.K. Levine, N.J.M. Birdsall, A.G. Lee, J.C.Metcalf, P. Partington et G.C.K. Roberts, *J.Chem.Phys.*, 60 (1974) 2890.
- 25 J.R. Lyerla Jr., H.M. McIntyre et D.A.Torchia, *Macromolecules*, 7 (1974) 11.
- 26 D.M. Grant, R.J. Pugmire, E.P. Black et K.A.Christensen, *J.Amer.Chem.Soc.*, 93 (1973) 8465.
- 27 M.J. Sasaki et N. Sata, *Kolloid.Z.*, 199 (1964) 49 ; M.J. Schick et A.H. Gilbert, *J.Colloid.Sci.*, 20 (1965) 464 ; P. Becher et S.E. Trifiletti, *J. Colloid Interface Sci.*, 43 (1973) 485 ; K. Deguchi, T. Mizuno et K. Meguro, *J. Colloid Interface Sci.*, 48 (1974) 474.