

N° d'ordre : 36/2010-M/CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET OPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

HOUARI BOUMEDIENNE

FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

*Présenté pour l'obtention du diplôme de **MAGISTER***

En : chimie

Spécialité: Chimie Organique Appliquée

Par: *Mme ABED Salima née RAHOU*

Thème

***SYNTHESE ET ETUDE DES PROPRIETES DE
SURFACE D'UNE SERIE DE COMPOSES
TENSIOACTIFS A BASE DES ACIDES GRAS***

Soutenue publiquement le 20 / 07 / 2010, devant le jury composé de:

Mr M. H GUERMOUCHE	Professeur à l'USTHB	Président
Melle L. BADACHE	Maître de Conférences à l'USTHB	Directrice de mémoire
Mr S. BOUDAH	Professeur à l'USTHB	Examineur
Mr F. METREF	Maître de Conférences à l'USTHB	Examineur

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie des composés tensioactifs sous la direction de Mademoiselle Leïla BADACHE, Maître de conférences à l'Université des Sciences et de la Technologie HOUARI Boummédiène.

Je suis heureuse aujourd'hui, de pouvoir exprimer à Mademoiselle BADACHE Leïla, ma profonde gratitude pour son aide, ses encouragements, son optimisme et sa grande expérience scientifique et pédagogique dont elle m'a fait bénéficier en dirigeant ce travail, je la remercie aussi de m'avoir accueilli au sein de son équipe et de m'avoir confié le sujet de cette thèse.

J'adresse également mes plus vifs remerciements à Monsieur le professeur M. H GUERMOUCHE de l'honneur qu'il me fait en présidant ce jury.

Que monsieur le Professeur S. BOUDAH, veuille bien accepter mes sincères remerciements pour avoir bien voulu examiner et critiquer ce travail.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur F. METREF, Maître de conférences, pour l'intérêt qu'il a apporté à ce travail en acceptant de l'examiner et de le critiquer.

Mes remerciements vont aussi à tous les membres du Laboratoire de Synthèse Organique.

J'exprime mon amitié et mes remerciements à tous mes collègues.

Dédicaces

A La mémoire de mon père

A ma très chère mère

A mon mari

A mes sœurs et frères

A tous ceux qui me sont chers

SOMMAIRE

SOMMAIRE

	Page
INTRODUCTION	
<u>CHAPITRE I : Généralités sur les composés tensioactifs</u>	
I- DIFINITION	4
II- NOMENCLATURE DES COMPOSES TENSIOACTIFS	4
III- STRUCTURE DES COMPOSES TENSIOACTIF	5
IV- DIFFERENTES CATEGORIES DES COMPOSES TENSIOACTIFS	5
a- Les surfactants anioniques	5
b- Les surfactants non ioniques	6
c- Les surfactants amphotères	6
d- Les surfactants cationiques	6
V- TENSION SUPERFICIELLE	8
VI- CONCENTRATION MICELLAIRE CRITIQUE	8
VII- LES MICELLES	8
VIII- LES DIFFERENTS TYPES DE MICELLES	9
IX- LES PROPRIETES DES COMPOSES TENSIOACTIFS	9
a- Mouillage	9
b- Pouvoir émulsifiant	10
c- Pouvoir dispersant	10
b- Le moussage	11
e- La détergence	11
X- APPLICATIONS DES COMPOSES TENSIOACTIFS	12
BIBIOGRAPHIE	13

CHAPITRE II : Etude de la réaction de la diamine sur l'acide organique

I- INTRODUCTION	14
II-ETUDES BIBLIOGRAPHIE DE LA REACTION DES DERIVES DE LA DIAMINE SUR LES DERIVES D'ACIDE	14
III- LA REACTION DE LA 1.3-DIAMINOPROPANE SUR LES ACIDE GRAS	22
III-1 REACTION	22
a- PREMIERE ETAPE DE LA REACTION: Réaction de condensation des acides gras sur la 1,3-diaminopropane	22
- Réaction	23
- Etude mécanistique de la réaction	23
- Mode opératoire	23
b- DEUXIEME ETAPE DE LA REACTION: Réaction de l'acide chlorhydrique sur les produits synthétisés	27
- Réaction	27
- Mode opératoire	27
III-2 ETUDES SPECTROSCOPIQUES	29
- Spectre infrarouge	29
- Spectre UV	29
- Interprétation des spectres	35
IV- CONCLUSION	36
BIBLIOGRAPHIE	36

CHAPITRE III: Etudes des propriétés de surface

I- RAPPEL SUR LES PROPRIETES DE SURFACE	37
I-1. INTRODUCTION	37
I-2. TENSION SUPERFICIELLE	37
a- Principe	37
b- L'Appareillage	38
c- La mesure	38
- Méthode de la lame	39
- Méthode de l'étrier	39
I-3. LES DIFFERENTS GRANDEURS INFLUENCANT LA TENSION SUPERFICIELLE ET LA CONCENTRATION MICELLAIRE CRITIQUE	40
a- Effet de la température	40
b- Effet de l'électrolyte	41
c- Effet de substances organiques	41
d- Effet de la longueur de chaîne	41
I-4. NOTION DE POINT DE KRAFFT	41
a- Définition	41
b- Effet de la longueur de chaîne sur Point de Krafft	41
c- Détermination du point de Krafft	42
I-5. NOTION DE BALANCE HYDROPHILE/ LIPOPHILE (HLB)	42
I-6. ETUDE DES PROPRIETES MOUSSANTES	43
a- Pouvoir moussant	43
b- méthode de détermination du pouvoir moussant	44
c- méthode de détermination de la stabilité de la moussant	44
II- PARTIE EXPERIMENTALE	44
II-1. DETERMINATION DES GRANDEURS DE SURFACE: <i>Tension superficielle et concentration micellaire critique</i>	44
a- Par tensiométrie	44

b- Par conductimétrie	47
II-2 RESULTATS ET DISCUSSIONS	50
II-3 DETERMINATION DES PROPRIETES MOUSSANTES : <i>pouvoir moussant et stabilité de la mousse</i>	51
a- formation de la mousse	51
b- Stabilité de la mousse	53
II-4 DETERMINATION DU POINT DE KRAFFT	55
IV- CONCLUSION	58
BIBLIOGRAPHIE	59

CONCLUSION GENERALE

INTRODUCTION

L'importance des composés tensioactifs vient de leurs nombreuses applications qui ne cessent de s'élargir. On les rencontre dans divers domaines: la biologie, la chimie du médicament, l'industrie routière, détergents, l'industrie textile,...

Notre pays importe de grandes quantités et à des coûts élevés des dopes qui sont utilisés dans les bitumes pour améliorer l'adhésion entre bitume et agrégats [1] et aussi comme inhibiteur de corrosion.

Ces produits sont des composés tensioactifs cationiques sous forme de chlorhydrate.

La détérioration du revêtement routier est souvent due à un défaut d'adhérence entre le bitume et l'agrégat. 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 alcalines (le calcaire).

La figure suivante illustre le schéma d'adhésivité entre bitume et agrégats en présence du tensioactif [2-4].

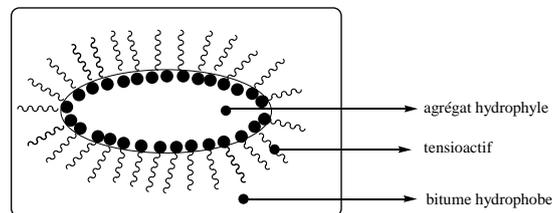


Figure 1 : schéma d'adhésivité entre bitume et agrégat.

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.

Notons que vers les années 2000, la consommation annuelle en dopes, utilisée à l'échelle nationale est de plus de vingt tonnes, la SO.NA.T.RO. (Société Nationale des Travaux Routiers) à elle seule, consomme huit à dix tonnes.

En ce qui nous concerne comme applications, nous nous sommes intéressés aussi au problème de la corrosion. Par 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 [5-6] et surtout les tensioactifs cationiques sous forme de chlorhydrate, constituent la classe d'amphiphile la plus commode à aborder cette problématique

L'objectif de notre travail est la préparation et l'étude des propriétés de surface d'une série de composés tensioactifs cationiques de type chlorhydrate de 2-alkyl-1,4,5,6-tétrahdropyridinium de structure suivante:

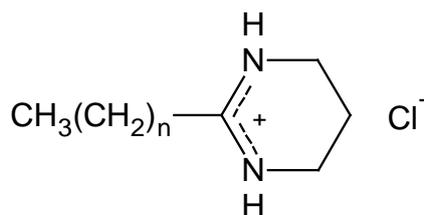


Schéma1 : Chlorhydrate des 2-alkyl-1,4,5,6-tétrahydropyrimidinium avec $n = 8, 10, 12$ et 14

Les chlorhydrates des 2-alkyl-1,4,5,6-tétrahydropyrimidinium ont été obtenus selon la réaction suivante:

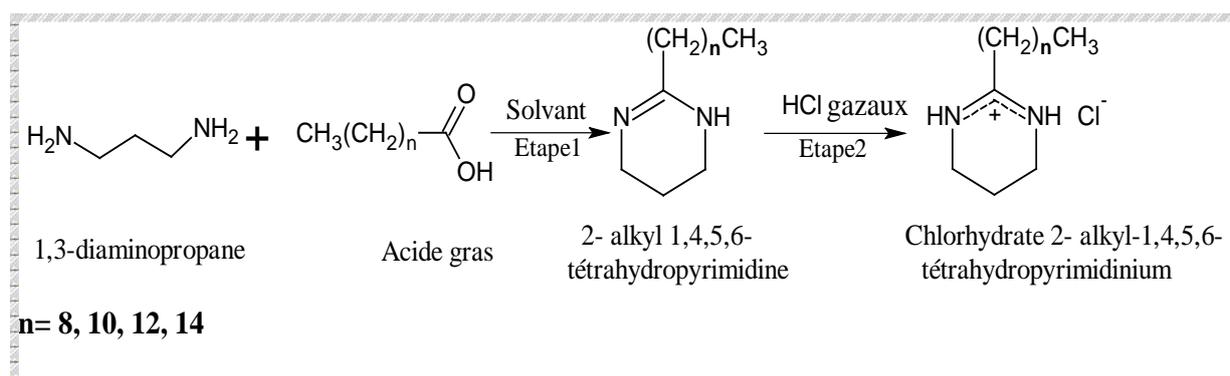


Schéma 2 : Synthèse du chlorhydrate des 2-alkyl-1,4,5,6-tétrahydropyrimidinium

Ces composés sont à base d'acides gras, **produits disponibles en ALGERIE**. La méthode de synthèse proposée est simple et économique.

Les acides que nous avons utilisés sont:

- Acide caprique (décanoïque) $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_8 \text{COOH}$
- Acide laurique (dodécanoïque) $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{10} \text{COOH}$
- Acide myristique (tétradécanoïque) $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{12} \text{COOH}$
- Acide palmitique (héxadécanoïque) $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{14} \text{COOH}$

Nous avons proposé ce travail, dans le cadre de magister, afin d'utiliser les produits que nous allons synthétiser comme inhibiteur de corrosion et aussi comme dope d'adhésivité.

Pour ces domaines d'application, les composés tensioactifs synthétisés, ne nécessitent pas des degrés de pureté élevés donc les analyses spectroscopiques usuelles en chimie organiques comme la résonance magnétique nucléaire du proton RMNH et du carbone RMNC, la spect de masse ainsi que l'analyse élémentaire n'ont pas été étudiées.

Dans ce travail, nous commencerons par présenter les caractéristiques des composés tensioactifs

Le deuxième chapitre fait l'objet de l'étude de la réaction des dérivés des acides carboxyliques sur les diamines.

Le troisième chapitre sera consacré à l'étude des propriétés de surface des produits synthétisés

Enfin, nous présenterons quelques perspectives que nous ont inspiré les résultats de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- [1]. Havre, T. E.; Sjöblom, J. Coll. Surf. A: Phys. Eng. Asp., **2003**, 228, 131-142
- [2]. Jada, A.; Florentin, C.; Mariotti, S. Adv. Coll. and Int. Sci., **2004**, 108-109, 127-132
- [3]. Richardson, F. B. Spec. Publ. R. Soc. Chem., **1992**, 107, 161-183
- [4]. Deyab, M. A. Corros. Sci., **2007**, 49, 2315-2328
- [5]. Asefi, D.; Arami, M.; Mahmoodi, N. M. Corros. Sci., **2009**, 51, 1817-1821
- [6]. Asefi, D.; Arami, M.; Mahmoodi, N. M. Corros. Sci., **2010**, 52, 794-800

**CHAPITRE I : Généralités sur les composés
tensioactifs**

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 [1].

La molécule tensioactif, surfactant ou amphiphile possède une structure caractéristique, très souvent linéaire. Celle-ci est constituée en même temps d'une partie hydrocarbonée hydrophobe, et une partie hydrophile [2,3].

Elle est représentée de la façon suivante (*Schéma 1*).

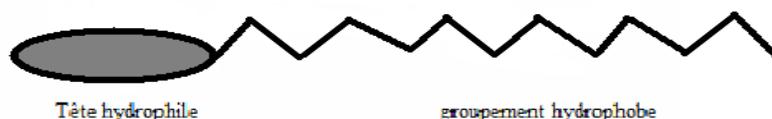


Schéma 1 : Structure d'un composé tensioactif

II- NOMENCLATURE DES COMPOSES TENSIOACTIFS

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 anglo-saxons 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 tensioactif 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, mouillant, dispersant, émulsifiant, moussant, bactéricide,

Inhibiteur de corrosion, antistatique et ou dans des structures de type membrane, microémulsion, cristal liquide, liposome, ou gel [1].

III- STRUCTURE DES COMPOSES TENSIOACTIFS

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

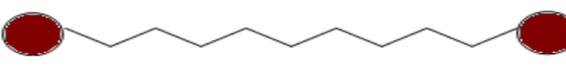
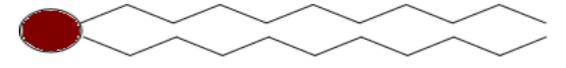
Structure	Type
	Géminé
	Bolaforme
	Bolaforme
	Bicaténar
	Tricaténar
	Tensioactif asymétrique

Tableau 1: Structure de quelques composés amphiphiles

 Partie hydrophile

 Partie hydrophobe

IV- DIFFERENTES CATEGORIES DES COMPOSES TENSIOACTIFS

Vu le grand nombre de composés tensioactifs qui existent, il a été nécessaire d'établir une classification, cette dernière fait ressortir quatre catégories, selon la charge portée par la partie hydrophile: non ioniques, cationiques, anioniques et amphotères.

a- Les surfactants anioniques [4]

Ce type de composés se dissocie en un anion et un cation. Le cation est généralement un métal alcalin.

La production annuelle de ce type surfactant représente environ 65% (4284.10³tonnes) dans le monde.

Le schéma 2 suivant représente la structure d'un tensioactif du type anionique.

