

FR7601534

CEA-N-1854

- Note CEA-N-1854 -

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay
Services d'Electronique de Saclay
Service d'Electronique pour la Recherche Fondamentale
Laboratoire d'Etudes et Recherches Avancées

**REACTIONS CHIMIQUES DANS LES COUCHES
MONOMOLECULAIRES ORGANIQUES :
CONDENSATION DE L'HYDRAZINE SUR DES FONCTIONS CARBONYLEES**

par

Charles ROSILIO, Annie RUAUDEL-TEIXIER

- Janvier 1976 -

We regret that some of the pages in the microfiche copy of this report may not be up to the proper legibility standards even though the best possible copy was used for preparing the master fiche.

CEA-N-1854 - ROSILIO Charles, RUADEL-TEIXIER Annie

REACTIONS CHIMIQUES DANS LES COUCHES MONOMOLECULAIRES ORGANIQUES :
CONDENSATION DE L'HYDRAZINE SUR DES FONCTIONS CARBONYLES

Resume. - Nous avons mis en evidence les reactions chimiques de l'hydrazine (NH_2-NH_2) sur differentes fonctions carboxyiques et carbonyles de molecules organiques a l'etat solide, dans des structures en couches monomoleculaires. La condensation de l'hydrazine avec ces molecules conduit a des systemes conjuges par pontage de liaisons N-N, a des cyclisations, et egalement a des polycondensations. Les reactions etudiees sont suivies par spectrophotometrie IR, par transmission et par reflexion metallique. Ces reactions chimiques mises en evidence en phase solide, constituent une methode de polycondensation interessante pour obtenir des polymeres organises en couches monomoleculaires.

1976

24 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

CEA-N-1854 - ROSILIO Charles, RUADEL-TEIXIER Annie

CHEMICAL REACTIONS IN ORGANICS MONOMOLECULAR LAYERS-CONDENSATION OF
HYDRAZINE ON CARBONYL FUNCTIONS

Summary. - Evidence is given for chemical reactions of hydrazine (NH_2-NH_2) with different carbonyl functional groups of organic molecules in the solid state, in monomolecular layer structures. The condensation of hydrazine with these molecules leads to conjugated systems by bridging the N-N links, to cyclisations, and also to polycondensations. The reactions investigated were followed up by infrared spectrophotometry, by transmission and metallic reflection. These chemical reactions revealed in the solid phase constitute a polycondensation procedure which is valuable in obtaining organized polymers in monomolecular layers.

1976

24 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

Note CEA-N-1854

DESCRIPTION-MATIERE (mots clefs extraits du thesaurus SIDON/INIS)

en français

en anglais

COUCHES MINCES

FILMS

MONOMERES

MONOMERS

SUBSTRATS

SUBSTRATES

ACIDES CARBOXYLIQUES

CARBOXYLIC ACIDS

CETONES

KETONES

ESTERS

ESTERS

HYDRAZINE

HYDRAZINE

REACTIONS CHIMIQUES

CHEMICAL REACTIONS

- Note CEA-N-1854 -

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay
Services d'Electronique de Saclay
Service d'Electronique pour la Recherche Fondamentale
Laboratoire d'Etudes et Recherches Avancées

REACTIONS CHIMIQUES DANS LES COUCHES
MONOMOLECULAIRES ORGANIQUES :
CONDENSATION DE L'HYDRAZINE SUR DES FONCTIONS CARBONYLEES

par

Charles ROSILIO, Annie RUAUDEL-TEIXIER

INTRODUCTION

Il est connu que les couches monomoléculaires organiques transférées sur un substrat solide par la technique de Langmuir Blodgett, présentent une structure organisée qui peut être, dans bien des cas, favorable à la mise en oeuvre de réactions chimiques.

En effet, les groupements fonctionnels hydrophiles possèdent généralement une orientation privilégiée par rapport au plan du substrat ; de même les chaînes aliphatiques hydrophobes sont orientées par rapport au substrat et cet ordre disponible dans la structure peut être utilisée pour des réactions chimiques et des polymérisations en phases solide.

Nous avons montré que des réactions de polycondensation à l'état solide, de couches monomoléculaires d'octadécyl urée, par diffusion d'aldéhyde formique permettaient d'obtenir un polymère réticulé (1).

Dans le but d'obtenir d'autres polymères par polycondensation, nous avons choisi d'étudier les réactions chimiques de l'hydrazine sur différentes fonctions chimiques spécifiques, telles que les carboxyles et carbonyles ($-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$, $-\text{CH}_2 = \text{CH} - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$) de molécules organiques en multicouches sur un substrat solide. Ces réactions chimiques mises en évidence, en phase solide sur ces fonctions chimiques réactives vis-à-vis de l'hydrazine, pourraient être utilisées pour l'obtention de polymères organisés en phase solide, avec des molécules amphiphiles, bi ou tri fonctionnelles.

Il faut en effet rappeler que les polymères forment généralement des films rigides à la surface du bain de tirage et ne peuvent généralement pas être transférés sur des substrats solides ; d'où l'idée de transférer d'abord les monomères sur des substrats solides puis de polymériser ou polycondenser in situ.

METHODES EXPERIMENTALES

Obtention des multicouches

La technique d'obtention et l'appareillage de réalisation des couches monomoléculaires a été déjà décrit (2). On rappelle brièvement les conditions de tirage des différentes molécules étudiées :

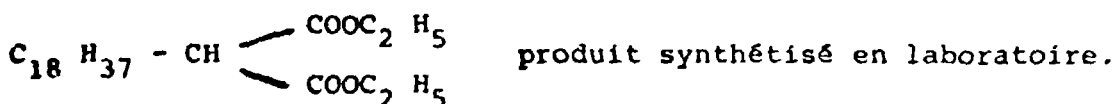
Acide octadecyl malonique

Produit K+K

Film solide, la tension de collapse est de 30 dynes/cm.

La pression de tirage est de 25 dynes/cm et la surface occupée par les molécules est de 27 Å²/molécules. Les couches montées sur un bain acide (pH < 5) sont du type Y.

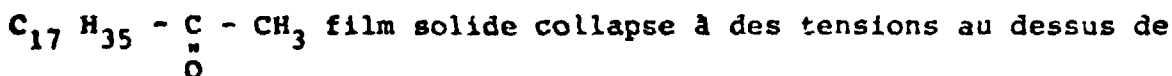
Octadecyl malonate d'éthyle



Surface occupée par les molécules : 35 Å²/molécule.

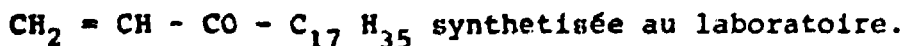
Transférée sur eau distillée pH ~ 6 à 25 dynes/cm.

Heptadecyl methyl cétone



40 dynes/cm transférée à 35 dynes/cm ; surface occupée par les molécules 22 Å²/molécules. Couches Y.

Vynil heptadécyl cétone

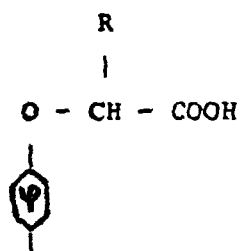


Film rigide, collapse à 25 dynes/cm.

Transférée à 23 dynes/cm sur eau distillée. Couches Y.

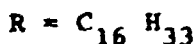
.../...

Diacides dérivés de l'hydroquinone : acide para-di-aphenoxyoctadécanoïque.



synthétisée au laboratoire
65 Å²/molécule
transférée à 28 dynes/cm.

et son diester



Les solvants utilisés sont le chloroforme et le benzène (Merck) et les concentrations des produits organiques sont de l'ordre de 10⁻⁴M. Les vitesses de transfert sur les substrats sont de l'ordre de 0,005 cm/sec. Les substrats utilisés sont des lames de fluorine et des miroirs d'aluminium évaporé sur des lames de verre.

Les réactions chimiques sont suivies par spectrophotométrie IR (Beckman IR 4250) par des méthodes de transmission et de réflexion métallique, permettant d'avoir des informations complémentaires. La méthode d'étude par IR a déjà été décrite (1), on rappelle que le champ électrique est parallèle au plan de la couche monomoléculaire dans les mesures par transmission et perpendiculaire au plan de la couche dans les mesures par réflexion.

CONDENSATION

La condensation est réalisée de deux manières :

- soit en immergeant les substrats recouverts des couches monomoléculaires, dans une solution d'hydrate d'hydrazine à 95 %. Cette solution peut être diluée à 10 % dans l'eau, lorsque les molécules organiques ou les produits de réactions sont solubles dans la solution d'hydrazine concentrée.

Les temps de réaction sont de l'ordre de 24 à 72 heures.

.../...

. soit dans les vapeurs d'hydrazine, à température ambiante puis à 60° C ; essentiellement quand le substrat est attaqué par la solution d'hydrazine (miroir d'aluminium) ou lorsque les molécules organiques sont solubles dans la solution d'hydrazine. Les temps de réaction sont du même ordre de grandeur.

