

SYNTHESE D'AZOTURES D'ALKYLES A LONGUES CHAINES ET ETUDE DE LEUR AGREGATION EN SOLUTION DANS LE FORMAMIDE

M.J. MARTI (*), I. RICO (*), J.C. ADER (*), A. de SAVIGNAC (*) (**) et A. LATTES (*)

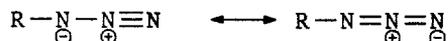
(*) Laboratoire des IMRCP, associé au CNRS Université Paul Sabatier,
118, route de Narbonne, 31062 Toulouse France.

(**) INSAT, Service de Chimie, Avenue de Ranguel, 31077 Toulouse France.

Summary .

A new method for synthesis of alkyl azides is described. These compounds with long alkyl-chains, insoluble in water, are surfactants and micellize in formamide.

Les tensioactifs cationiques ont donné lieu ces dernières années à de nombreuses recherches tant fondamentales qu'appliquées. Par contre, les tensioactifs amphotères sont moins connus et font l'objet dans notre laboratoire de nouvelles investigations. C'est ainsi que nous avons récemment exploré les propriétés tensioactives et corrélativement l'agrégation moléculaire en solution de molécules zwitterioniques telles que les N-alkylbétaines (1) ou mésoioniques comme les N-alkyl sydnones (2). A ce titre, les azotures d'alkyles à longues chaînes semblent particulièrement intéressants :



Nous nous sommes proposés, dans un premier temps, d'optimiser leur synthèse puis d'étudier leur agrégation en solution.

Synthèse d'azotures d'alkyles à longues chaînes

La méthode retenue (Reeves et coll. (3)) consiste à faire réagir dans les conditions de transfert de phase liquide-liquide l'azoture de sodium en solution aqueuse avec un halogénure d'alkyle. L'agent de transfert de phase est l'Aliquat 336.

Des études réalisées dans notre laboratoire ont par ailleurs démontré que le formamide peut remplacer l'eau dans les phénomènes d'autoassociation (4). Il permet aussi d'améliorer les résultats de certaines réactions se déroulant dans les conditions de transfert de phase solide-liquide (5). Nous avons donc utilisé le formamide à la place de l'eau dans la réaction retenue.

Dans le cadre de ce mécanisme, ce qui distingue l'eau du formamide est essentiellement une plus grande solubilité de RN_3 dans le formamide que dans l'eau où ces substances sont insolubles. En présence de formamide, une partie de l'azoture est donc extraite de la phase organique au fur et à mesure de sa formation ; la réaction est donc plus rapide dans le formamide que dans l'eau.

A cette solubilité de RN_3 dans le formamide s'ajoutent un caractère tensioactif et une aptitude à se micelliser.

Caractère tensioactif et micellisation de RN_3 dans le formamide.

Ces deux phénomènes ont été simultanément mis en évidence par une étude tensiométrique des solutions de RN_3 dans le formamide (9).

Les résultats obtenus pour trois azotures d'alkyle sont représentés sur la figure 1.

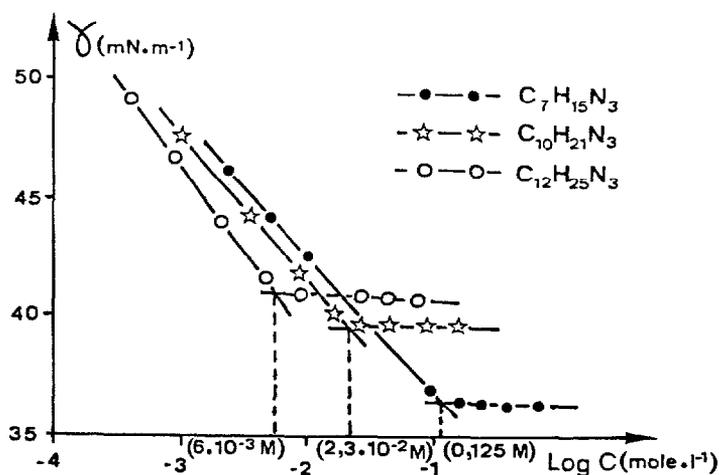


Figure 1. Variations de la tension superficielle γ des solutions de RN_3 dans le formamide en fonction de la concentration C à 40°C .