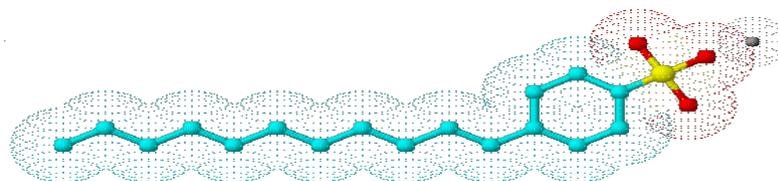


Schéma2: Structure du dodécylsulfonate de sodium ($C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3^-Na^+$),

○ C ● S ● O ● Na

b- Les surfactants non ioniques [1]

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 surfactants 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.

Ce type de composé, en production annuelle, il vient au deuxième rang par ordre d'importance industrielle avec un peu moins de 28 % (1845.10^3 tonnes) du total.

Le schéma 3 suivant représente la structure d'un tensioactif du type non ionique.

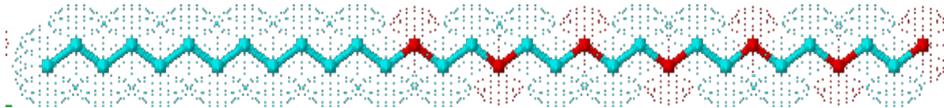


Schéma 3: Structure d'un tensioactif non ionique,
 ◦ C • O

c- Les surfactants amphotères [1]

Les tensioactifs les plus récents sont les surfactants amphotères. 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.

Le schéma 4 suivant représente la structure d'un tensioactif du type amphotère.

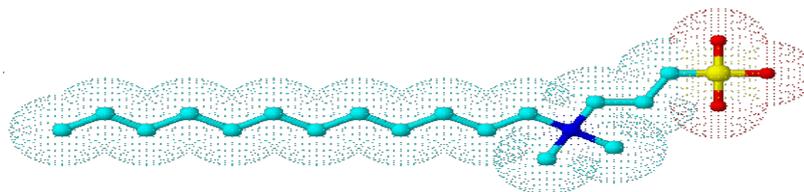


Schéma 4: Structure d'un tensioactif amphotère,
 ◦ C • S • O • N

d- Les surfactants cationiques [5-6]

Ces surfactants 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.

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 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, d'encre, de pigments, de pâtes à papier, 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. Se dissocient en solution aqueuse en un cation organique et un anion généralement de type halogénure. La grande majorité de ces surfactants sont des composés azotés de type sel d'amine grasse ou d'ammonium quaternaire.

Le schéma 5 suivant représente la structure d'un tensioactif du type cationique.

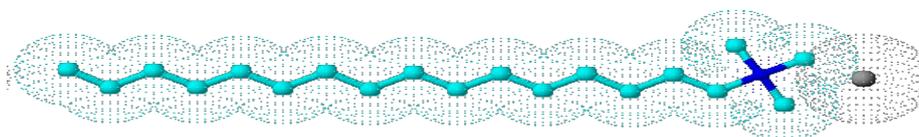


Schéma 5: Structure d'un tensioactif cationique,
 $\circ C \bullet N \circ Br$

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).

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

Agents tensioactifs	Exemple de structure	Utilisations
Anioniques	$R-SO_3^- Na^+$	Détergent.
Cationiques	$R-N^+ (CH_3)_3 Br^-$	Bactéricides, fongicides, adoucissants des textiles et antistatiques.
Non ioniques	$C_9H_{19}-C_6H_4-O-(CH_2-CH_2-O)_n-H$	Emulsifiants, solubilisant, dispersants, anti-moussants.
Amphotères	$R-NH_2^+-CH_2-CO_2^-$	Détergents, bactéricides, fongicides, anticorrosifs, Adoucissants de textiles, Antistatiques, actifs quelque soit le domaine de PH.

Tableau 2: Différents types d'agents tensioactifs

R= chaîne alkyle grasse

V- TENSION SUPERFICIELLE (voir chapitre III)

Grâce à leurs structures, les composés tensioactifs sont adsorbés majoritairement à la surface ou aux interfaces (schéma 2)

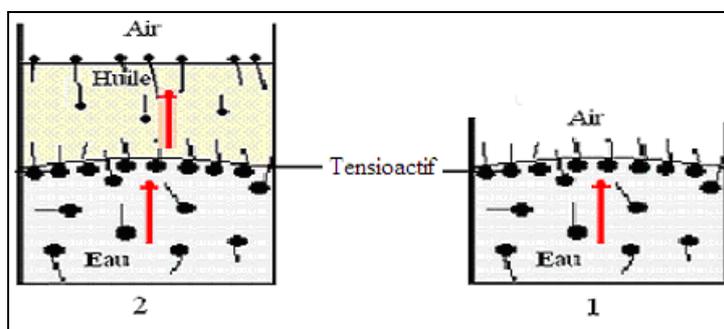


Figure 1: L'adsorption des tensioactifs à la surface air/eau (1) et aux interfaces eau/huile (2)

VI- CONCENTRATION MICELLAIRE CRITIQUE

L'adsorption des tensioactifs en surface est limitée par la saturation de la surface [7]. 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.

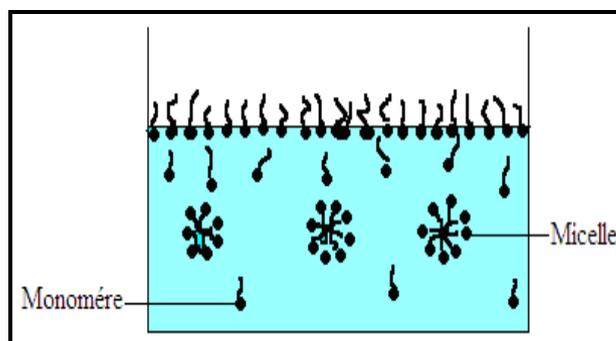


Figure 2: Tensioactif dans l'eau

VII- LES MICELLES

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 varient de 1 à 3 nm [7]. 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 [7].

VIII- 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 [8].

Le schéma suivant représente les différentes structures des micelles.

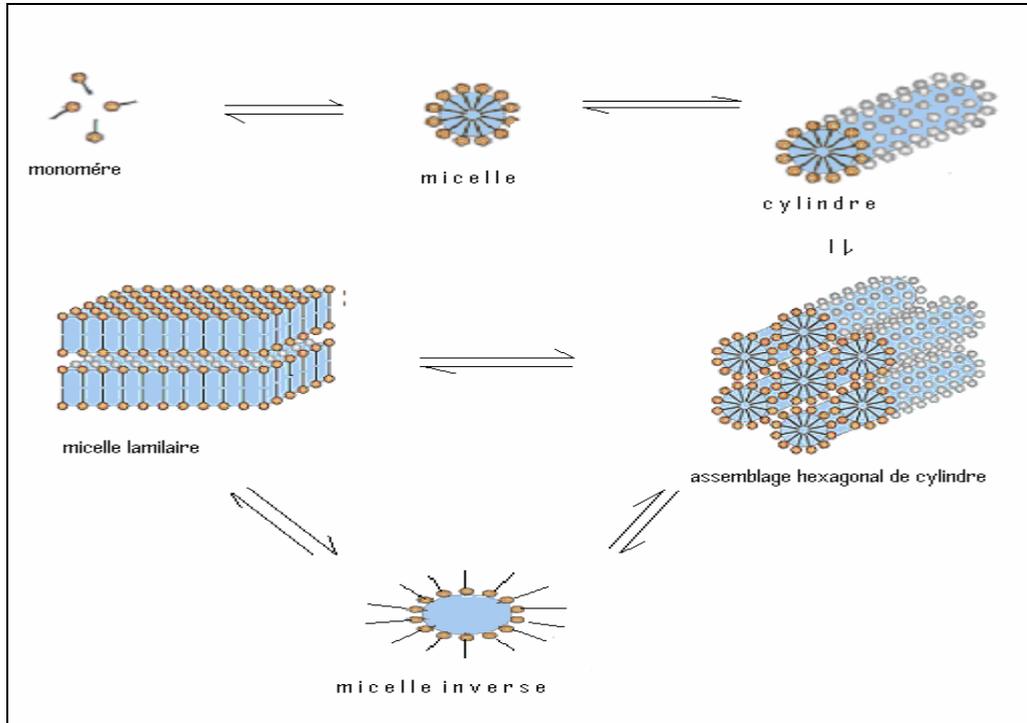


Figure 3 : Evolution de la structure des micelles en fonction de l'augmentation de la concentration en tensioactifs

IX- LES PROPRIETES DES COMPOSES TENSIOACTIFS

La structure particulière confère aux composés tensioactifs des propriétés intéressantes tel que le mouillage, l'émulsification, le moussage, la détergence [9].....

a- Mouillage

Grâce au phénomène d'adsorption, les tensioactifs améliorent le mouillage qui est déterminé par la valeur appelé aussi angle de mouillage ou de contact. Ce dernier diminue avec la tension superficielle de la solution tensioactive. Le schéma suivant représente ce phénomène.

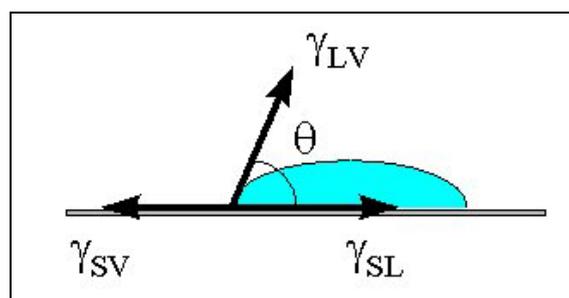


Figure 4: L'adsorption liquide/solide

γ_{LV}	Adsorption liquide vapeur
γ_{LS}	Adsorption liquide solide
γ_{SV}	Adsorption solide vapeur
$\theta = 0$	Solide parfaitement mouillable
$0 < \theta < 90^\circ$	Solide plus ou moins mouillable
$90^\circ < \theta < 180^\circ$	Solide plus ou moins non mouillable

b- Pouvoir émulsifiant

Ce phénomène d'adsorption fait également baisser la tension interfaciale. Cet effet favorise l'émulsification qui est une dispersion colloïdale de deux liquides non miscibles [9].



Figure 5 : La forme d'émulsion

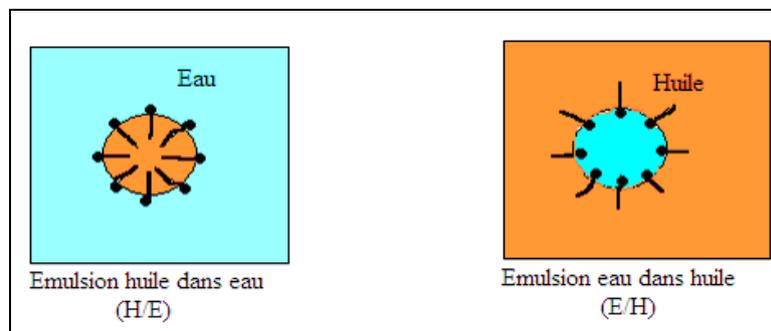


Figure 6: Phénomène d'émulsification E/H et H/E.

Le pouvoir émulsionnant est le degré d'aptitude d'un produit à faciliter la formation d'une émulsion [9].

Le pouvoir émulsionnant est mesuré via la fabrication d'une émulsion standard et le suivi de sa stabilité par observation visuelle. La méthode d'émulsification est déterminée par la vitesse et le temps d'agitation ainsi que par la nature et la fraction volumique de la phase dispersée. L'efficacité du tensioactif correspond à la mesure de la stabilité de l'émulsion par comparaison à une émulsion de référence. Les tests de stabilité sont généralement accélérés par le stockage à haute température (40 à 50°C) mais les mesures peuvent durer plusieurs jours.

c- Pouvoir dispersant

Degré d'aptitude d'un produit à provoquer une dispersion, constituée de plusieurs phases dont l'une est continue et l'autre est finement répartie [9].

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 importantes, elles sont d'une gêne considérable dans le cas des eaux

résiduaux ménagères ou industrielles, donc il faut les former, les stabiliser et les détruire. Les dispersions aqueuses ont été divisées en trois groupes:

- **Les suspensions** sont des systèmes constitués d'une phase liquide et d'une phase solide. Leurs floculations et leurs applications dans la purification des minerais ont fait l'objet de plusieurs études.

- **Les émulsions** [10] sont des systèmes constitués de deux phases liquides. Leurs stabilités et leurs préparations ont fait aussi l'objet de plusieurs travaux.

- **Les mousses** sont formées d'une phase gazeuse et d'une phase liquide. Beaucoup de travaux sur les facteurs de leur stabilité ont été faits.

d- Le moussage

La mousse est un ensemble de cellules gazeuses séparées par des lames fines de liquide et forment par juxtaposition des bulles qui donnent un gaz dispersé dans le liquide. Les tensioactifs améliorent le moussage car cette adsorption compense l'augmentation de surface due à la formation des bulles [7].

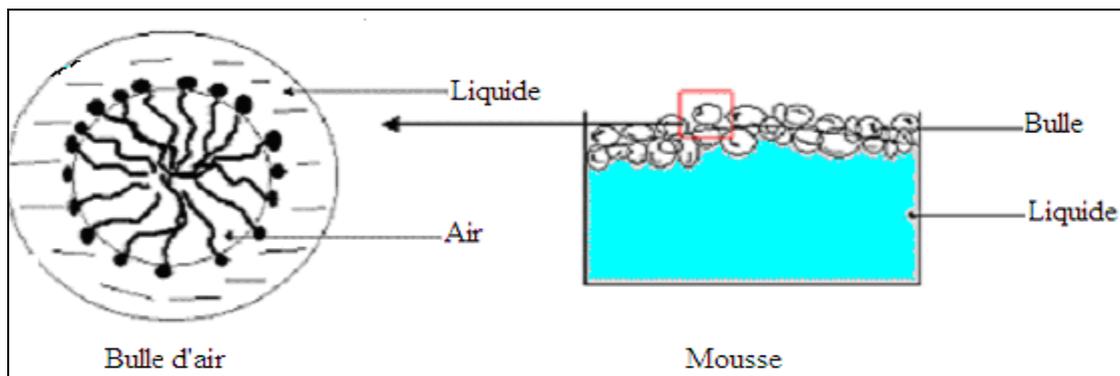


Figure 7: Formation de la mousse

e- La détergence

La détergence est le processus selon lequel des salissures sont enlevées et mises en solution. La majorité des opérations de la vie courante concernant le lavage mettent en jeu un antagonisme existant entre les contaminants et l'eau. Pour remplir son rôle, le détergent doit être capable de plusieurs actions

- permettre à la solution de mouiller la surface du solide,
- déplacer les contaminants,
- et permettre l'enlèvement des saletés sous forme de suspension

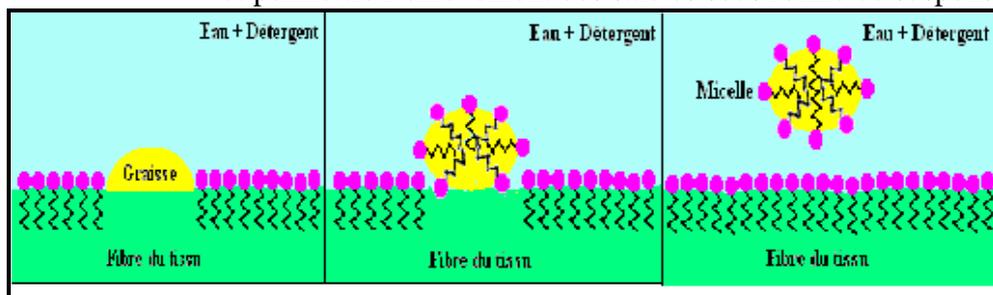


figure8 : Le pouvoir détergent

L'ensemble des propriétés déjà vues pour les agents de surface est à la base de la détergence. En effet, le caractère mouillant, permet la désorption des souillures de leur support, et les effets: émulsifiants, solubilisant et dispersant donnent aux liquides de lavage la propriété d'éliminer les souillures [7].