RESULTATS ET DISCUSSION

Réactions de l'hydrazine sur les fonctions carboxyliques (COOH)

La condensation de l'hydrazine avec les fonctions carboxyliques conduit à la formation de sels d'hydrazonium.

Les différents acides utilisés en couches monomoléculaires présentent dans leur spectre IR, un pic d'absorption à 1705 cm^{-1} caractéristique de la vibration $\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{C}$ des fragments COOH dimérisés.

Par immersion des lames recouvertes des couches, dans une solution aqueuse d'hydrate d'hydrazine à 95 % pendant 24 heures (pH alcalin) l'hydrazine diffuse à travers les plans hydrophiles des couches et réagit totalement avec les fonctions COOH. La bande à 1705 cm^{-1} disparaît complètement et il apparaît une bande centrée à 1570 cm^{-1} (Fig. 1) que l'on attribue à $\text{R} - \text{COO}^- \text{NH}_3^+ - \text{NH}_3^+ \text{RCOO}^-$ sel double d'hydrazine formé entre les plans polaires de deux couches successives ou dans un même plan de la couche.

En effet la vibration $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{C}-$ dans les sels d'amines est située à 1565 cm^{-1} , et on peut également avoir dans cette région, une contribution de la vibration δNH_3^+ (1560 - 1600 cm^{-1}).

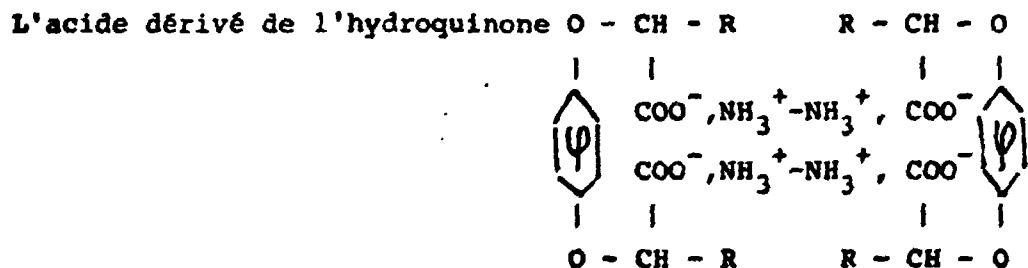
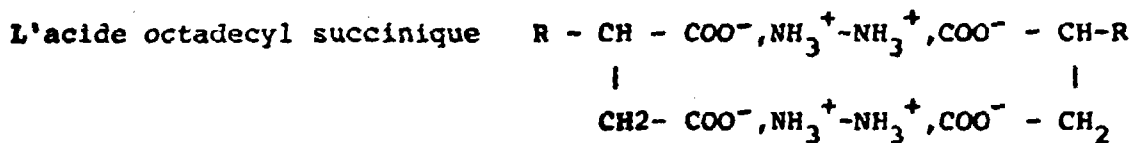
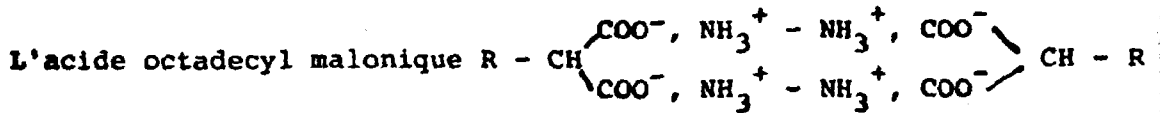
Cette bande ne peut pas être attribuée à la bande amide II secondaire δNH à 1560 cm^{-1} $\begin{matrix} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix} - \text{NH} - \text{NH} - \begin{matrix} \text{C} - \text{R} \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix}$ car la réaction obtenue est réversible, ce qui est en faveur d'une réaction de salification : en milieu $\text{HCl } 10^{-1} \text{ N}$ pendant 2 heures on revient à l'acide de départ.

La formation d'un sel simple d'hydrazine du type $\text{R} - \text{COO}^-$

de la fonction amine ne sont pas visibles dans le domaine 3100 - 3500 cm^{-1} du spectre IR.

Les couches obtenues après formation du sel double de l'hydrazine, supportent de plus hautes températures (140°C) sans changement du spectre IR. Au cours d'un essai de déshydratation du sel d'amine, l'obtention d'une fonction amide n'a pas pu être mise en évidence.

Les différents acides utilisés donnent un résultat comparable :



Condensation de l'hydrazine avec les fonctions cétoniques

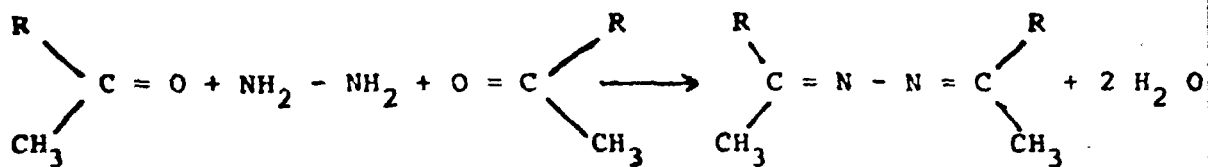
Réaction avec les fonctions cétoniques saturées

L'hydrazine diffuse et réagit rapidement avec les fonctions $\begin{array}{c} \text{C} \\ || \\ \text{O} \end{array}$; la réaction s'accompagne d'une dissolution partielle des couches organiques dans l'hydrazine diluée.

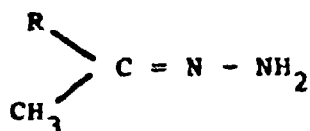
La vibration $\begin{array}{c} \text{C} \\ || \\ \text{O} \end{array}$ de la cétone saturée (méthyl heptadecyl cétone) est caractérisée par une bande à 1710 cm^{-1} très intense dans le spectre par transmission, c'est-à-dire orientée préférentiellement dans le plan des couches (Fig. IIa).

La condensation de l'hydrazine se fait entre 2 fonctions cétones voi-

sines : la bande d'absorption qui apparaît à 1650 cm^{-1} est attribuée à une fonction azine symétrique qui est le résultat d'un pontage de 2 molécules de départ par un maillon N-N.



La possibilité de formation d'une mono-hydrazone :

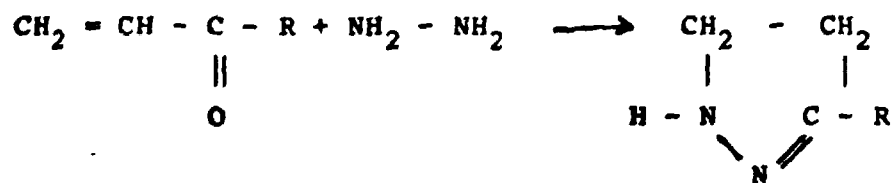


est éliminée, du fait que le spectre IR ne présente aucune bande caractéristique des vibrations d'élongation NH, et du δNH_2 .

De plus on peut dire que la formation du pontage de l'azine se fait entre 2 plans de couches successifs car les vibrations de $\text{C} = \text{N}$ sont peu intenses dans le spectre par transmission obtenu après réaction. Ce qui signifie qu'elles sont plus verticales.

Reactions avec les fonctions cétoniques α, β insaturées

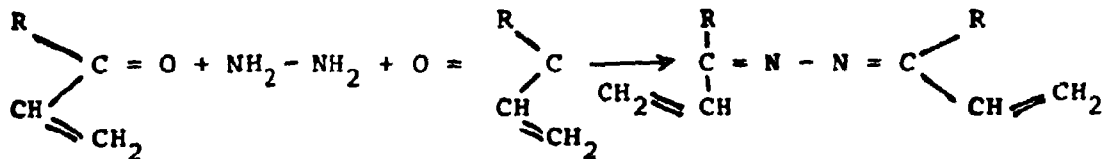
La condensation de l'hydrazine avec les composés carbonylés α, β insaturés conduisent généralement à une cyclisation et constitue une méthode de synthèse très intéressante des pyrazolines. (4).



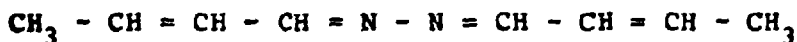
Néanmoins cette réaction de cyclisation peut être empêchée stériquement si l'on effectue des substitutions sur les carbones éthyléniques ou sur l'hydrazine.

.../...

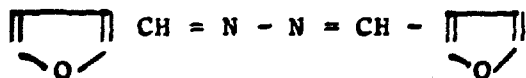
Dans le cas des couches monomoléculaires d'heptadécyl vinyl cétone il semble que la structure ne soit pas favorable à une cyclisation en pyrazoline, mais conduit à la formation d'une azine symétrique par pontage d'un maillon N - N entre deux molécules, comme dans le cas des cétones saturés.