Ces courbes sont caractéristiques du comportement de tensioactifs se micellisant à partir de la concentration micellaire critique (c.m.c.). Notons de plus que la c.m.c. diminue quand la chaîne de RN_3 s'allonge comme pour un tensioactif classique (10). Le caractère de généralité de la micellisation est ainsi mis en évidence : les azotures d'alkyle à longue chaîne, insolubles dans l'eau, se comportent cependant comme des tensioactifs dans le formamide (11).

Ces résultats permettent en outre d'interpréter la diminution de la constante de vitesse dans le formamide quand la chaîne de RBr s'allonge. L'azoture d'alkyle formé se solubilise en partie dans le formamide et s'y micellise. Les micelles formées peuvent alors incorporer l'agent de transfert de phase

.et /ou RBr et ralentir ainsi la réaction. Ce phénomène ne peut avoir lieu qu'au delà de la c.m.c. Il intervient donc d'autant plus facilement que celle-ci est faible ce qui correspond aux chaînes alkyles les plus longues.

Conclusion

Nous présentons ici pour la première fois une réaction de transfert de phase liquide-liquide favorisée cinétiquement quand l'eau est remplacée par le formamide. Une série d'amphiphiles à longue chaîne RN_3 a été préparée par cette méthode. Ces substances sont tensioactives et se micellent dans le formamide. Nous nous proposons maintenant, par étude de diffusion des RX, de comparer la taille et les caractéristiques physico-chimiques (nombre d'agrégation en particulier) des micelles obtenues à celles des agrégats préparés précédemment avec les N-alkyl bétaïnes (1) et les N-alkyl syndones (2).

References

- (1) a) S. PARTYKA, N. KAMENKA, A. ALAMI, I. RICO et B. BRUN, J. Colorim. Anal. Therm. Thermo dyn. Chem., 17, 488 (1986).
b) F. LOUSSAYRE, A. de SAVIGNAC, I. RICO, N. HAJJAJI-SHRIRI et A. LATTES, J. Disp. Sci. Techn., 8, 181 (1987).
- (2) M.J. MARTI, A. de SAVIGNAC, I. RICO et A. LATTES, J. Comm. Esp. Deterg., 19, 531 (1988).
- (3) W.P. REEVES et M.L. BAHR, Synthesis, 12, 823 (1976).
- (4) I. RICO, A. LATTES, Microemulsion System, Ed. H. ROSANO and M. CLAUSSE, Marcel DEKKER, New-York. chap. 23, 314 (1987).
- (5) B. ESCOULA, I. RICO, A. LATTES, Tetrahedron Lett, 27, 1499 (1986) et références citées.
- (6) Nous avons opéré dans des conditions expérimentales analogues à celles de REEVES et BAHR. Le bromure d'alkyle (8 m moles) est ajouté à une solution aqueuse (ou solution de formamide) à 25 % d'azoture de sodium (16 m moles). L'Aliquat 336 (0,4 mmole) est additionné au mélange qui est porté à 100°C avec agitation. Sans catalyseur, aussi bien dans l'eau que dans le formamide, seul le bromure d'heptyle réagit sur l'azoture de sodium pour donner 6 % d'azoture d'heptyle.
- (7) Les réactions sont suivies par CLHP sur appareil Waters-millipore 510 à contrôle automatique de gradient, détecteur U.V. 990 à barette de photodiodes, avec système d'acquisition et de traitement de données NEC. Les analyses ont été réalisées sur une colonne phase inverse Nova-Pack C 18. Le méthanol et l'eau sont utilisés comme éluants. L'étalonnage a été réalisé à partir des solutions d'halogénures et d'azotures d'alkyles formés.
- (8) C.M. STARKS et R.M. OWENS, J. Am. Chem. Soc., 95, 3613 (1975).
- (9) La mesure des tensions superficielles par la méthode d'arrachement de l'étrier (précision 0,1 mN.m⁻¹) a été effectuée sur un tensiomètre Prolabo (Tensimat n°3)
- (10) I. RICO, H. HAJJAJI-SHRIRI, B. ESCOULA, T.N. de CASTRO DANTAS, A. LATTES, N.J. Chim., 10, 25 (1986).
- (11) Nous avons déjà observé ce type de comportement avec des tensioactifs cationiques à tête polaire phosphonium encombrée. B. ESCOULA, N. HAJJAJI, I. RICO, A. LATTES, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1233 (1984).

(Received in France 11 October 1988)