X- APPLICATIONS DES COMPOSES TENSIOACTIFS

Le comportement des agents de surface présente un intérêt également fondamental. De nos jours, plusieurs chercheurs travaillent sur ce type de composés, en étudiant les propriétés thermodynamiques, cinétique, catalyse micellaire ainsi que l'activité de surface et de l'interface.

La matière première des agents de surface est à base des hydrocarbures ou des corps gras d'origine animale ou végétale.

L'agent de surface, le plus ancien, est le savon de formule suivante RCOO^-Na^+ [11], avec R : Chaîne d'alkyle grasse.

Toutefois, son utilisation est assez limitée vu sa précipitation en eau dure, son hydrolyse en milieu acide ainsi que son insolubilité dans les eaux riches en électrolytes.

Les premiers agents de surface synthétiques ont été préparés à la fin du 18^{ème} siècle, mais leur production ne s'est développée qu'à partir de la deuxième guerre mondiale et cela grâce aux progrès de la chimie organique et de la pétrochimie, et du fait aussi de leurs applications.

La grande variété des propriétés des agents de surface les fait utiliser dans un grand nombre de secteurs [3]. Le tableau 3 regroupe les différents secteurs ainsi que les différentes applications des composés tensioactifs.

Secteurs	Applications
Domestique	Détergents, savons, cosmétiques, dispersants, Solubilisant...
Agriculture	Emulsifiants, mouillants, dispersants, Agents anti-mossant pour engrais...
Industrie des textiles	Agents de lavage, solubilisant de teinture, Adoucissants, antistatiques, assouplissants
Industrie pharmaceutique	Désinfectants, bactéricides, émulsifiants, Dispersants, solubilisant.....
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 contenu Dans les gisements.

Tableau 3: Différents domaines d'application des agents de surfaces

Le tableau suivant montre quelques propriétés et le domaine d'application de chaque type de composés tensioactif:

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 shampooings Pharmacologie Industrie textile
Non ionique	Emulsionnant Dispersant Lubrifiant Solubilisant	Cosmétologie : eau de Cologne, shampooing Mouillage rapide des végétaux, conservation des produits à froid, composition de certains médicaments.

Tableau 4: Les différentes propriétés des composés tensioactifs

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Mittal K.L.; « Solution chemistry of surfactants », Plenum press, New York, (1979)
- [2] Schwartz A.M., Perry J.W.; « Surface Active Agents and Detergents », Knieger R.E. publishing company, New York, Tome 1, (1945)
- [3] Schwartz A.M.; Perry J.W.; « Surface active agents and detergents », Knieger R.E. publishing company, New York, Tome 2 (1977)
- [4] Linfield W.M. Dekker M. ; Anionic Surfactants-Surfactant Science Series», Volume 7, New York, (1976)
- [5] Jungerman E. Dekker M. ; Cationic Surfactants-Surfactant Science Series», Volume 4, New York, (1970)
- [6] James Richmond M.;« Cationic Surfactants-Surfactant Science Series», 3, Volume 34 New York, (1990)
- [7] Rosen. M. J.;«Surfactants and interface phenomena», Wiley J and Sons, (1978)
- [8] Menger F.M. ; « Accounts of Chemical Research », 12, 4, 111-117. (1979)
- [9] Port J. ; « Les dispersions aqueuses, suspension, émulsion mousses », Paris, (1975)
- [10] Becher P.; « Emulsion Theory and Practice», Reinhold; New York, (1966)
- [11] Francois R. ; « Les Industries des Corps Gras », (1974)

**CAPITRE II : *Etude de la réaction de la
diamine sur l'acide organique***

I- INTRODUCTION

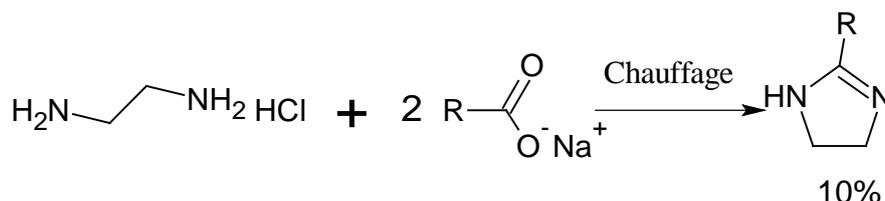
Dans le cadre de notre travail, nous nous intéressons à la synthèse des composés tensioactifs cationique du type pyrimidinium en utilisant comme précurseurs pour ces synthèses le cycle pyrimidine synthétisé à partir des acides gras carboxyliques et les diamines. La N-alkylation de ces cycles conduit à des composés à propriétés tensioactives.

II- ETUDE BIBLIOGRAPHIE DE LA REACTION DES DERIVES DE LA DIAMINE SUR LES DERIVES D'ACIDE

Plusieurs travaux ont été publiés sur la synthèse des cycles pyrimidines (cycles à six atomes). Vu la disponibilité d'une bonne documentation sur les imidazolines (cycles à cinq atomes), nous nous sommes intéressés aussi à la littérature sur la synthèse de ces composés et cela afin de trouver un prototype simple et économique que nous pourrions appliquer pour la synthèse des cycles pyrimidines.

Nous retraçons uniquement les travaux publiés on utilisant les diamines et les dérivés des acides carboxyliques.

En 1894 Ladenburg A [1], a synthétisé des produits cyclique de type imidazolines, par chauffage d'un mélange de chlorhydrate de l'éthylène diamine et d'un excès d'acétate de propanoate ou de butanoate de sodium suivant le schéma 1 :



R= CH₃ ; C₂H₅ ; C₃H₇

Schéma 1 :L'action du chlorhydrate de l'éthylène diamine sur l'acétate de propanoate ou butanoate de sodium

Cette synthèse paraît intéressante, cependant le rendement est très faible (10%). De même la présence du chlorure de sodium, produit secondaire de la réaction, rend difficile la purification du produit escompté et détruit aussi les propriétés tensioactives.

En 1935, Hoffmann [2] s'est intéressé à la cyclisation en utilisant des métaux réducteurs ou des bases fortes, comme catalyseurs, sur le N, N'-diacétyléthylène diamine suivant le schéma réactionnel suivant:

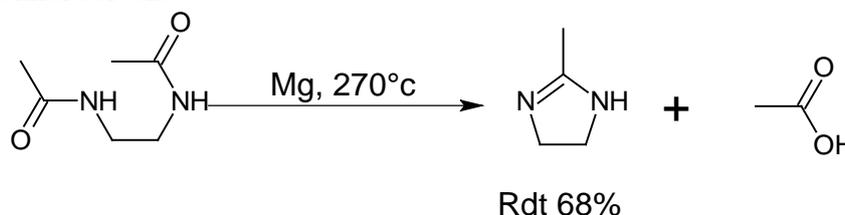


Schéma 2: Réaction intramoléculeire de N, N'- diacétyl éthylène Diamine en présence du Magnésium

L'utilisation d'un métal, comme catalyseur, à haute température rend cette réaction difficile à réaliser

En 1935, Chitwood et Reid [3] ont synthétisé un cycle azoté en faisant réagir un diamine sur l'acide acétique (schéma 3). Des rendements faibles ont été obtenus.

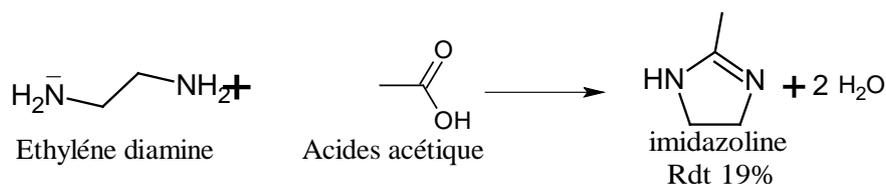


Schéma 3: L'action de l'éthylène diamine sur l'acide acétique

En 1948, Riebsomer [4] a synthétiser des produits cycliques à 5 atomes de type imidazoline disubstituées par condensation d'une 1, 2- diamine, une amine primaire et l'autre secondaire, sur un acide carboxylique dans le benzène, l'eau formée étant éliminée par distillation azeotropique, l'inconvénient de cette méthode est que les rendement sont relativement faibles.

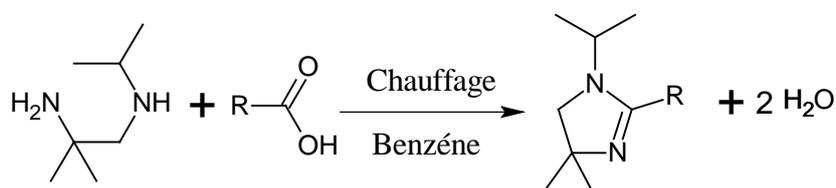


Schéma 4 :L'action du 1.2- diamine substituées sur l'acide carboxylique

$R = \text{CH}_3$, le rendement est de **23%**

$R = \text{C}_2\text{H}_5$, le rendement est de **13%**

En 1968, Sawa [5] et ses collaborateurs ont synthétisé le cycle imidazoline par action des nitriles sur l'éthylène diamine à 190°C pendant 9h en présence du soufre comme catalyseur, le rendement de cette réaction est intéressant.

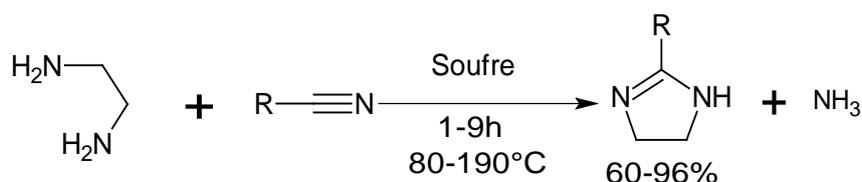


Schéma 5 :L'action du nitrile sur l'éthylène diamine en présence de soufre

Nous avons pensé à l'utilisation de cette méthode, mais l'utilisation du soufre comme catalyseur, rend cette méthode indésirable et aussi l'étape supplémentaire du passage de l'acide gras (RCOOH) au nitrile (RCN) rend cette méthode économiquement non intéressante, car n'oublions pas que l'un de notre objectif est l'utilisation de l'acide gras comme précurseur pour la synthèse des composés tensioactifs.

En 1972, Huhn et coll [6] ont préparé le cycle pyrimidine à partir de la condensation des N,N'- diphenyl benzamidine avec le phény malonate de dipentachlorophényle, cette réaction conduit à un cycle pyrimidine substitué (schéma 6):

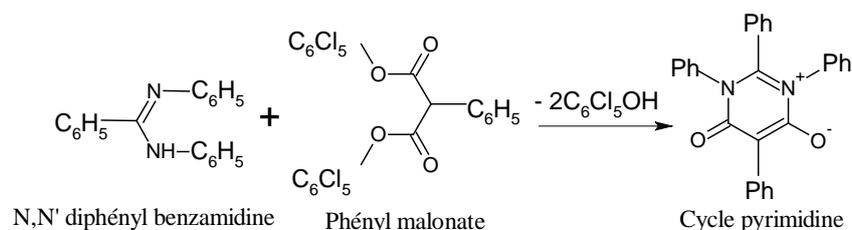


Schéma 6 : la condensation des N,N'-diphényl benzamide avec le phényl malonate de dipentachlorophényle

Début des années 80 [7], au niveau de notre laboratoire, un travail similaire a été effectué sur la synthèse des cycles pyrimidine à base des acides gras dont le but de synthétiser des tensioactifs amphotère de type bétaine (schéma 7).

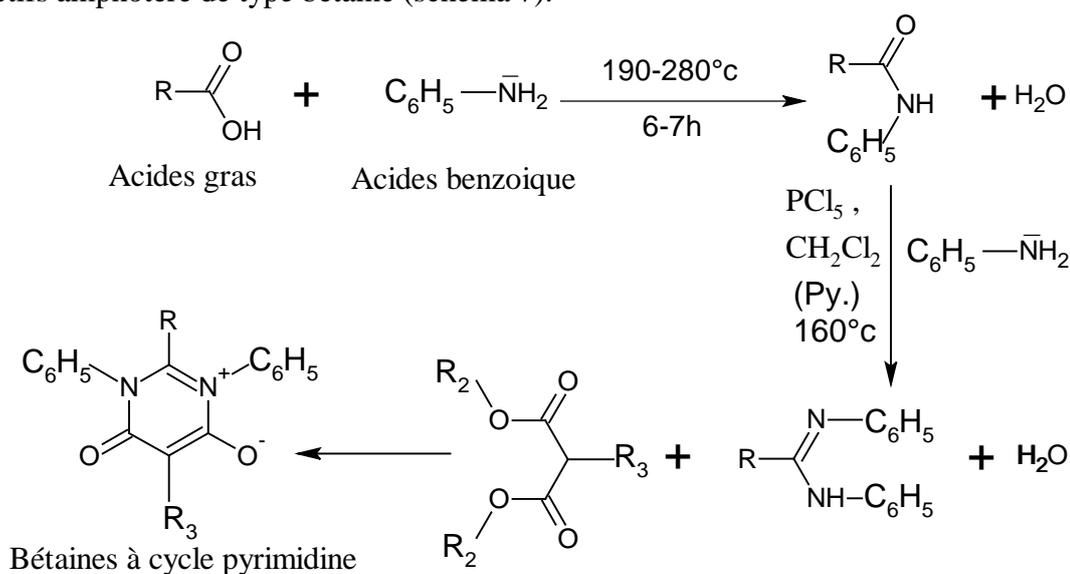


Schéma 7: la synthèse des bétaine à cycles pyrimidine

$R_2 = C_6Cl_5$.

Le tableau suivant illustre les rendements obtenus:

R	R3	Rdt%
C_6H_5	H	41
C_9H_{19}	C_6H_5	20
$C_{11}H_{23}$	C_6H_5	32
$C_{13}H_{27}$	C_6H_5	31
$C_{15}H_{31}$	C_6H_5	30
$C_{17}H_{35}$	C_6H_5	35

Tableau 1: les rendements obtenus par cette réaction

Nous constatons dans ce travail que la formation de cycles à six atomes, nécessite beaucoup d'étapes.

En 1980, Damanska et Ropuszynki [8] ont tenté de synthétiser les monoamides gras en faisant réagir la 1, 2- diamine propane avec les acides gras.