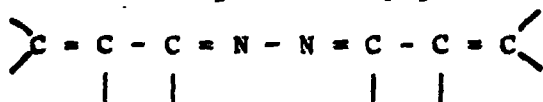
Dans les dihydrazones insaturés ou polyènes azines (4), plusieurs bandes d'absorption IR du système conjugué, apparaissent dont les principales à des fréquences $1650 - 1600 \text{ cm}^{-1}$, $1580 - 1520 \text{ cm}^{-1}$. En effet on ne peut différencier dans ces systèmes les vibrations C = N des C = C. Il est plus juste d'attribuer ces bandes aux modes de vibrations de l'ensemble du système conjugué - C = C - C = N - pour lequel des déplacements de fréquence importants ont été observés. Ces bandes ont été identifiées par d'autres auteurs (4) dans la crotonaldehyde azine :



et le furfural azine :

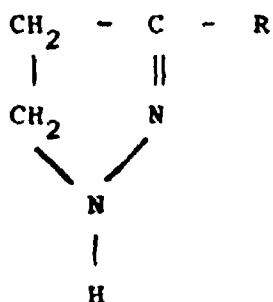


Le spectre IR après condensation de l'heptadécyl vinyl cétone avec l'hydrazine présente plusieurs bandes dans la région $1700 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ attribuées au système conjugué :

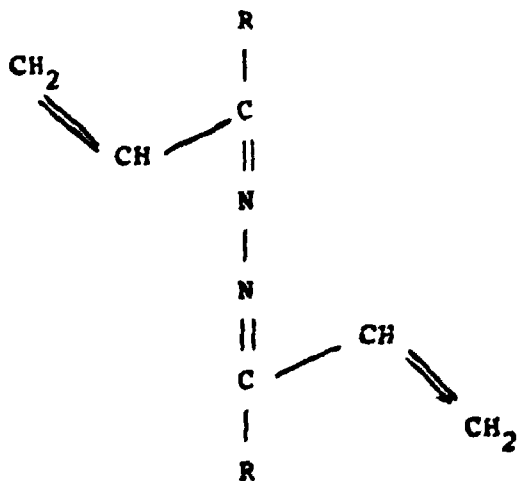


Dans le spectre en transmission on observe des raies à 1660 cm^{-1} , 1637 cm^{-1} la plus importante et 1540 cm^{-1} (Fig. IIIb). Le spectre en reflexion métallique montre une bande plus intense à 1660 cm^{-1} et l'orientation donnée par la comparaison des spectres en transmission et reflexion métallique nous permet de dire que le pontage azine = N - N = a lieu entre deux plans de couches voisines (Fig. IVb).

La formation de pyrazoline par cyclisation n'a pas lieu en couches monomoléculaires ; l'absence de vibrations C = N à 1590 cm^{-1} et des vibrations d'élongations NH à 3300 cm^{-1} spécifiques des pyrazolines écarte la réactions de cyclisation (5) :



Les couches monomoléculaires pontées les unes aux autres, résistent à des températures plus élevées (120°C) que les monomères vinyl cétone (34°C) et contrairement aux couches monomères elles ne s'évaporent pas sous un vide de 10^{-7} torr pendant plusieurs heures. Ce système conjugué en couches monomoléculaires pourra servir dans une étude ultérieure, de monomère pour une polymérisation, par ouverture des liaisons insaturées.



Reactions de l'hydrazine sur les fonctions esters-COOR

Condensation de l'hydrazine avec le diéthyl malonate d'octadecyl

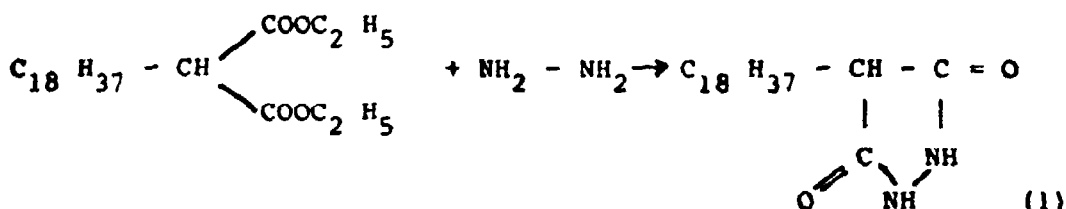


La condensation de l'hydrazine avec les diéthyl malonates est bien connue et a fait l'objet de nombreuses synthèses de pyrazolones.

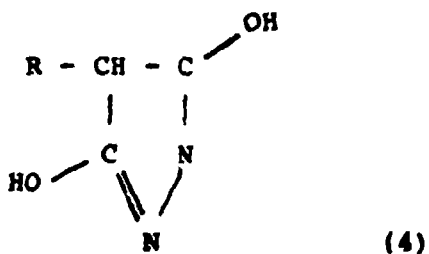
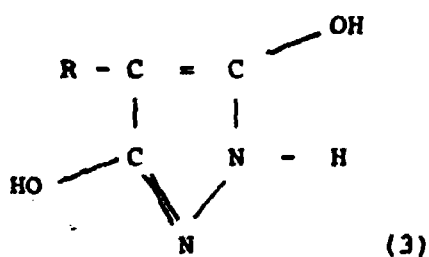
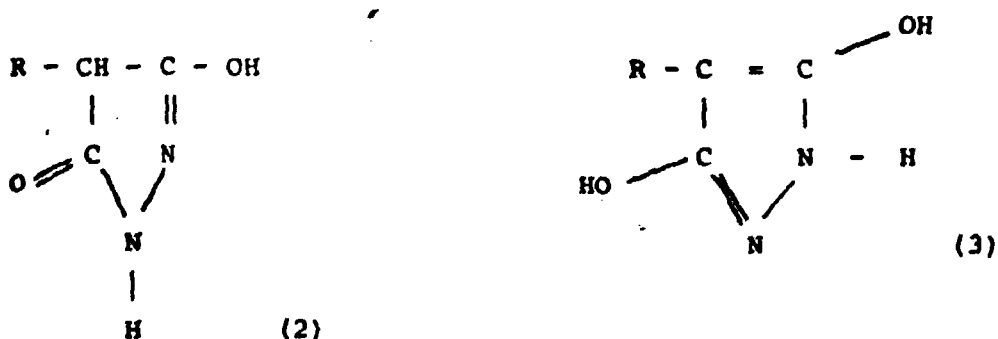
Les spectres IR des pyrazolones substituées ont été également étudiés par GAGNON et BOIVIN (5).

La condensation obtenue sur les structures en couches monomoléculaires conduit à des résultats similaires.

La réaction chimique se fait suivant le schéma :



avec la possibilité de formes tautomères énoliques :



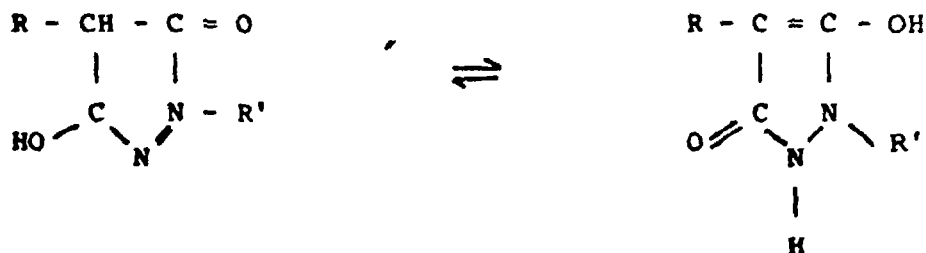
La bande la plus intense dans le spectre IR est située à 1660 cm^{-1} et on l'attribue à la double liaison $\text{C} = \text{N}$ dans les cycles de pyrazolone. (Fig. IVb).

.../...

Au début de la réaction il apparaît une bande de faible intensité à 1760 cm^{-1} attribué au groupement carbonyle $\overset{\text{C}}{\parallel}{\text{O}}$ dans la pyrazolone (forme 1) par analogie à la bande d'absorption des vibrations $\overset{\text{C}}{\parallel}{\text{O}}$ dans les composés cycliques, lactams ou lactones.

En poursuivant la réaction à plus haute température les formes énoliques ont une contribution plus importante. En plus de la bande à 1660 cm^{-1} des $\text{C} = \text{N}$ cycliques il apparaît deux bandes d'absorption plus faible à 1645 cm^{-1} et 1525 cm^{-1} correspondant au système $\text{C} = \text{N} - \text{C} = \text{C}$ de la forme énolique 3. De plus dans la région d'élongation des NH et OH ($3500 - 3100\text{ cm}^{-1}$) on identifie deux bandes d'absorption à 3350 cm^{-1} et 3270 cm^{-1} .