Ils ont tenté trois méthodes:

En 2000, au niveau de notre laboratoire [11], nous nous sommes intéressés à cette méthode pour synthétiser les 2-alkyl imidazolines grasses. Nous avons remplacé la 1,2-diamino-propane par l'éthylène diamine selon le schéma suivant:

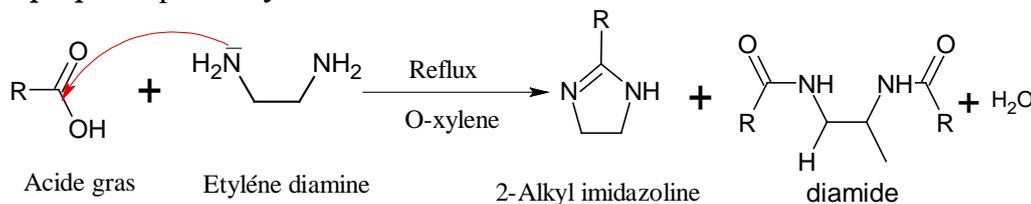


Schéma 12: La condensation des acides gras sur éthylène diamine

Le tableau suivant illustre quelques caractéristiques de la réaction :

R	Temps de réaction	Rendements (%) diamide	Rendements (%) imidazoline
C ₉ H ₁₉ ,	15h	51.4	43.2
C ₁₁ H ₂₃ ,	15h	60.6	26.13
C ₁₃ H ₂₇ ,	15h	48.9	35.7
C ₁₅ H ₃₁	15h	56.2	39.4

Tableau 2: Quelques caractéristiques de la réaction

Suite à ces résultats, nous avons retenue cette méthode dans le cadre de ce travail, pour synthétiser les pyrimidines.

En 1982, Oshis, Anderson et Shimanskaya [9] se sont intéressés à la transformation de la 1,3-diaminopropane à différentes températures. Tous les cas ont donné de la pyrimidines substituées

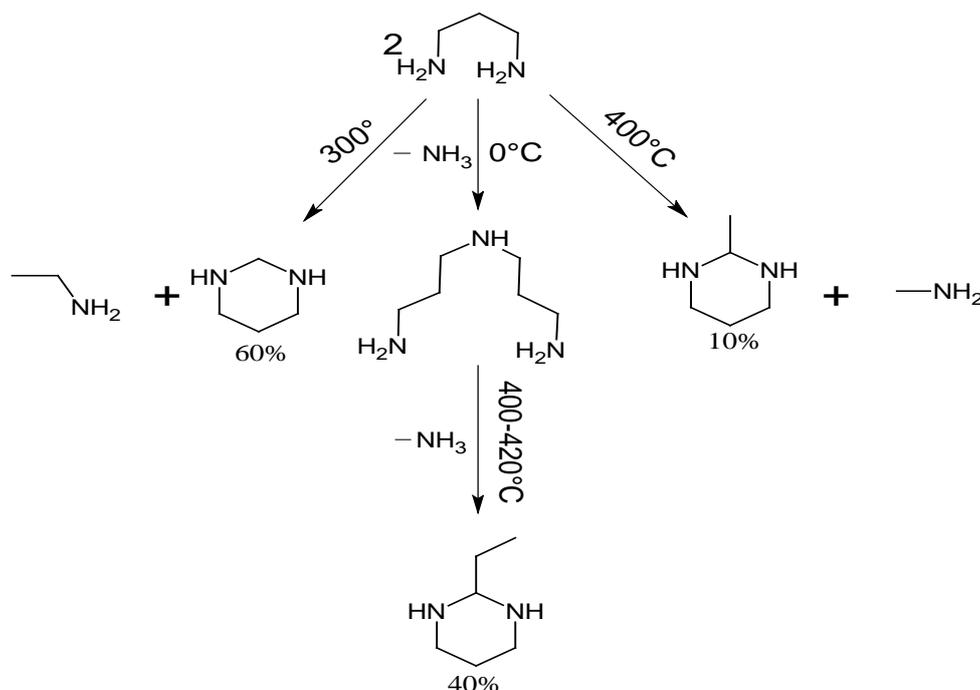


Schéma 13: Transformation de 1,3-diaminopropane

Cette méthode nécessite uniquement les diamines comme réactifs et cela ne rentre pas dans le cadre de notre travail

En 1988, Richard Garth Pews [10], a préparé une série de composés à cycle pyrimidinique avec des rendements intéressants et cela à partir d'acides légers ou leurs dérivés avec la 1,3-diaminopropane.

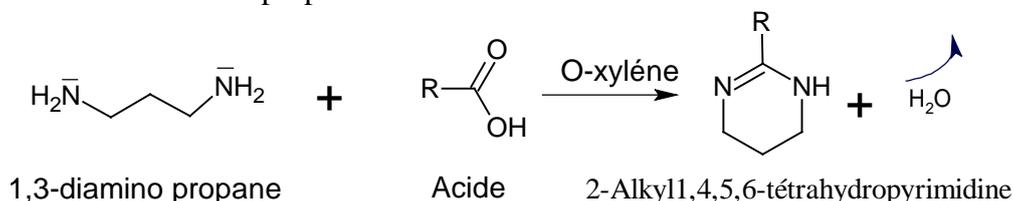


Schéma 14: Réaction de Pews

R: CH₃, CH₃CH₂-, (CH₃)₂CH-

Cette réaction s'est faite selon le mécanisme suivant:

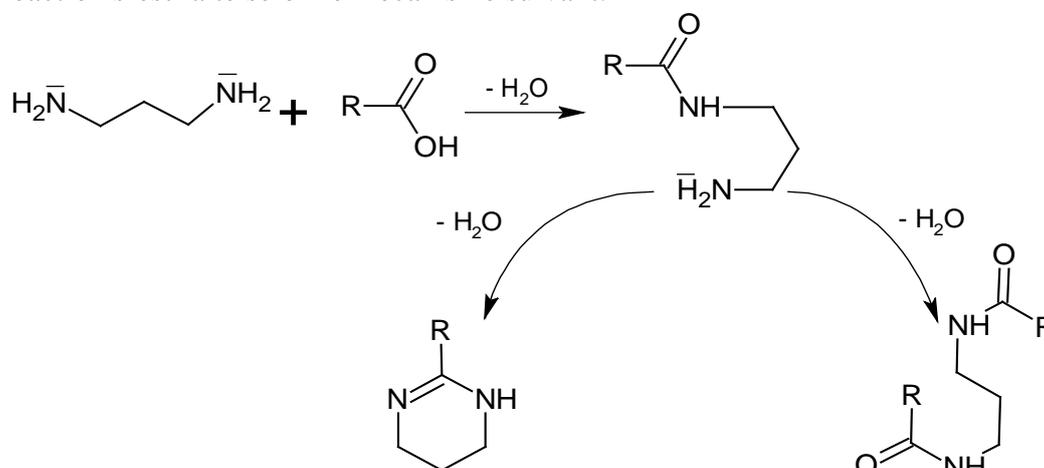


Schéma 15: Mécanisme de la synthèse de la 1,3-propane diamine sur les acides

D'après le mécanisme réactionnel, la réaction de Pews se fait en deux étapes :

La première étape a été faite dans l'autoclave à **225°C** pendant 12h et cela pour permettre la formation des monoamides.

La deuxième étape concerne la cyclisation des monoamides qui se fait à reflux dans l'o-xylène pendant 48 heures. Cette étape élimine l'eau formée par la réaction sous forme d'azéotrope (O-xylène / eau).

Le tableau suivant regroupe les rendements de la réaction

R	Temps de la réaction (h)	Rendement (%)
CH ₃	12+48	95
CH ₃ CH ₂ -	12+48	97
(CH ₃) ₂ CH-	12+48	85

Tableau 3: Quelques caractéristiques de la réaction de Pews

En 2000, au niveau de notre laboratoire [11], un travail similaire a été effectué en remplaçant la 1,3-diaminopropane par l'éthylène diamine (schéma 21). Ce remplacement nous permettrait l'obtention des produits du type imidazoline (cycles à cinq atomes) au lieu de la pyrimidine (cycles à six atomes). Il s'est avéré que la cyclisation n'a pas lieu

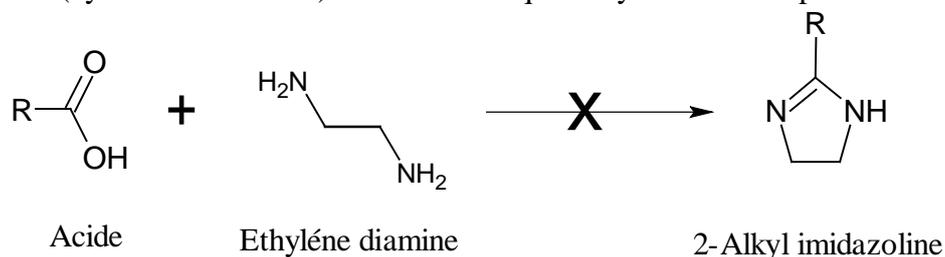


Schéma 16 : Action de éthylène diamine sur les acides légers

Les produits obtenus sont les diamides avec des rendements intéressants.

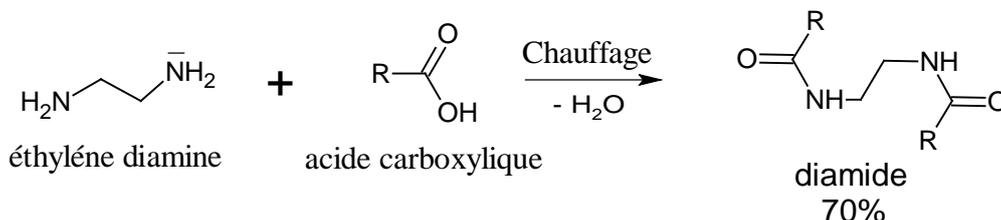


Schéma 17 : Action de éthylène diamine sur les acides légers

Les acides utilisés sont: l'acide acétique, propanoïque, butanoïque, pentanoïque et octanoïque.

Suite à ces résultats expérimentaux, une étude théorique en collaboration avec le Laboratoire de Physico-Chimie Quantique, a été faite et a expliqué la formation du cycle à six et non celui du cycle à cinq. Cette étude fera l'objet d'un autre travail.

Nous ne nous sommes pas intéressés à cette méthode car celle-ci se fait en deux étapes et en plus elle nécessite l'utilisation d'un autoclave

En 2002, Lyalin et Petrosyan [12], montrant que le mélange équimolaire de 1,3-diaminopropane avec le formaldéhyde en présence de MeCN, de NaClO₄ et LiOH, conduit à la formation de cycle pyrimidine non substitué.

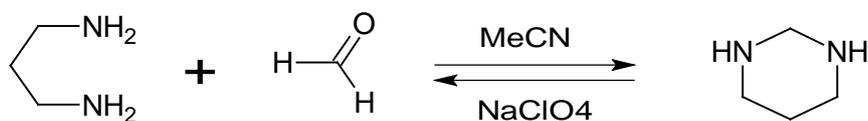


Schéma 18: Réaction de la 1,3 – diaminopropane sur le formaldéhyde

Cette méthode n'est pas intéressante car nécessite d'abord la transformation de l'acide en aldéhyde.

En 2006, Ghorai et ses collaborateurs [13], ont préparé le cycle pyrimidine à partir de dérivé d'acide, mais le schéma réactionnel de Ghorai s'effectue en plusieurs étapes, les conditions de réaction sont dures.

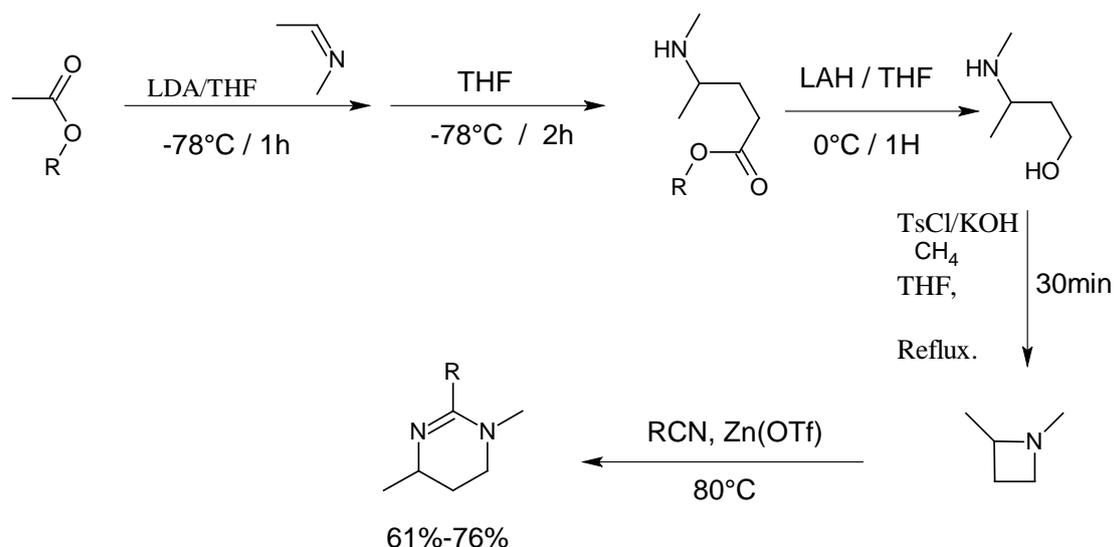


Schéma 19 : Synthèse du cycle pyrimidine à partir des dérivés d'acide
 R= -CH₃, -C₆H₅.

En 2009, David Crouch, et ses collaborateurs [14], ont préparé une série de composés à cycle imidazoline par action d'éthylène diamine sur l'aldéhyde.

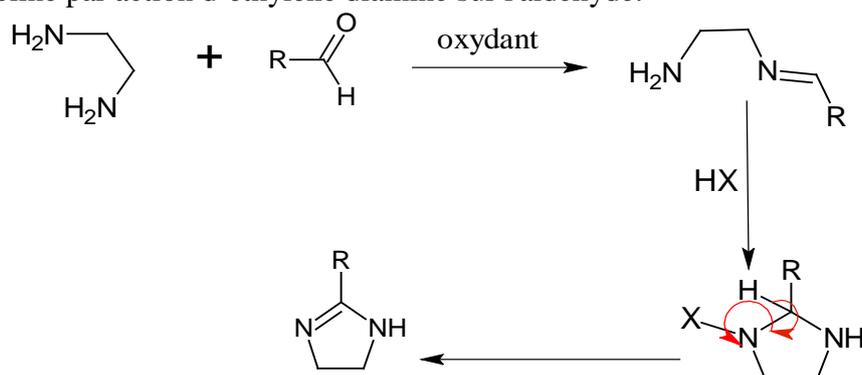


Schéma 20 : Réaction de l'éthylène diamine sur l'aldéhyde

R= -CH₃, -C₆H₅.

Tableau illustre les conditions de la réaction:

Oxydant	Solvant	Conditions	Rendement (%)
NBS	CH ₃ Cl ₂	0°C, sous agitation 20min	99
t-BuOCl	t-BuOH	50°C, sous agitation 2h	100
I ₂ /KI/K ₂ CO ₃	H ₂ O	90°C sous agitation 30min	90
I ₂ /K ₂ CO ₃	t-BuOH	70°C, sous agitation 3h	100

Tableau 4: Les conditions de la réaction de David Crouch

Suite aux rendements quantitatifs donnés par les auteurs et ne présentant pas des produits secondaires, nous nous sommes intéressés à la réduction de l'acide en aldéhyde,

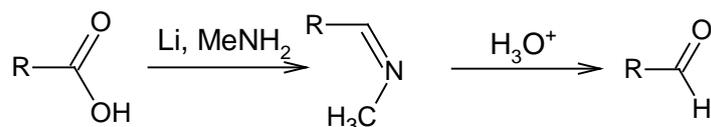


Schéma 21 : Réduction des acides carboxyliques en aldéhydes

Cependant cette réaction se fait en deux étapes, la première nécessite l'utilisation de lithium [15] qui rend cette méthode difficile à réaliser à l'échelle industrielle.

En conclusion à cette bibliographie, parmi toutes les synthèses que nous venons de décrire nous avons choisi la méthode de Damanska [8], en remplaçant la 1, 2- diaminopropane par la 1,3-diaminopropane. C'est une méthode simple, les conditions opératoires sont douces et économiquement elle est intéressante. En plus le produit escompté de type 2-alkyl-1, 4, 5, 6-tétrahydropyrimidinium est à base d'acide gras.

III- LA REACTION DE LA 1.3-DIAMINOPROPANE SUR LES ACIDE GRAS

III-1 REACTION

Les chlorhydrate du 2-alkyl -1,4,5,6-tétrahydropyrimidiniums ont été obtenus selon la réaction suivante:

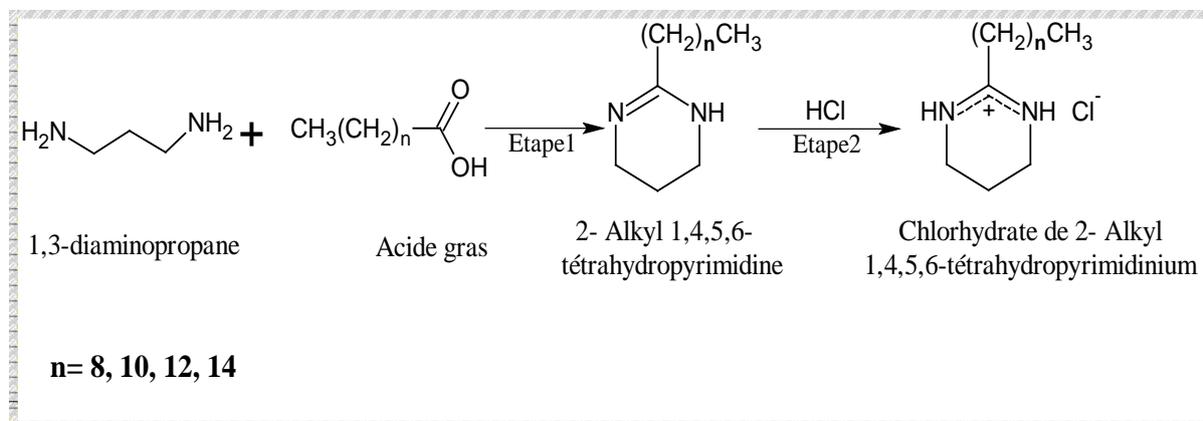


Schéma22 : Synthèse des chlorhydrates des 2-alkyl-1,4,5,6- tétrahydropyrimidiniums

a- PREMIERE ETAPE DE LA REACTION : La Réaction de condensation des acides gras sur la 1,3-diaminopropane

Dans le cadre de ce travail, après l'étude bibliographique, nous avons retenu la méthode de Damanska

- Réaction

La réaction clé qui sera utilisée dans cette étape est la condensation *des acides gras* sur la 1,3-diaminopropane selon le schéma réactionnel suivant:

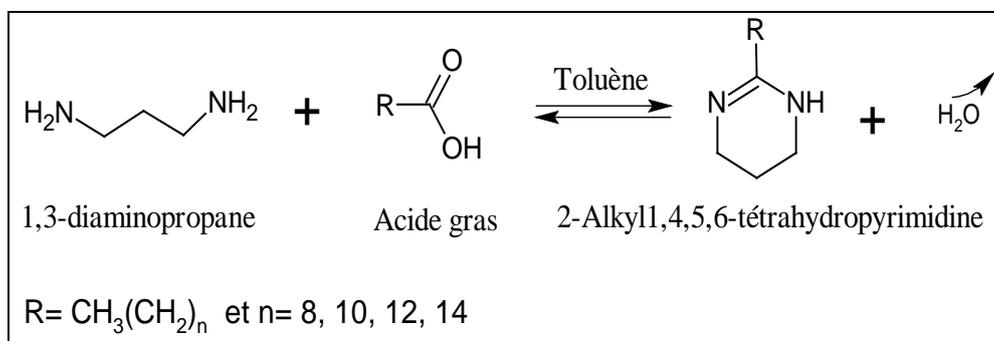


Schéma 23 : Réaction de la 1,3-diaminopropane avec les acides gras

Le choix du solvant est très important car il permet d'éliminer l'eau formée au cours de la réaction par entraînement azéotrope. Cette élimination favorise la formation des produits escomptés. Exemple dans notre étude, nous avons utilisé le toluène pour trois raisons :

- Il forme un azéotrope avec l'eau, qui est éliminée.
- Il a un point d'ébullition (110,6°C) inférieur à celui de la diamine (136°C), qui est un réactif de la réaction.
- Le reflux de la réaction se fait à une température élevée afin que la cyclisation puisse avoir lieu.

la méthode de Damanska est une méthode simple, les conditions opératoires sont douces et économique, elle se fait en une seule étape. En plus le produit escompté, le 2-alkyl-1, 4, 5, 6-tétrahydropyrimidine est à base **d'acide gras, produit disponible en ALGERIE**.

Les acides que nous avons utilisés sont:

- | | |
|--------------------------------------|--|
| • Acide caprique (décanoïque) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ (98%) |
| • Acide laurique (dodécanoïque) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ (97%) |
| • Acide myristique (tétradécanoïque) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$ (98%) |
| • Acide palmitique (hexasécanoïque) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ (96%) |

- Etude mécanistique de la réaction

Le schéma suivant représente le mécanisme de la réaction de la 1,3-diaminopropane avec les acides gras.

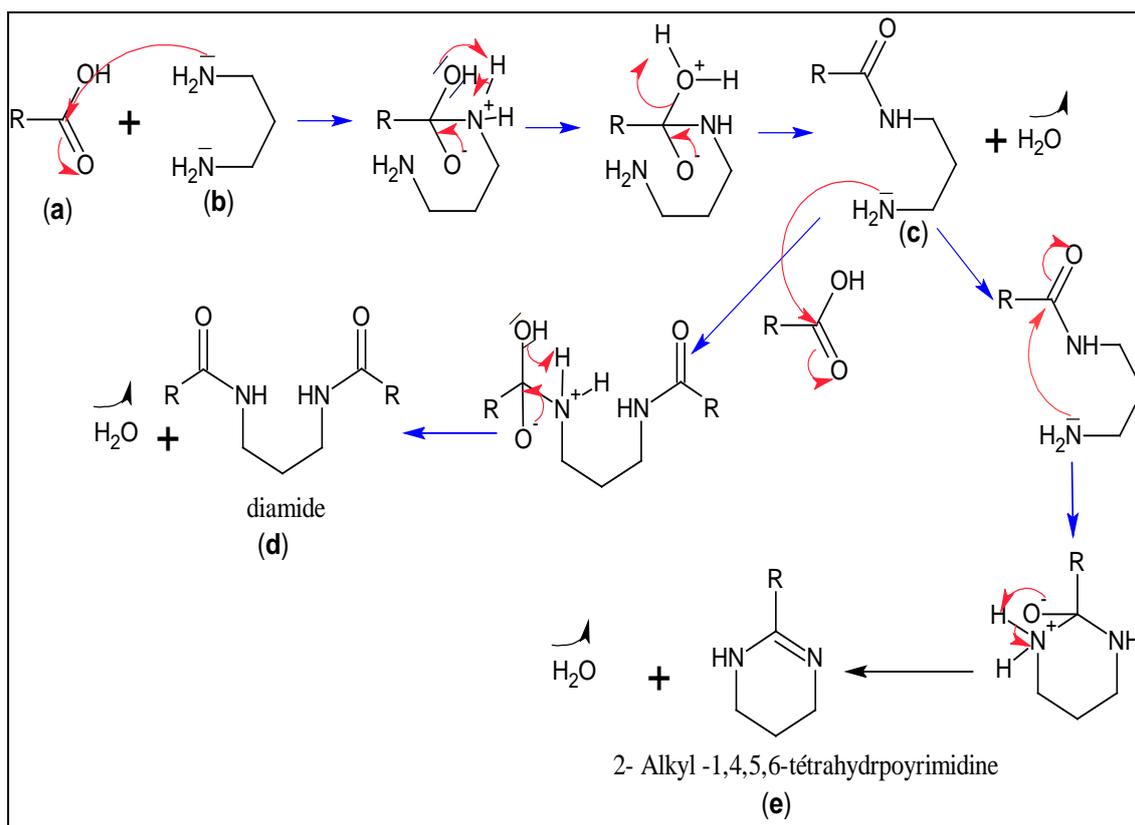


Schéma 24 : Mécanisme de la réaction de la 1,3-diaminopropane avec les acides gras

R : CH₃(CH₂)_n, n= 8, 10, 12, 14.

Le mécanisme réactionnel montre que l'action de la 1, 3-diaminopropane (**b**) sur l'acide gras (**a**), conduit à la formation de l'intermédiaire monoamide (**c**). Ce dernier peut d'une part, se cycliser pour donner la pyrimidine (**e**) et d'autres part réagir avec une autre molécule l'acide gras (**a**) pour donner le diamide (**d**). Notons au passage que la 1,3-diaminopropane (**b**) est utilisée en excès.

- Mode opératoire

Dans un ballon tricol de 250ml, on introduit (0.2 moles) d'acide gras avec un excès de 1.3-diaminopropane (C₃H₁₀N₂) (99%) (3.5 moles) dans 30ml de toluène. Le mélange est agité, sous reflux dans un bain d'huile de paraffine pendant huit (8) heures. L'eau formée au cours de la réaction est éliminée par entraînement azéotropique.

Le schéma suivant illustre le montage de la réaction.

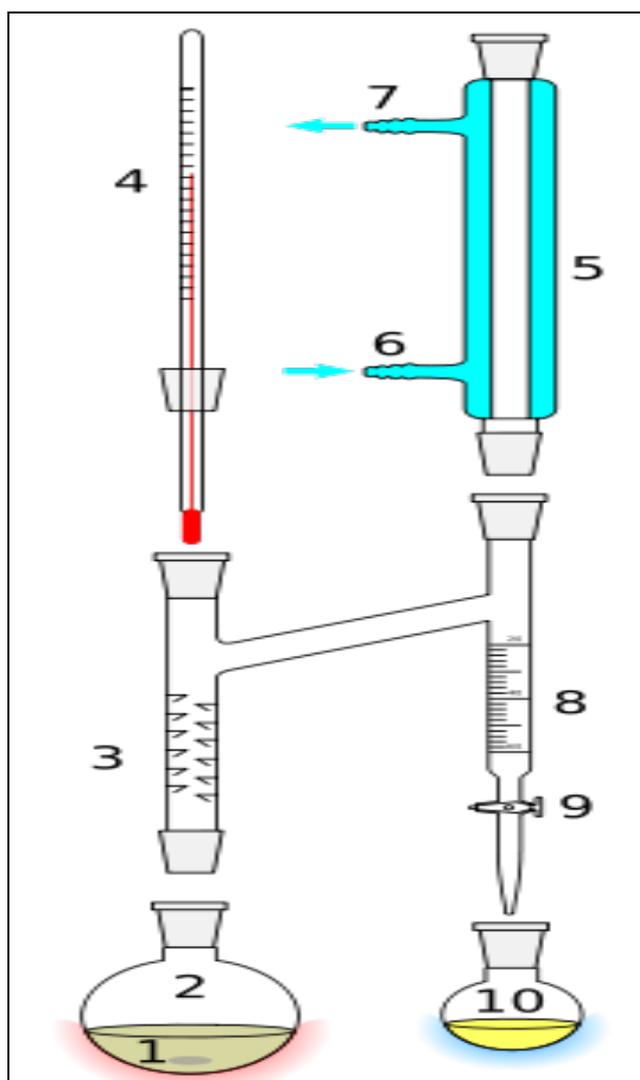


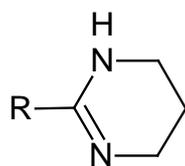
Figure 1: Schéma du montage de la réaction

- 1: Barreau magnétique pour l'agitation
- 2: Ballon rond
- 3: Colonne de distillation fractionnée
- 4: Thermomètre
- 5: Réfrigérant
- 6: Entrée d'eau froide
- 7: Sortie d'eau tiède
- 8: Burette
- 9: Robinet
- 10: Récipient de récupération

La réaction est suivie par couche mince. La phase stationnaire est une plaque en gel de silice, l'éluant est un mélange de (dichlorométhane/ méthanol dans les proportions suivantes (9/1). La révélation est faite avec les vapeurs d'iode et confirmée avec la lampe UV.

Notons que la fin de la réaction est décelée aussi par l'arrêt de la formation d'eau.

Le tableau suivant regroupe les R_f des réactifs et des produits obtenus :

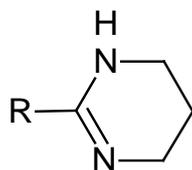


RCOOH	R _f	R	R _f
Acide caprique	0.90	CH ₃ (CH ₂) ₈ -	0.49
Acide laurique	0.90	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ -	0.49
Acide myristique	0.80	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ -	0.52
Acide palmitique	0.55	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ -	0.48

Tableau 5: Les R_f des réactifs des produits synthétisés

Après évaporation de toluène et de l'excès de la diamine, le produit est recristallisé dans l'hexane.

Les points de fusion (p.f.) sont mesurés en tube capillaire sur un appareil Büchi 512 (*Stuart Scientific*), ils sont donnés en degrés Celsius.