Dans le cas de pyrazolones substitués du type :



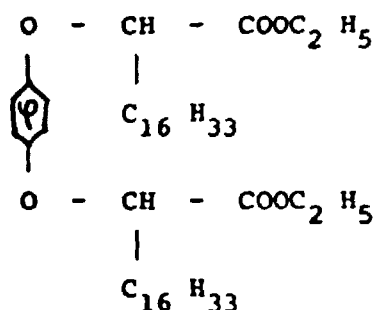
La bande d'absorption à 3300 cm^{-1} a été attribué par GAGNON et BOIVIN à la vibration OH pour des raisons chimiques (acidité du groupement OH).

Dans notre cas particulier les OH et NH sont présents en même temps dans la forme 3 et nous avons attribué la bande à fréquence plus élevée (3350 cm^{-1}) aux vibrations d'élongation OH (pour des associations moléculaires par liaisons hydrogènes), et la bande à 3270 cm^{-1} aux vibrations d'élongation NH. En faveur de cette forme tautomère 3 un pic d'absorption dans la région $1510 - 1490\text{ cm}^{-1}$ très intense dans le spectre par réflexion est significative du groupement $\text{C} = \text{C} - \text{OH}$ (Fig. VIb).

Cette réaction de cyclisation s'accompagne d'une réorientation de la structure très importante et bien visible par comparaison des spectres obtenus par transmission et réflexion métallique. En effet les intensités des bandes d'absorption CH_2 sym. et CH_2 asym. à 2850 et 2918 cm^{-1} augmentent notablement dans le spectre par transmission et diminuent fortement dans le spectre par réflexion, ce

qui est significatif de chaînes hydrophobes plus verticales par rapport au plan du substrat, après cyclisation.

Action de l'hydrazine sur un diester dérivé de l'hydroquinone.

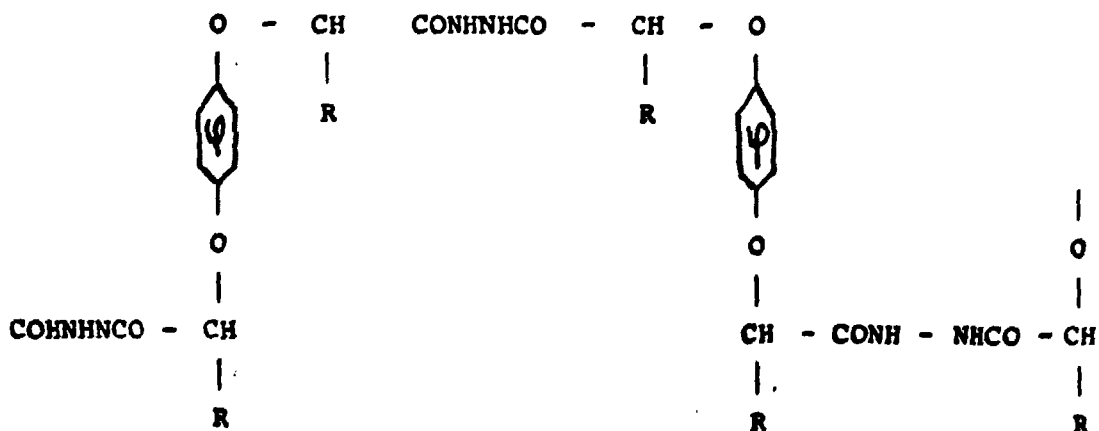


Le film monomoléculaire du diester éthylique à la surface du bain présente des tensions de collapse basses (≈ 15 dynes/cm) et le transfert de multicouches sur le substrat est difficile.

De plus la structure en couches monomoléculaires n'est pas aussi régulière que pour un film compact, ce qui explique la vitesse très lente de la réaction de diffusion de l'hydrazine. Toutefois après 72 heures dans les vapeurs d'hydrazine à 60°C , les fonctions -COOR disparaissent totalement.

Sur le spectre par transmission on voit apparaître une bande d'absorption à 1660 cm^{-1} et deux bandes d'intensités plus faibles à 1635 cm^{-1} et 1530 cm^{-1} . Le plus dans la région des vibrations d'élongation NH, apparaît une large bande centrée à 3300 cm^{-1} .

On s'attend à la formation de polyhydrazides du type :



par pontage par des maillons NH-NH.

.../...

Les spectres des polyhydrazides obtenus d'une part par FRASER et coll (6) et d'autre part par IWAKURA et coll (7) présentent l'absorption de la fonction hydrazide - CO - NH-NH - CO, caractérisée par une bande νNH à 3300 - 3240 cm⁻¹, une bande large entre 1690 et 1640 cm⁻¹ correspondant aux deux vibrations $\begin{matrix} \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix}$ et une bande à 1525 cm⁻¹ des déformations NH.

Ces valeurs sont compatibles avec celles des bandes caractéristiques de la liaison peptidiques - CO - NH - à l'état solide :

νNH associé 3300 cm⁻¹

νCO à 1650 - 1660 cm⁻¹ pour les formes α et 1630 cm⁻¹
pour les formes β

νNH à 1550 cm⁻¹ pour les formes α et 1525 cm⁻¹ pour les
formes β

La faible probabilité d'une réaction de cyclisation dans le cas du diester dérivé de l'hydroquinone, et l'apparition de NH qui accompagne la disparition des fonctions COOC₂H₅ sont favorables à l'hypothèse d'un pontage NH-NH et donc à la formation d'un polyhydrazide, soit dans le plan de la couche, soit entre 2 plans de couches successifs.

Les propriétés et la structure du polymère n'ont pas été abordées dans cette étude mais cette polycondensation de l'hydrazine avec ces molécules bi-fonctionnelles constitue une voie intéressante pour l'obtention de polymères organisés.

.../...

CONCLUSION

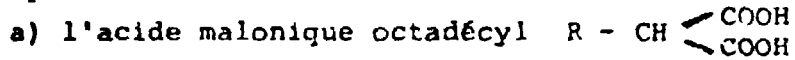
Le but de ce travail n'était pas tant de décrire de nouveaux polymères que d'étudier des réactions générales conduisant à des polycondensations en phase solide, dans des structures en couches monomoléculaires, et de discerner les modifications introduites par l'orientation même des molécules.

D'une façon générale, les réactions de condensation étudiées sont plus faciles à réaliser en couches monomoléculaires. Elles conduisent à des résultats classiques de la chimie organique sauf exception, cétones conjugués où la cyclisation est empêchée par l'orientation des molécules sur leur support.

Ces réactions étudiées en masse nécessitent par contre des conditions plus difficiles à mettre en oeuvre sur des produits comportant des grandes chaînes aliphatiques. Par exemple, la cyclisation des malonates diéthyl substitués seulement par un radical propyl nécessite plusieurs heures de chauffage à 168° C en présence d'éthylate de Na.

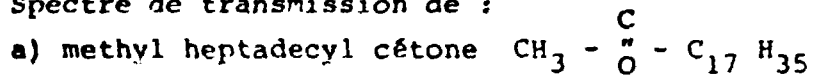
LEGENDES DES FIGURES

Fig. I : Spectre de transmission de :



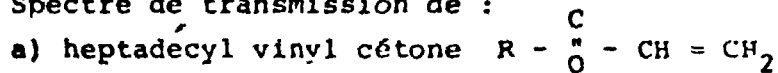
b) son produit de condensation avec l'hydrazine.

Fig. II : Spectre de transmission de :



b) son produit de condensation avec l'hydrazine : azine.

Fig. III : Spectre de transmission de :



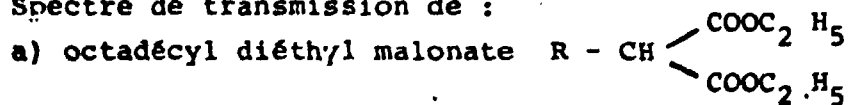
b) son produit de condensation avec l'hydrazine : azine.

Fig. IV : Spectre de reflexion métallique de :

a) heptadecyl vinyl cétone

b) son produit de condensation.

Fig. V : Spectre de transmission de :



b) son produit de condensation avec l'hydrazine :
pyrazolone.