Produits	R	Temps de Réaction (h)	Point de fusion (°C)	Rendement (%)
(a1)	CH ₃ (CH ₂) ₈	8	40-43	85.05
(b1)	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ -	8	60-65	98.12
(c1)	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ -	8	70-73	86.50
(d1)	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ -	8	70-74	81.90

Tableau 6: Quelques caractéristiques des produits synthétisés

b- DEUXIEME ETAPE DE LA REACTION: Réaction de l'acide chlorhydrique sur les produits synthétisés

- Réaction

Les chlorhydrates des produits synthétisés ont été obtenus par action de l'acide chlorhydrique gazeux selon la réaction suivant :

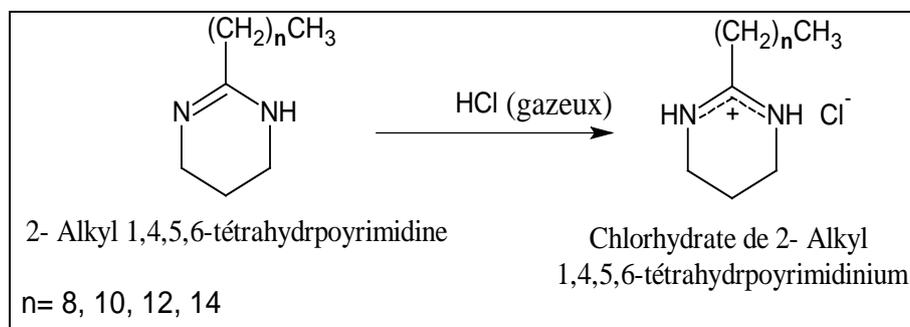


Schéma 25: Réaction de l'acide chlorhydrique gazeux sur les produits synthétisés

- Mode opératoire

Les chlorhydrates des produits synthétisés, sont obtenus en faisant barboter de l'acide chlorhydrique gazeux provenant de la réaction, chlorure de sodium et de l'acide sulfurique (Figure 2) sur les produits synthétisés.

La figure 2 suivante illustre le montage de la réaction :

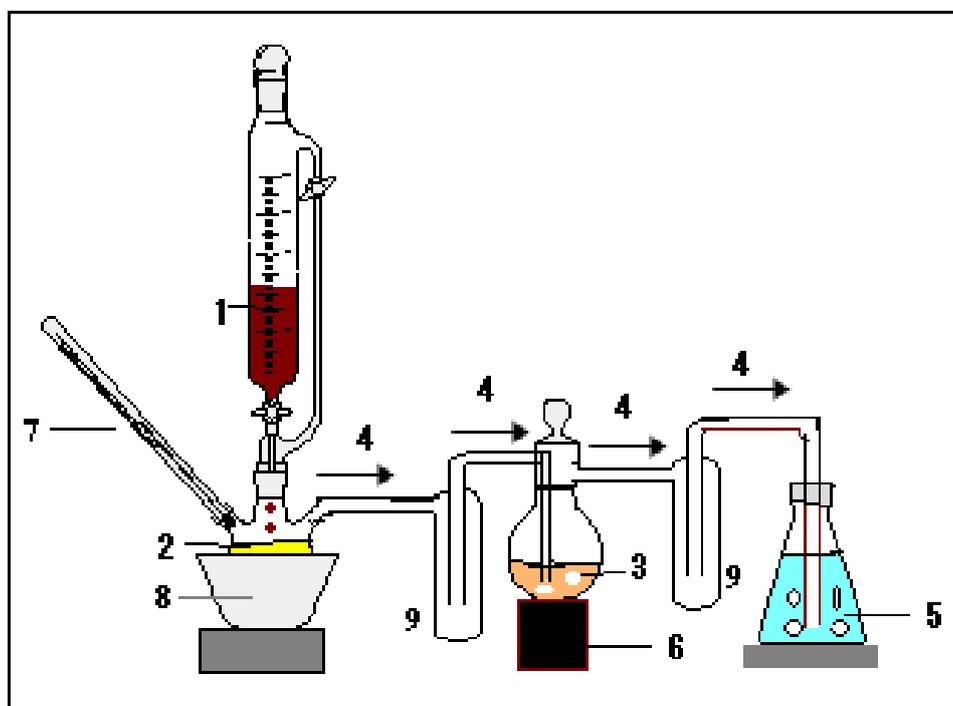


Figure2: montage de la réaction

1: Acide sulfurique

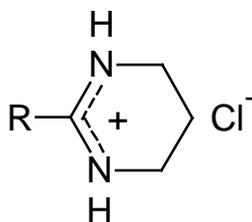
2: Chlorure de sodium (Na Cl)

- 3: Produit + chloroforme
 4: L'acide chlorhydrique (HCl) Gazeux
 5: L'eau
 6: Agitateur magnétique
 7: Thermomètre
 8: Bain de glace
 9: Piège

C'est une réaction instantanée. Le solvant utilisé est le chloroforme. la fin de la réaction est décelée quand le débit du gaz chlorhydrique est le même dans le ballon réactionnel et dans le l'eren récepteur du gaz en excès. Une fois la réaction terminée, le mélange réactionnel est évaporé à sec. Le produit obtenu est sous forme de poudre.

Les points de fusion (p.f.) sont mesurés dans tube capillaire sur un appareil Büchi 512(Stuart Scientific), ils sont donnés en degrés Celsius.

Le tableau suivant illustre les rendements et les points de fusion des produits synthétisés :



Produits	R	Point de fusion (°C)	Rendement (%)
<u>(a2)</u>	CH ₃ (CH ₂) ₈	*	57.7
<u>(b2)</u>	CH ₃ (CH ₂) ₁₀₋	39-40	54.2
<u>(c2)</u>	CH ₃ (CH ₂) ₁₂₋	76-82	71.0
<u>(d2)</u>	CH ₃ (CH ₂) ₁₄₋	75-80	48.0

Tableau7: Quelques caractéristiques des produits synthétisés

**Produit sous forme de pâte*

Les intervalles des températures de fusion des composés synthétisés montrent que nos produits ne sont pas purs.

III-2 ETUDES SPECTROSCOPIQUES

a- Spectre infrarouge et le spectre UV des produits synthésés

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un appareil à transformateur de *FOURIER BIO-RAD-WIN-IR-FTS-135*, sur une gamme de $100-4000\text{cm}^{-1}$. Les nombres d'onde sont donnés en centimètre (cm^{-1}).

Les spectres photomètre ultraviolet ont été enregistrés sur un appareil *VARIAN GARY 50COM*, sur un domaine de $200-800\text{ nm}$. Les longueurs d'onde sont données en nanomètre (nm).

Les Spectres infrarouge ont été relevé dans une pastille de KBr et les spectres UV ont été relevés en solution dans le méthanol.

- ❖ La figure suivante représente le spectre infrarouge des 2-nonadécyl-1,4,5,6-tétrahydropyrimidine ainsi que celui de son chlorhydrate.

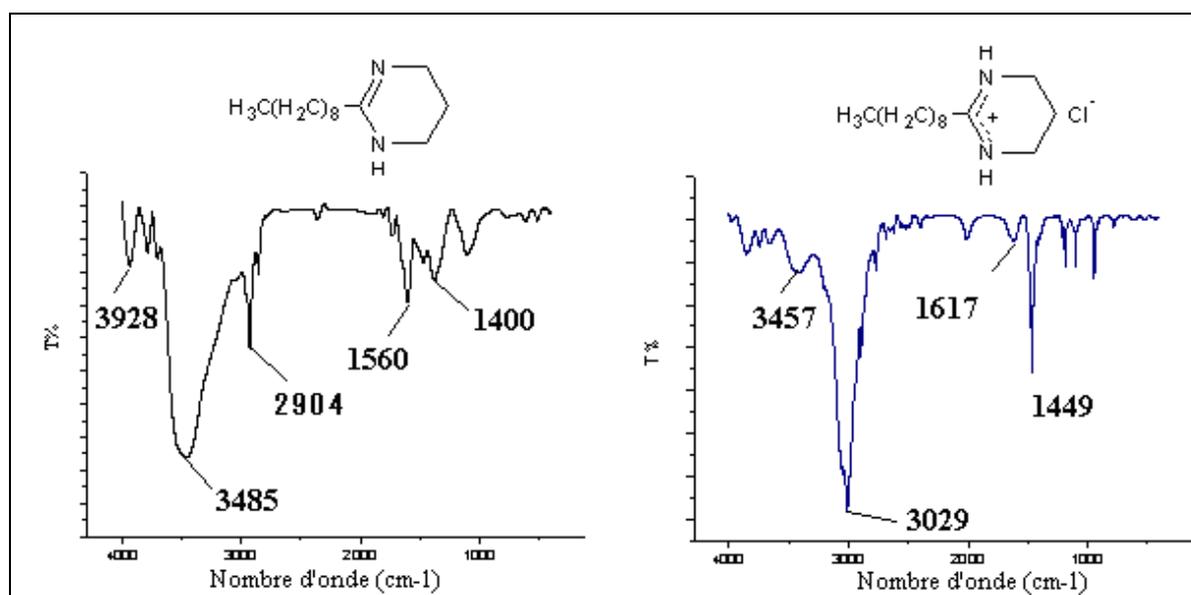


Figure 3: Spectre infrarouge des produits **(a1)** et **(a2)** synthésés

Le Spectre infrarouge du 2-nonadécyl-1,4,5,6-tétrahydropyrimidine montre la présence des bandes suivantes:

- 3928 cm^{-1} absorption correspondante à la bande N-H.
- 3485 cm^{-1} une bande large et intense du OH de l'eau (produit hygroscopique)
- 2904 cm^{-1} absorption forte correspondante à la bande CH_2 - de la chaîne grasse.
- 1560 cm^{-1} absorption correspondante à la bande N-C=N du cycle.
- 1400 cm^{-1} absorption correspondante à la bande C-H du cycle.

Le spectre infrarouge du chlorhydrate de 2-nonadécyl-1,4,5,6-tétrahydropyrimidinium montre la présence des bandes suivantes :

- 3457 cm^{-1} absorption correspondante à la bande N-H
 - 3029 cm^{-1} absorption forte correspondante à la bande CH_2 - de la chaîne grasse
 - 1617 cm^{-1} absorption correspondante à la bande $\text{C}=\text{N}$ du cycle
 - 1449 cm^{-1} absorption correspondante à la bande C-H du cycle
- ❖ La figure suivante représente le spectre UV du 2-nonadécyl-1,4,5,6-tétrahydropyrimidine ainsi que celui de son chlorhydrate

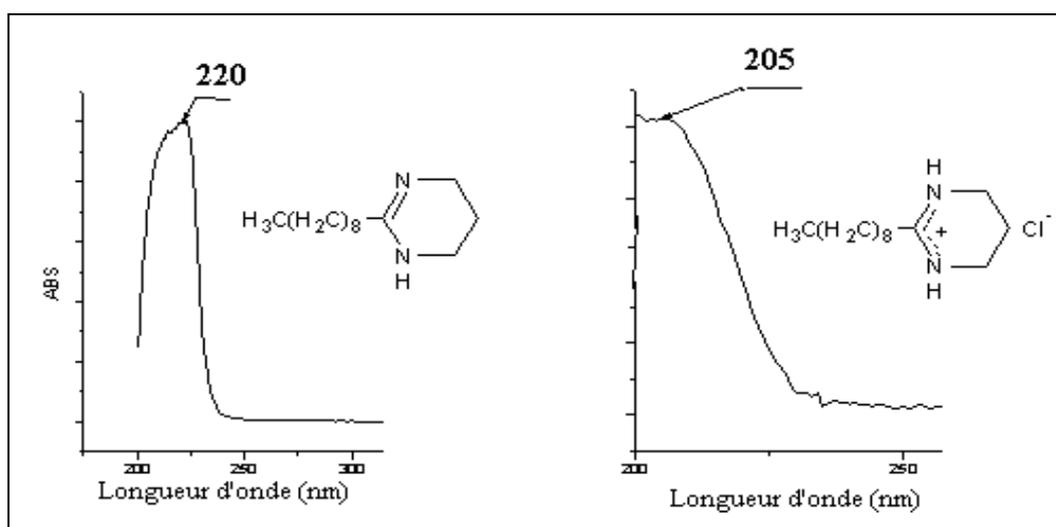


Figure 4: Spectre UV des produits (a1) et (a2) synthétisés

Les spectres UV des composés synthétisés montre clairement une bande maximale absorbé entre (200-250 nm) cette bande caractéristique aux produits synthétisés, on observe dans cette figure (fig.4) un passage de 220nm à 209nm, d'au au passage de la forme neutre à la forme chlorhydrate,

- ❖ La figure suivante représente le spectre infrarouge du 2-undécyl-1,4,5,6-tétrahydropyrimidine et ainsi que celui de son chlorhydrate:

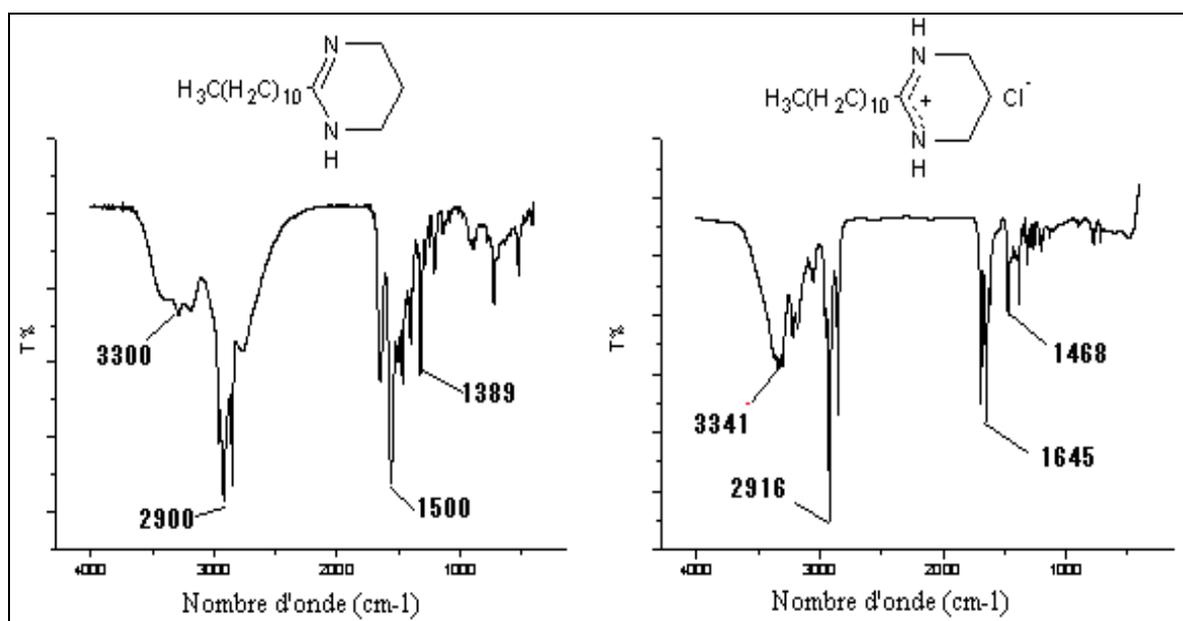


Figure 5: Spectre infrarouge des produits **(b1)** et **(b2)** synthétisés

Le Spectre infrarouge du 2-undécyl-1,4,5,6-tétrahydropyrimidine montre la présence des bandes suivantes:

- 3300 cm^{-1} absorption correspondant à la bande N-H.
- 2900 cm^{-1} absorption forte correspondant à la bande CH_2 - de la chaîne grasse.
- 1500 cm^{-1} absorption correspondant à la bande N-C=N du cycle.
- 1389 cm^{-1} absorption correspondant à la bande C-H du cycle.

Le spectre infrarouge du chlorhydrate de 2-undécyl-1,4,5,6-tétrahydropyrimidinium montre la présence des bandes suivantes :

- 3341 cm^{-1} absorption correspondant à la bande N-H
 - 2916 cm^{-1} absorption forte correspondant à la bande CH_2 - de la chaîne grasse
 - 1645 cm^{-1} absorption correspondant à la bande $\text{C}=\text{N}$ du cycle
 - 1468 cm^{-1} absorption correspondant à la bande C-H du cycle
- ❖ La figure suivante représente le spectre UV des 2-undécyl-1,4,5,6-tétrahydropyrimidine et ainsi que celui de son chlorhydrate

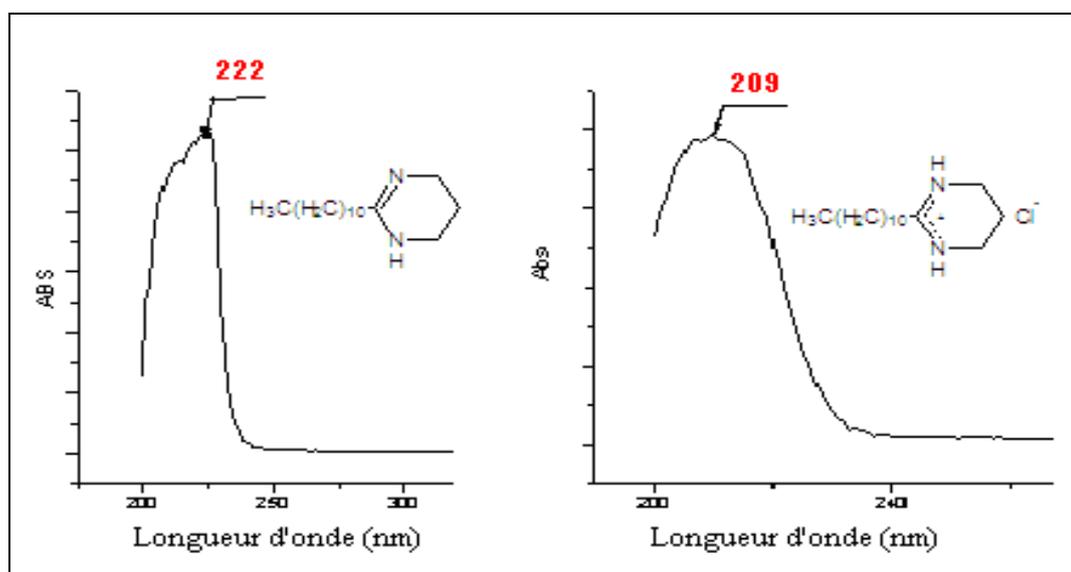


Figure 6: Le spectre UV des produits **(b1)** et **(b2)** synthétisés

Les spectres UV des composés synthétisés montre clairement une bande maximale absorbée entre (200-250 nm) cette bande caractéristique au produits synthétisés, on observe dans cette figure (fig.6), un passage de 222nm à 209nm, d'au au passage de la forme neutre à la forme chlorhydrate,

- ❖ La figure suivante représente le spectre infrarouge du 2-tridécy-1,4,5,6-tétrahydropyrimidine ainsi que celui de son chlorhydrate:

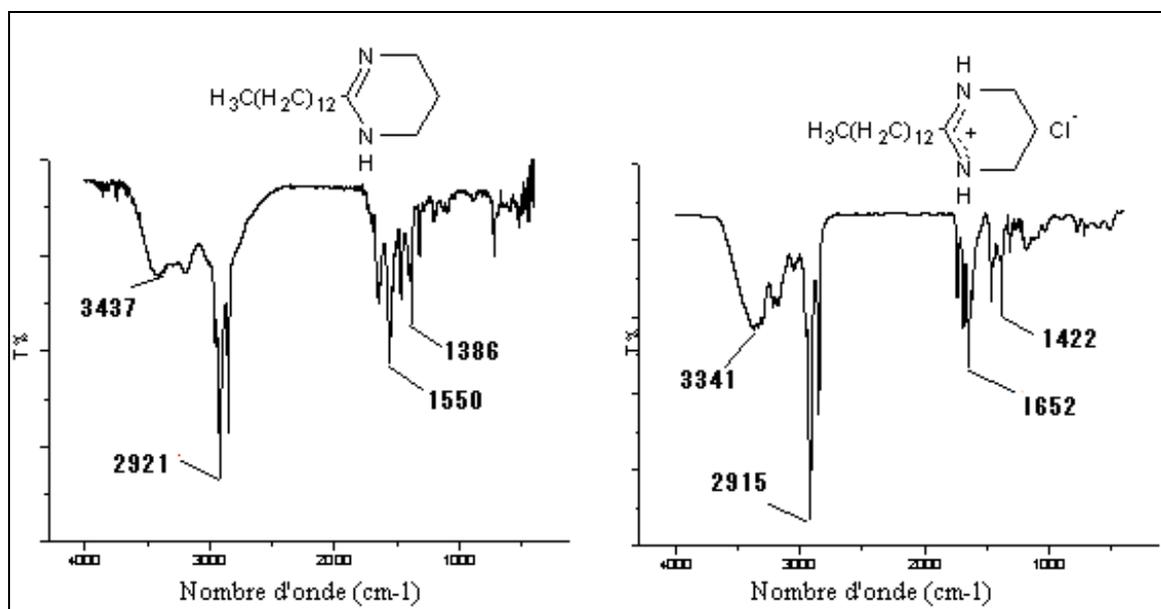


Figure 7: Spectre infrarouge des produits **(c)** synthétisés

Spectre infrarouge du 2-tridécy-1,4,5,6-tétrahydropyrimidine montre la présence des bandes suivantes :

- 3437 cm^{-1} absorption correspondante à la bande N-H
- 2921 cm^{-1} absorption forte correspondante à la bande CH_2 - de la chaîne grasse

- 1550 cm^{-1} absorption correspondante à la bande N-C=N de cycle
- 1386 cm^{-1} absorption correspondante à la bande C-H de cycle

Spectre infrarouge du chlorhydrate de 2-tridécy-1,4,5,6-tétrahydropyrimidinium montre la présence des bonds suivantes :

- 3341 cm^{-1} absorption correspondante à la bande N-H
 - 2915 cm^{-1} absorption forte correspondante à la bande CH_2 - du la chaîne grasse
 - 1652 cm^{-1} absorption correspondante à la bande $\text{C}=\text{N}$ du cycle
 - 1422 cm^{-1} absorption correspondante à la bande C-H du cycle
- ❖ La figure suivante représente le spectre UV du 2-tridécy-1,4,5,6-tétrahydropyrimidine ainsi que celui de son chlorhydrate:

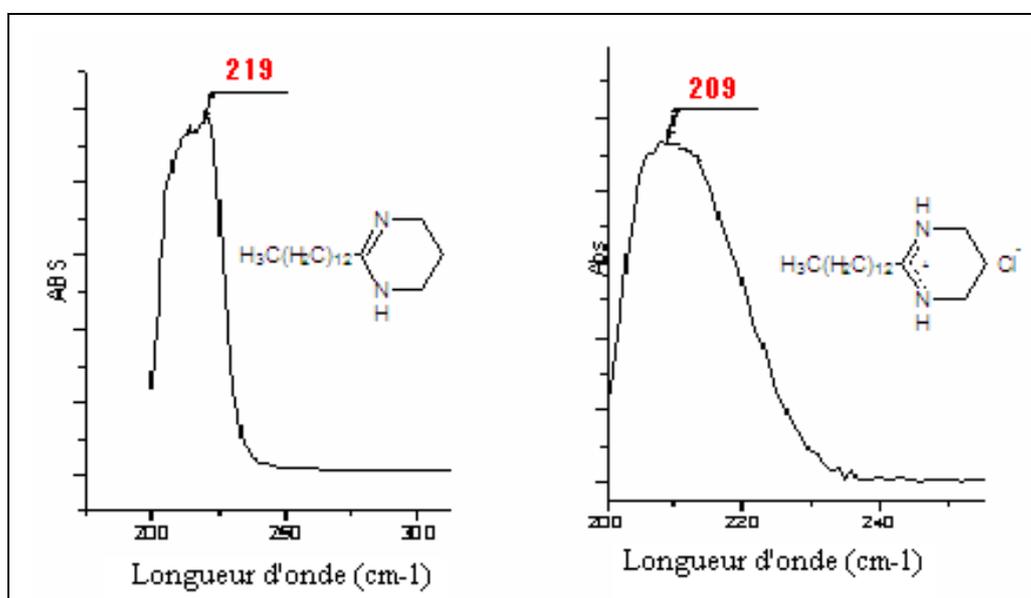


Figure 8 : Le spectre UV des produits (c1) (c2) synthétisés

Les spectres UV des composés synthétisés montre clairement une bande maximale absorbé entre (200-250 nm) cette bande caractéristique au produits synthétisés, on observe dans cette figure (fig.8), un passage de 219nm à 209nm, d'au au passage de la forme neutre à la forme chlorhydrate,

- ❖ La figure suivante représente le spectre infrarouge des 2-pendécyl-1,4,5,6-tétrahydropyrimidine et ainsi que celui de son chlorhydrate:

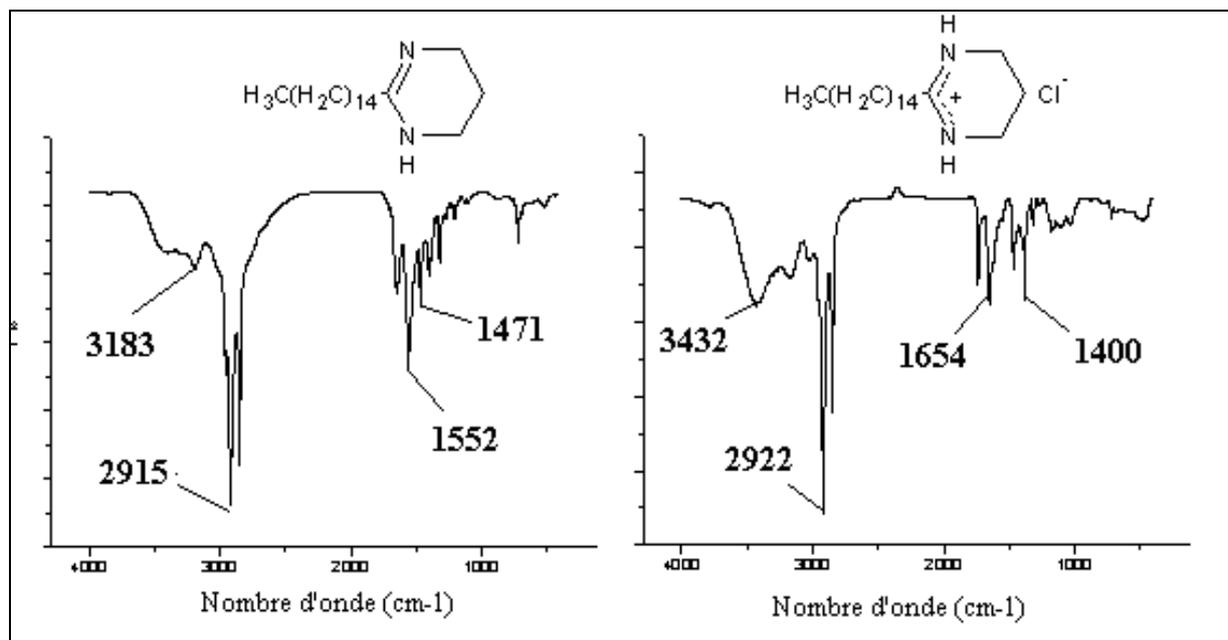


Figure 9: Spectre infrarouge des produits **(d1)** et **(d2)** synthétisés

Spectre infrarouge du 2-pentadécyl-1,4,5,6-tétrahydropyrimidine montre la présence des bandes suivantes :

- 3183cm⁻¹ absorption correspondante à la bande N-H
- 2915cm⁻¹ absorption forte correspondante à la bande CH₂- de la chaîne grasse
- 1552cm⁻¹ absorption correspondante à la bande N-C=N du cycle
- 1471 cm⁻¹ absorption correspondante à la bande C-H du cycle

Spectre infrarouge du chlorhydrate 2-pentadécyl- 1, 4, 5, 6-tétrahydropyrimidinium montre la présence des bandes suivantes :

- 3432 cm⁻¹ absorption correspondante à la bande N-H
- 2922 cm⁻¹ absorption forte correspondante à la bande CH₂- de la chaîne grasse
- 1654 cm⁻¹ absorption correspondante à la bande C=N du cycle
- 1400 cm⁻¹ absorption correspondante à la bande C-H du cycle

- ❖ La figure suivante représente le spectre UV des 2-pentadécyl- 1, 4, 5, 6-tétrahydropyrimidine ainsi que celui de son chlorhydrate

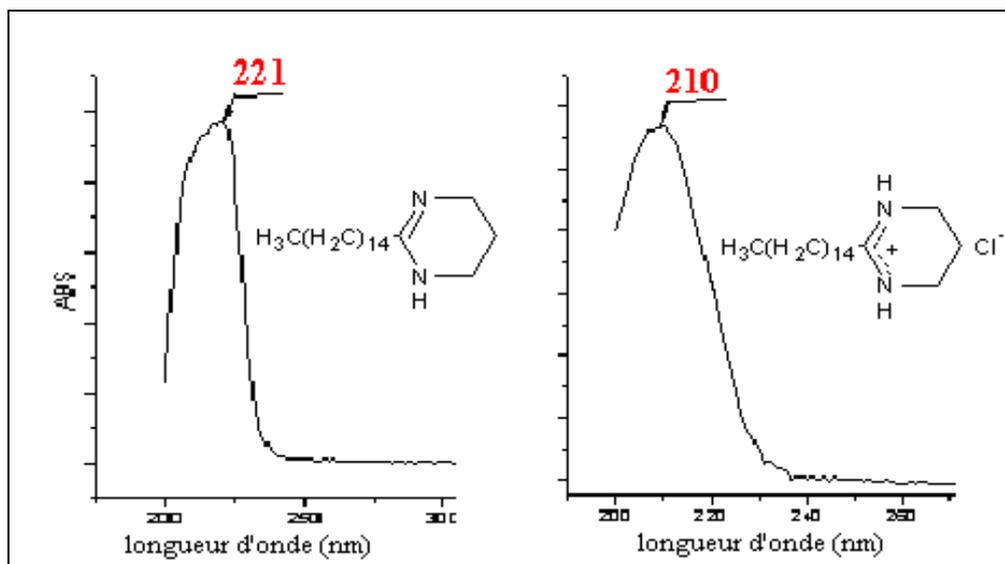


Figure 10 : Le spectre UV des produits **(d1)** et **(d2)** synthétisés

Les spectres UV des composés synthétisés montre clairement une bande maximale absorbé entre (200-250 nm) cette bande caractéristique au produits synthétisés, on observe dans cette figure (fig.8), un passage de 221nm à 210nm, d'au au passage de la forme neutre à la forme chlorhydrate,

b- Interprétation des spectres

La spectroscopie infrarouge des produits synthétisés dans la 1^{ère} étape montre clairement la présence des fonctions suivantes [16,17]:

- **CH₂** de la chaîne aliphatique,
- **N-H, N-C=N** et **C-H** du cycle,

Les spectres infrarouges des chlorhydrates des produits synthétisés 2^{ème} étape montrent clairement la présence des fonctions suivantes [16,17]:

- **CH₂** de la chaîne aliphatique,
- **N-H, C≡N**, **C-H** du cycle.