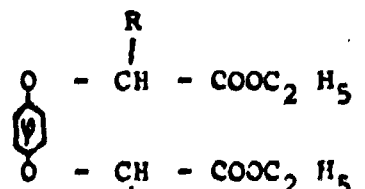
Fig. VI : Spectre de reflexion métallique de :

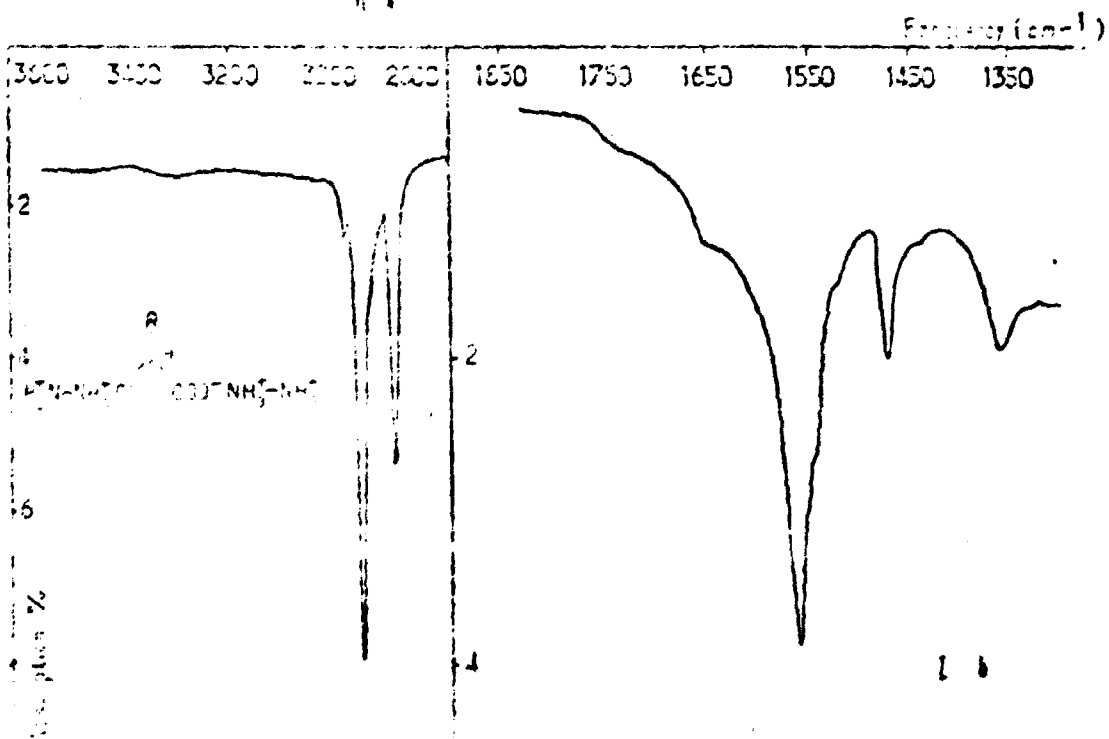
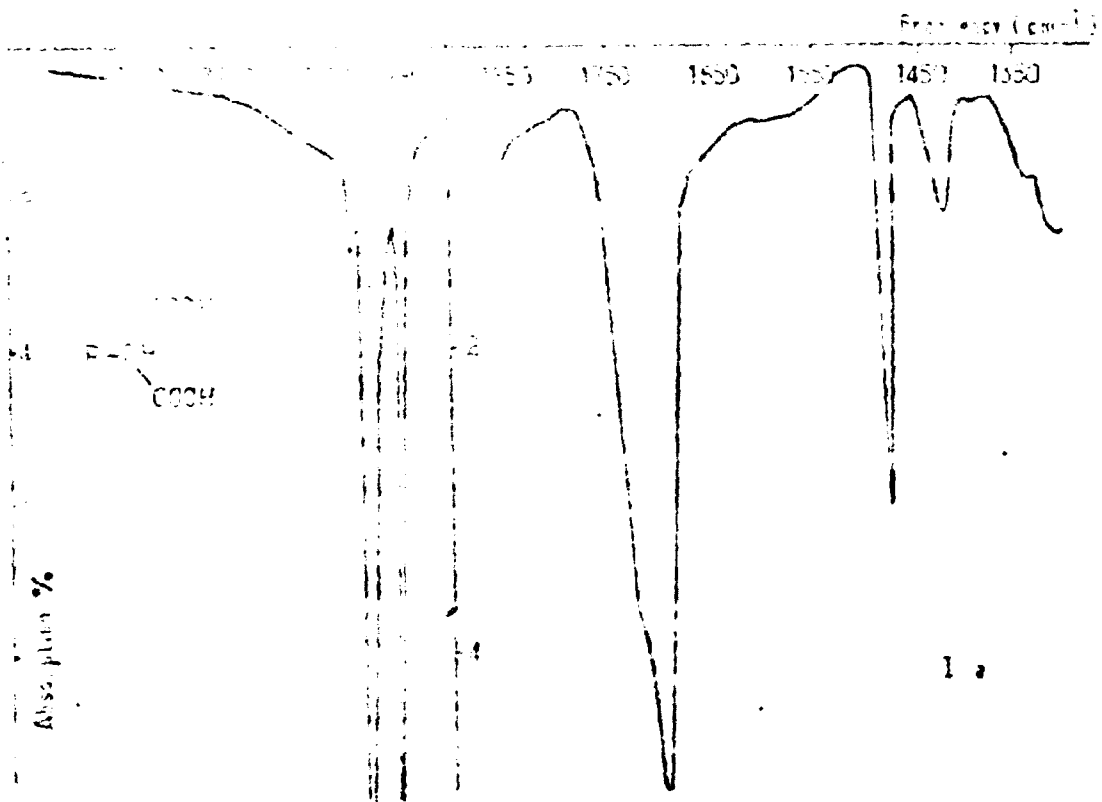
a) octadécyl diéthyl malonate

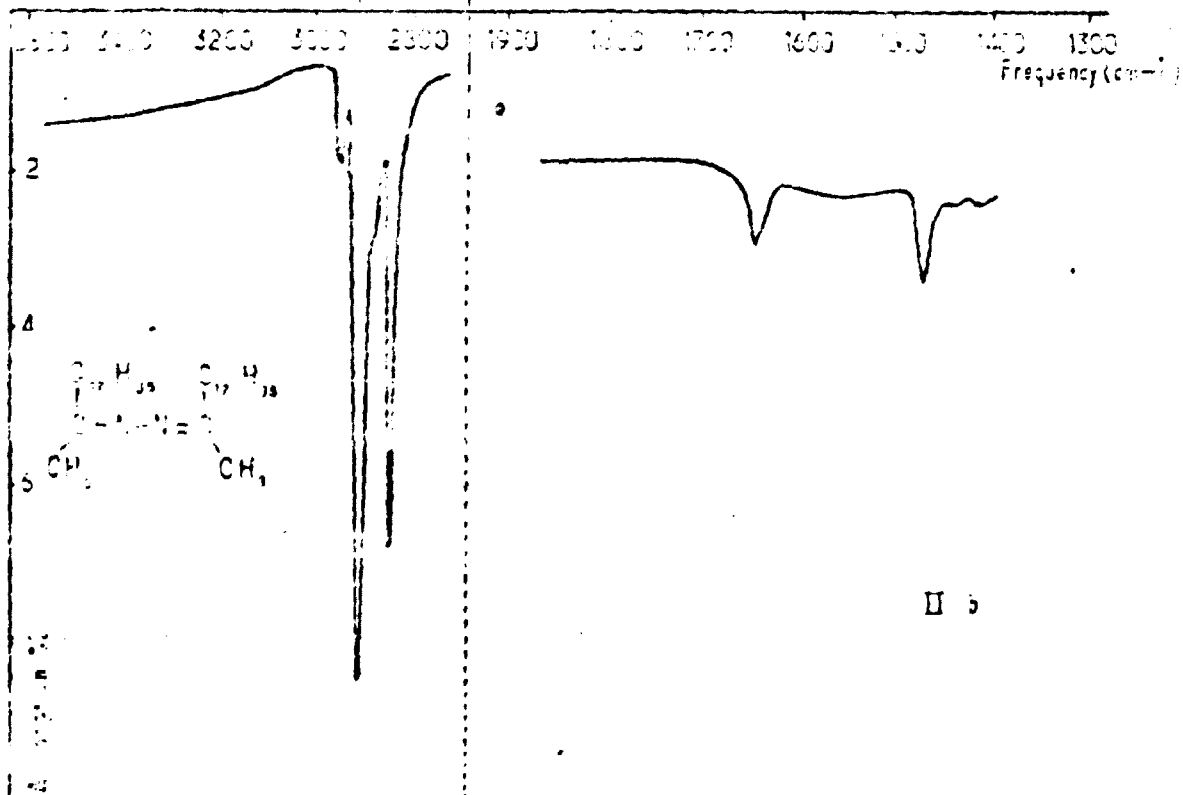
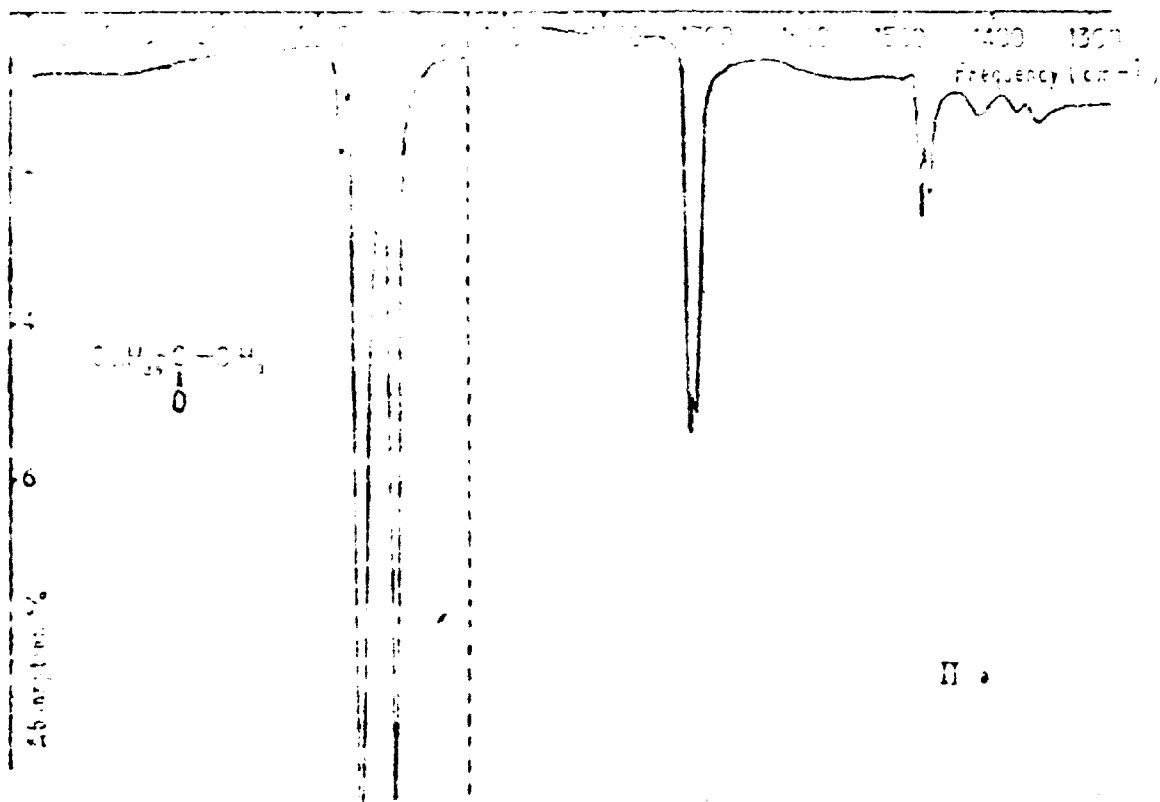
b) pyrazolone.

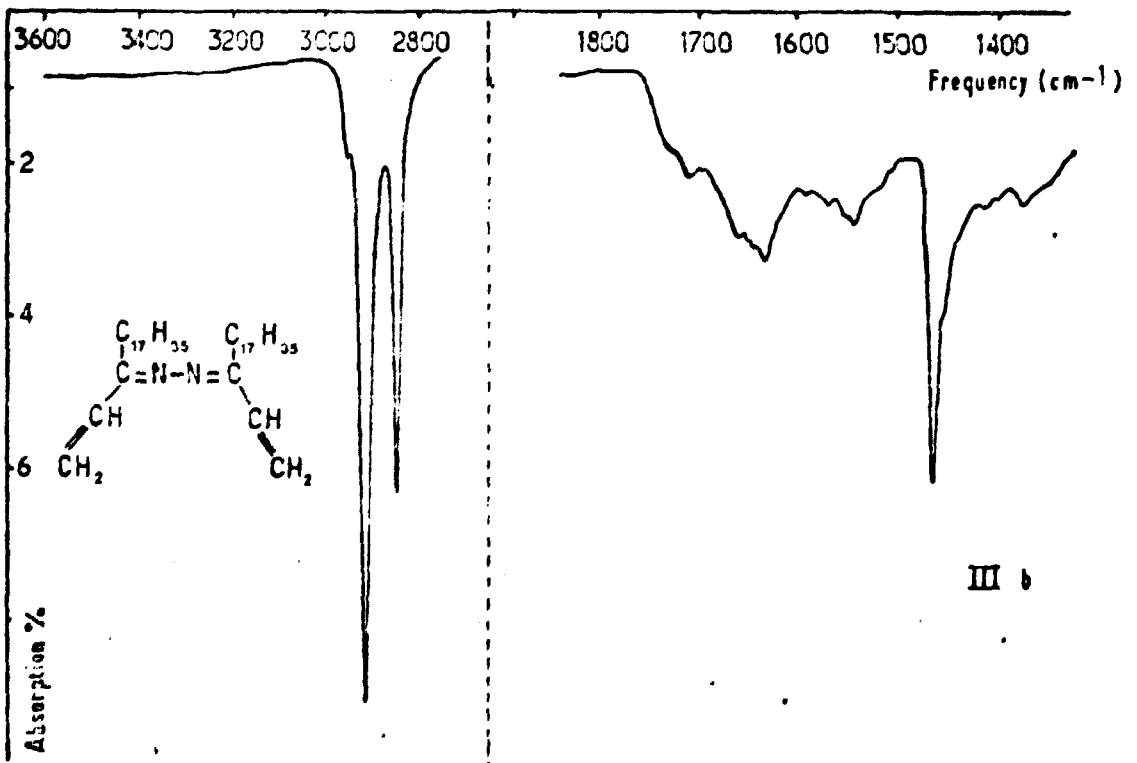
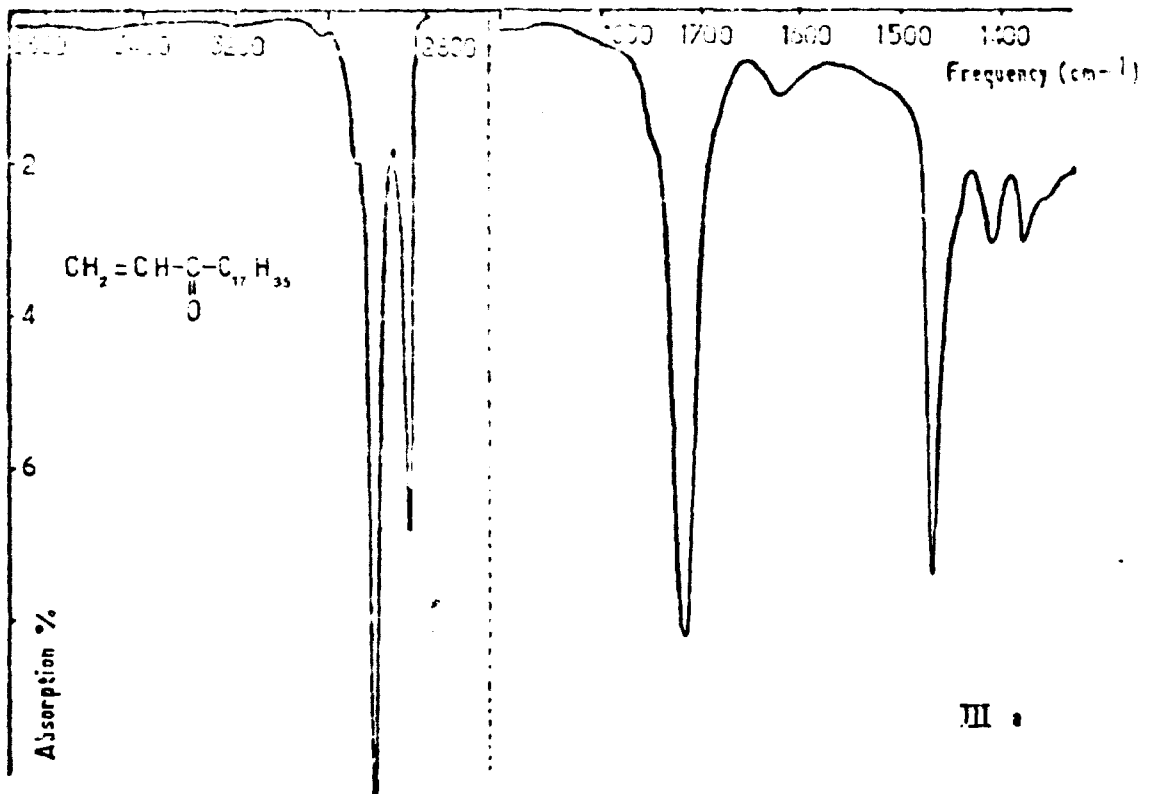
Fig. VII : Spectre de transmission de :

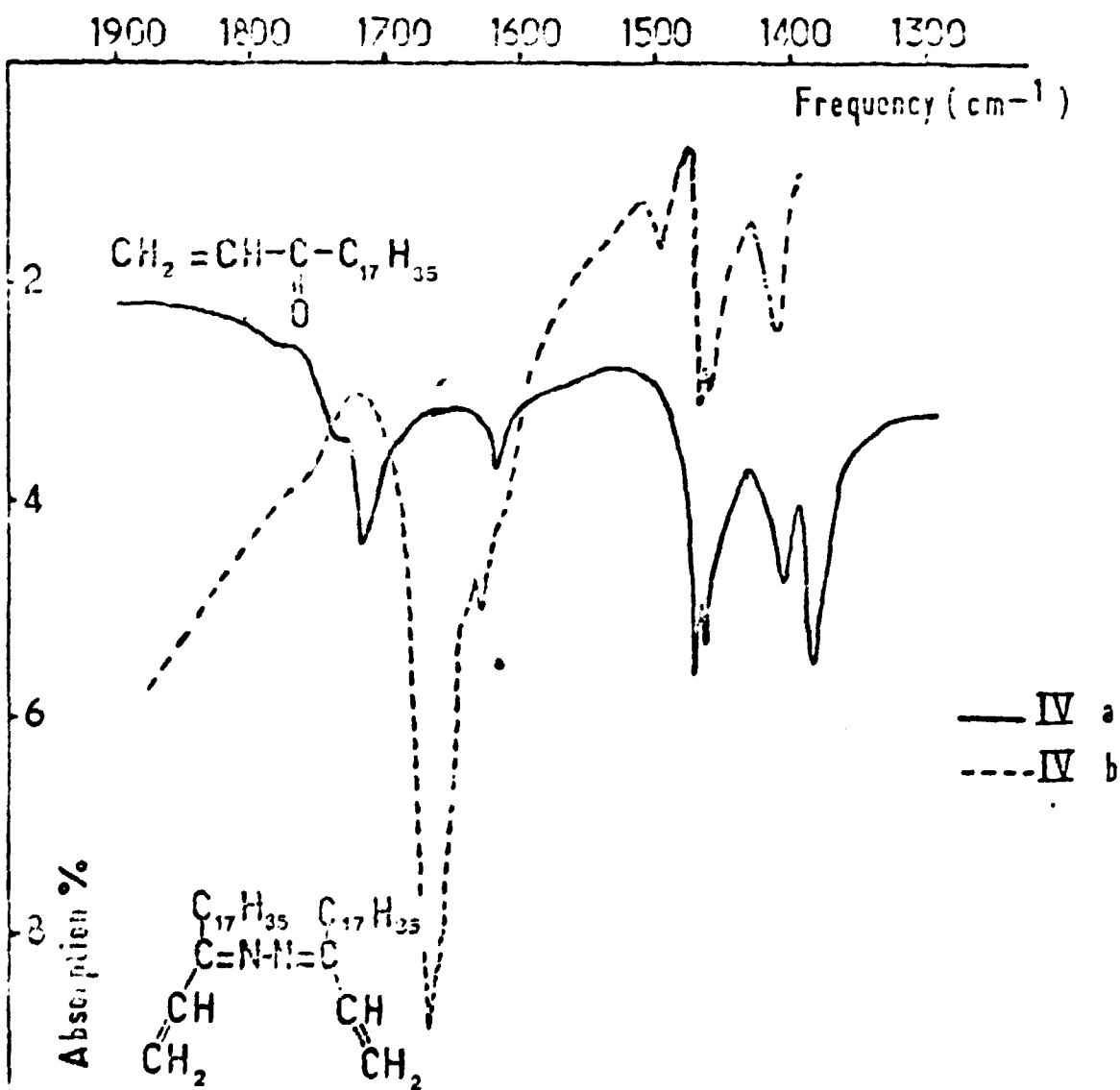
a) diester dérivé de l'hydroquinone

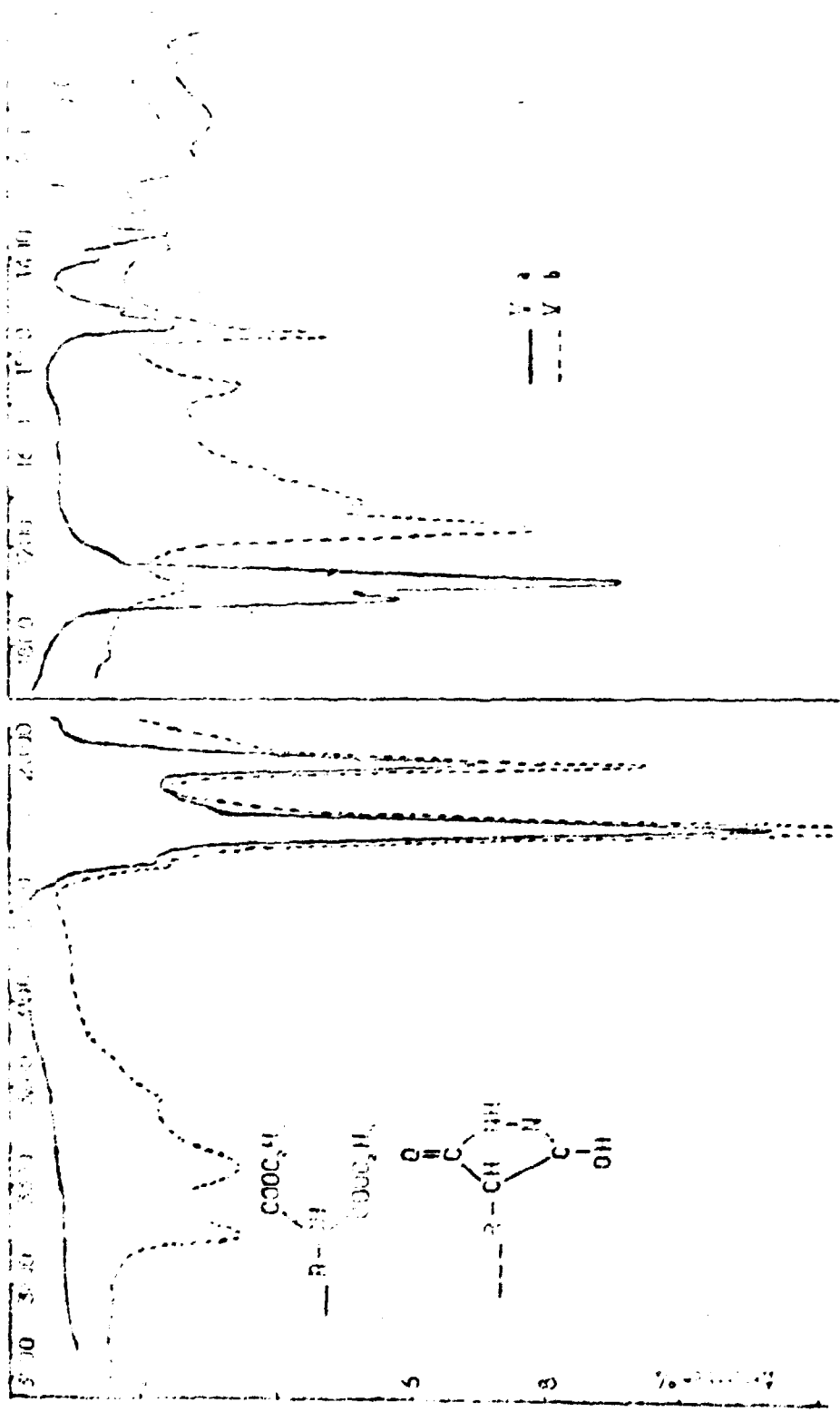


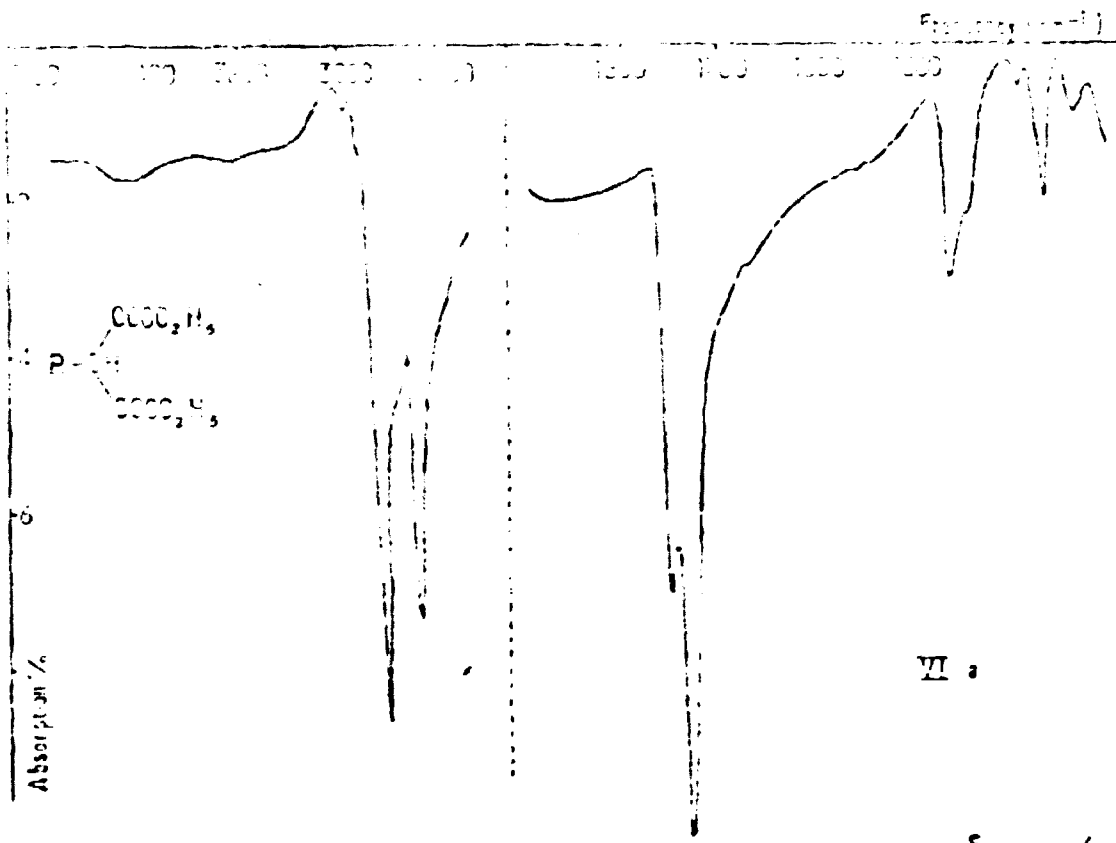




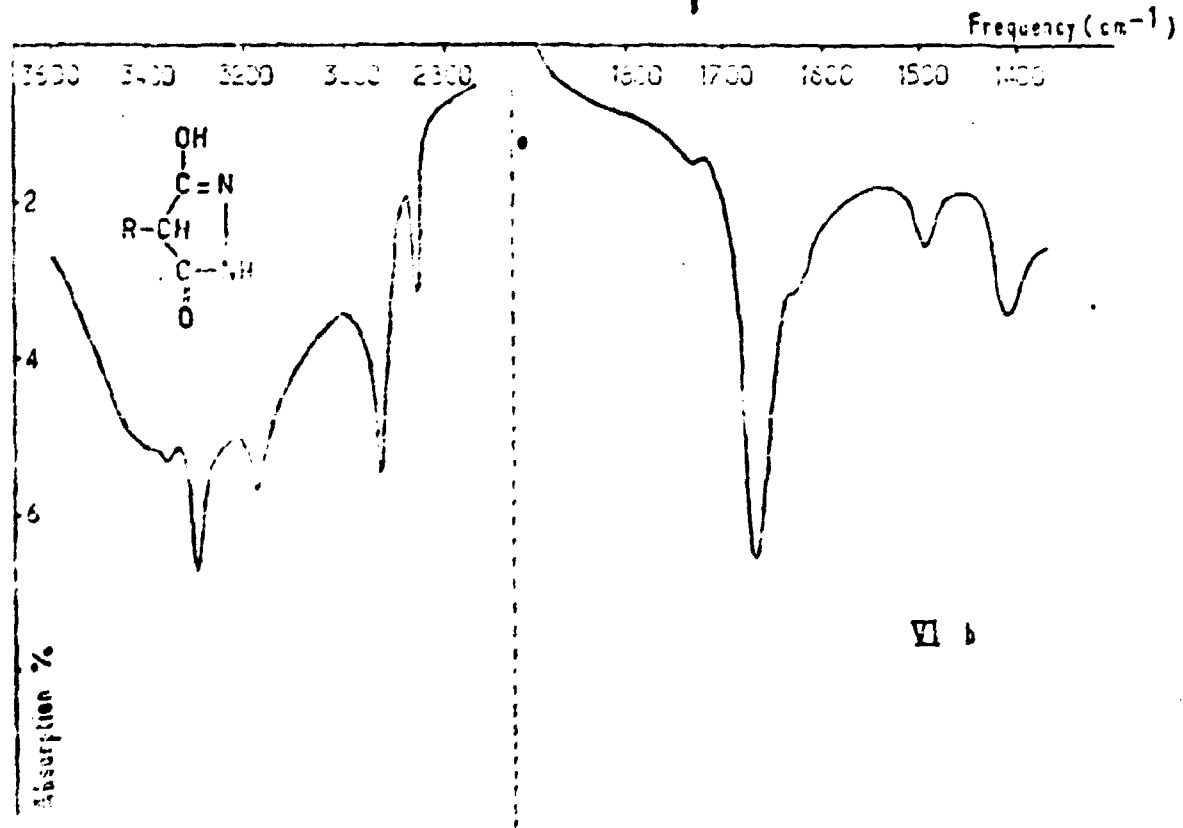




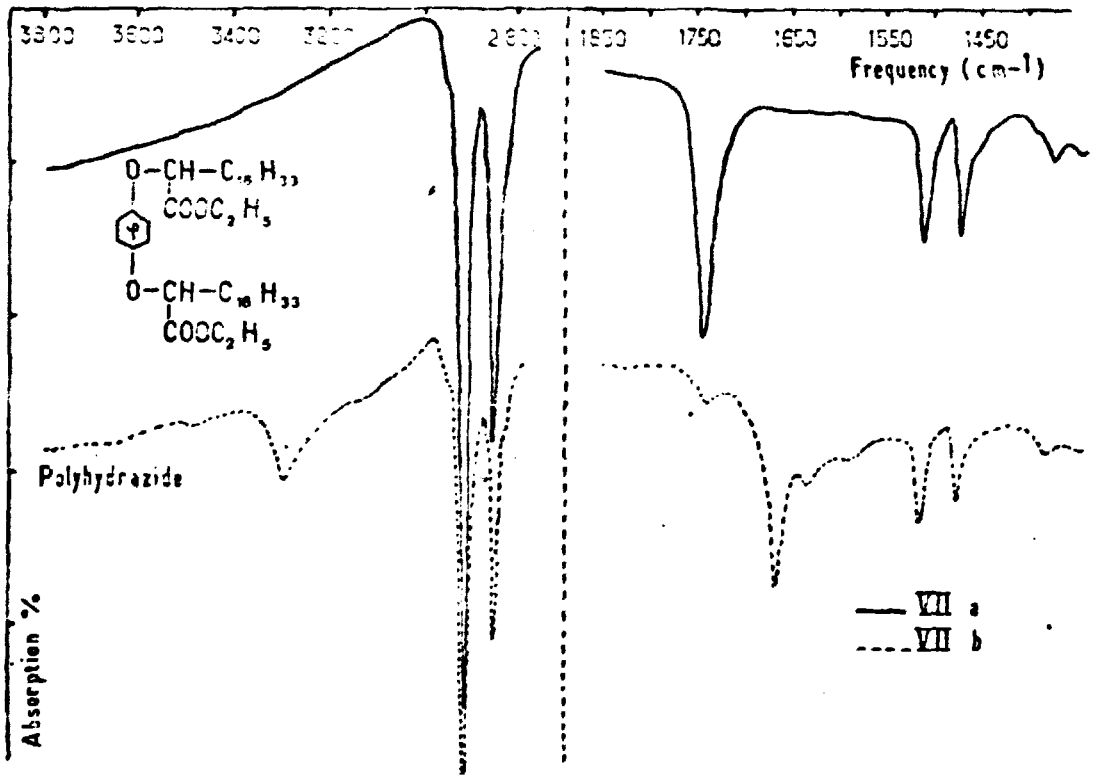




VI a



VI b



B I B L I O G R A P H I E

- (1) C. ROSILIO, A. RUAUDEL-TEIXIER
Journal of Polymer Sciences
- (2) A. BARRAUD, A. ROSILIO
Colloque International sur la Microélectronique Avancée.
Paris 1970 - Ed. CHIRON Vol. II, 885.
- (3) B.V. IOFFE, K.N. ZELENIN
Translated from Zhurnal Obschei Khimii Vol. 33, 3589 (1963)
- (4) E.R. BLOUT, M. FIELDS
J. Am. Chem. Soc . 70-189 (1948).
- (5) P.E. GAGNON, J.L. BOIVIN, R. MAC DONALD, L. YAFFE
Can. J. Chem. 32 - 823 (1954)
- (6) A.H. FRAZER, F.I. WALLEMBERGER
Journal of Polymer Sciences - Part. A, Vol. 2 - 1147 (1964)
Journal of Polymer Sciences - Part. A, Vol. 2 - 1175 (1964)
- (7) Y. IWAKURA, K. UNO, S. HARA, S. KUROSAWA
Journal of Polymer Sciences - Part. A, Vol. 6 - 3857 (1968)

Manuscript reçu le 27 novembre 1978



Edité par

le Service de Documentation

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay

Boîte Postale n° 2

91190 - Gif-sur-YVETTE (France)