La comparaison entre le spectre des produits de la première étape et les spectres des produits de la deuxième étape, le déplacement de la bande **1500 cm⁻¹** de (**N-C=N**) à la bande de **1650 cm⁻¹** de **C≡N**, montre le passage de la forme neutre à la forme chlorhydratée.

Les spectres UV des composés synthétisés (pyrimidines) montrent clairement la présence d'une bande les caractérisant dans le domaine [219-222] nm [17].

Le passage de la forme neutre à la forme chlorhydrate pour tous les produits synthétisés est confirmé par le décalage de la bande à **222nm** vers **209nm**.

D'après la littérature [18], le domaine [200nm-210nm] correspond à la présence du groupement ammonium quaternaire,

IV- CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons commencé par mettre au point une nouvelle méthode de synthèse de composés tensioactifs du type pyrimidinium en utilisant comme précurseur l'acide gras qui est un produit disponible en ALGERIE. Une série de quatre produits a été synthétisée par une méthode très économique et les rendements sont quantitatifs. Cependant, ces produits n'ont pas été caractérisés par toutes les méthodes spectroscopiques d'analyse utilisées en chimie organique. Les analyses spectroscopiques infrarouge et l'ultra violet confirment la présence de certains groupements fonctionnels présentes dans la structure des produits escomptés.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Ladenburg A. Ber. (1894), **27** 2952
- [2] Hofmann Ber. (1935), **23**, 2432.
- [3] Chitwood H. C., Reid E.E.J. AM. Chem.Soc.(1935), **57**, p2424.
- [4] Riebsomer J.. Soc. Chem. (1948), **70**. 1629
- [5] Sawa,N.Nippon kagaku Zasshi, Chem, Abstr, (1968), **89**, 780
- [6] M. Huhn, P. Dvortsak, G. Resofski, L. Zalantai, A.I. Kiss, Tetrahedron, (1976), 32, 2117.
- [7] Malki, thèse magister, Chimie des composés tensioactifs U.S.T.H.B (1985), 44.
- [8] Domanska, A., Ropuszynski, S. Tensionactif detergents, (1980), **17**, 6, 300-303
- [9] Oshis.F., Anderson. A. A, Shimanskaya M. V, Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii, (1983), **7**, 742
- [10] Pews Rich, journal of Hétérocycle, (1988), **27**, 8, 1867-1871
- [11] Djalab, A, thèse magister, Chimie des composés tensioactifs (2000), 44.
- [12] Lylin,B,V., Petrosyan, V,A., Russian journal of electrochemistry, (2002), 11, 1224.
- [13] Ghorai., Manas, K , Tétraedron letters, (2006), **47**, 5398
- [14] R.David Crouch, Tétraedron, (2009), **65**, 2387
- [15] Karleskind, Courps gras, (1992), edition **1**, 326
- [16] Silverstein, Webser, Kiemle; «identification spectrométrique de composés organiques» 2^{eme} édition, (2007), 101-103
- [17] Zerarka ,T. C.; «méthodes spectroscopiques d'analyses chimique» , Alger, (1994), 9-17, et 50-58
- [18] Osman. D, Erol. A.; journal of hazardous materials; 174, Turkey, (2010), 359-367

CHAPITRE III : *Etudes des propriétés de surface*

I- RAPPEL SUR LES PROPRIETES DE SURFACE

I-1 INTRODUCTION

L'utilisation d'un tensioactif dans un domaine bien défini nécessite la connaissance de certaines propriétés telles que [1]:

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

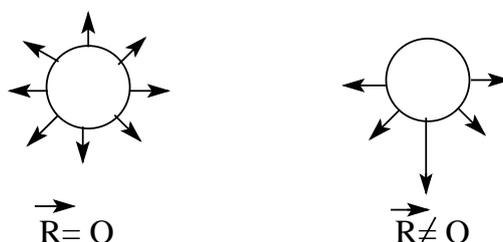
Ce chapitre fera l'étude des propriétés physico- chimiques de surface des tensioactifs synthétisés, donc nous débuterons par un bref rappel sur ces propriétés à savoir l'adsorption aux interfaces et la formation des micelle.

I-2 TENSION SUPERFICIELLE

a- Principe

Les molécules d'un liquide sont proches et interagissent entre elles 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 dû 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 [2-3]. 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 égal au nombre de molécule qui viennent occuper la place de ces dernières.



Physiquement, cette résultante oblige la surface à prendre la forme la plus petite possible. Cette énergie à pour effet principale de réduire la surface au minimum, ce qui amène la goutte à avoir un volume sphérique ; donc la surface d'un liquide est un siège de tension.

La surface de contact ou l'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*» [2].

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

$$\delta w = F \cdot \delta l$$

$$\delta s = L \cdot \delta l$$

$$\delta G = \gamma \cdot ds = \gamma \cdot L \cdot \delta l = f \delta l \rightarrow \boxed{\gamma = F/L}$$

La tension superficielle ou interfaciale s'exprime en **joules/ m²** ou **dyne/cm** ou encore **mN/m** [3].

Les agents de surface sont des composés qui se dissolvent dans un liquide, 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 HLB (Balance Hydrophile Lipophile.....[1].

b- L'Appareillage

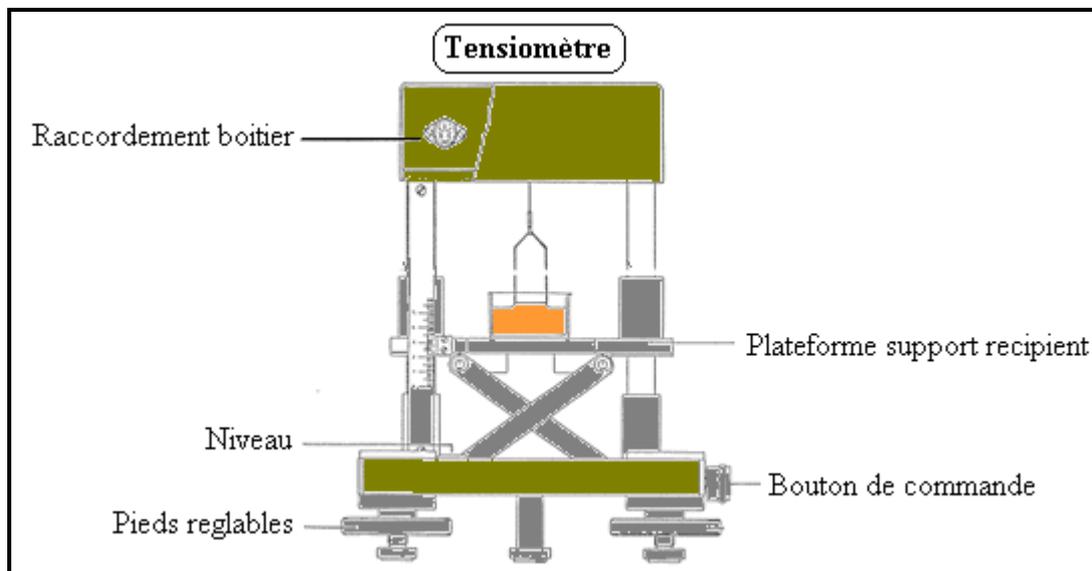


Figure 1 : Tensiomètre

c- La mesure

La méthode adoptée pour la mesure des tensions superficielles des agents de surface dérive de la méthode du **COMPTE DU NOUY** [1]. Elle consiste à mesurer la force qu'il faut exercer sur la surface du liquide pour l'étirer d'une unité d'aire.

Les différents éléments utilisés pour la mesure sont: La lame l'étrier ou l'anneau (**Figure 2**).

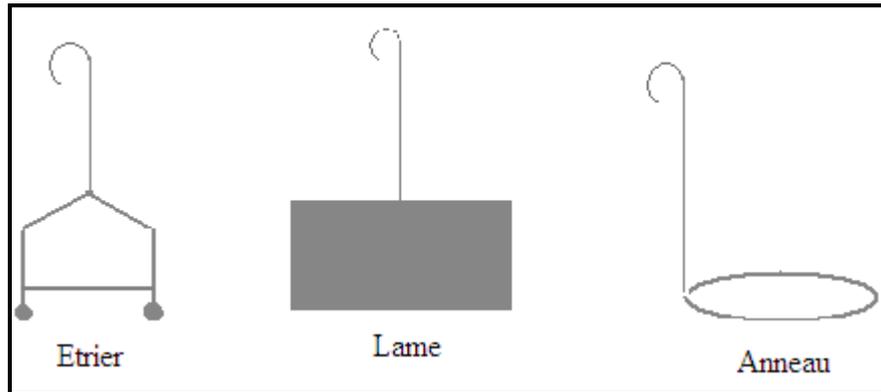


Figure 2: Différents instruments de mesure

Méthode de la lame: On mesure la force F exercée à l'aide d'une balance électromagnétique

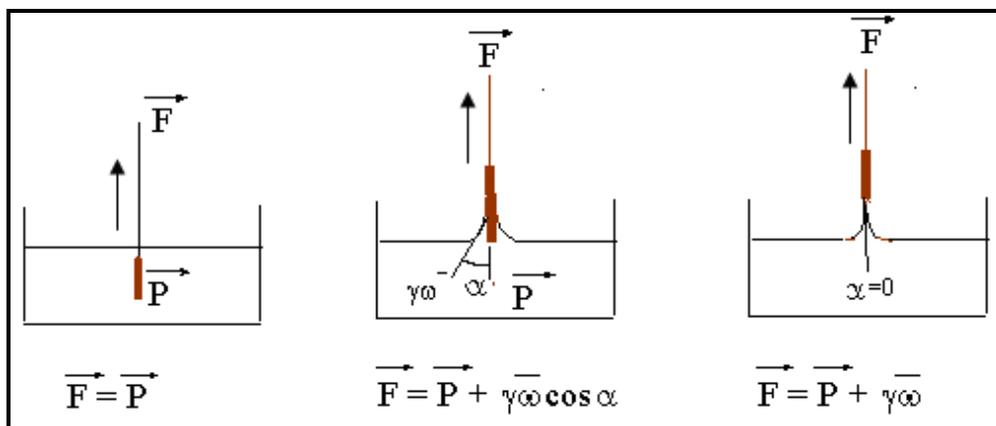


Figure 3: Méthode par arrachement de la lame

- F : force mesurée par la balance
- P : poids de la lame
- ω : périmètre de la lame
- γ : tension superficielle

On utilise une balance de zéro, autrement dit, on règle la balance à $P=0$, d'où $F= \gamma\omega\cos\alpha$. Une condition nécessaire de manipulation est que, la lame soit parfaitement mouillable par le liquide à étudier, d'où $\cos \alpha = 1$ et comme $\omega = 2L$ (constante) l'appareil donne directement la valeur de la force nécessaire pour augmenter la surface d'une unité et il est gradué directement en **mN/m** ou **dynes/cm**.

$$F = \gamma \omega \longrightarrow \gamma = \frac{F}{\omega}$$

Notons que poussée d'Archimède est nulle au moment de la mesure, car cette dernière se fait au moment de l'étirement de la lame de la surface du liquide

Méthode de l'étrier: Le principe est le même que celui de la lame. Le schéma suivant illustre la mesure à l'aide de l'étrier.

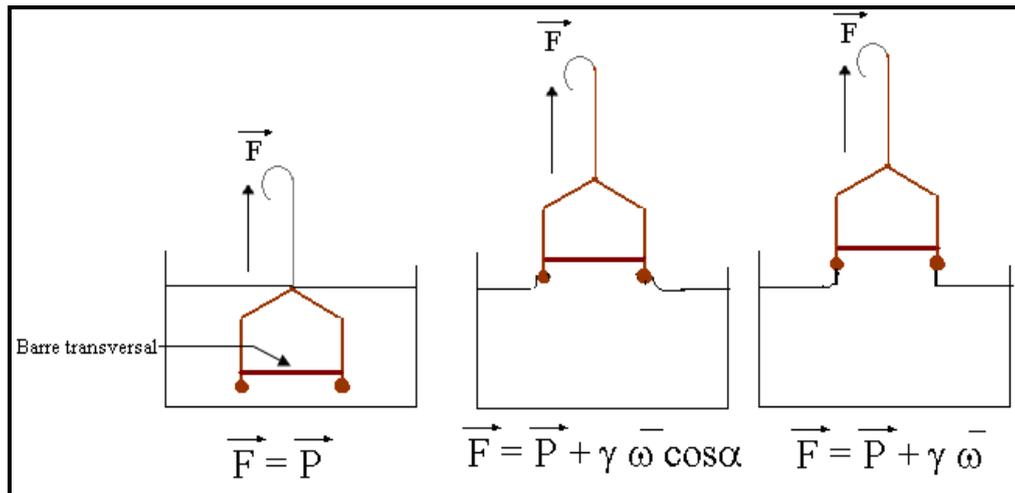


Figure 4: Méthode de l'étrier

Le schéma suivant représente l'étrier vu de profil au cours de la mesure

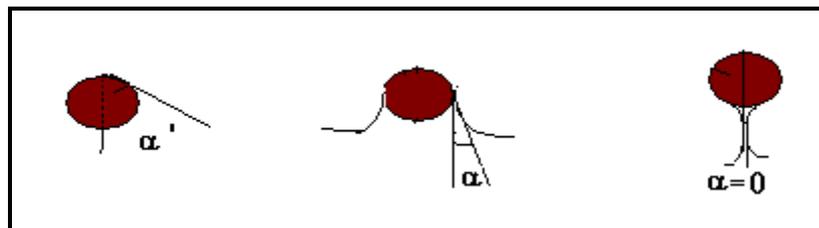


Figure 5: Méthode par arrachement de l'étrier (vue de profil)



La barre transversal vue de profil

$\alpha = 0$ correspondra à la valeur au moment de la mesure.

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

I-3 LES DIFFERENTS GRANDEURS INFLUENCANT SUR LA TENSION SUPERFICIELLE ET LA CONCENTRATION MICELLAIRE CRITIQUE

a- Effet de la température

La tension superficielle dépend 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 [3].

En général la concentration micellaire critique diminue avec la température jusqu'à atteindre un seuil minimum [4].

b- Effet des l'électrolytes

Pour les tensioactifs non- ioniques, l'ajout d'un électrolyte (les sels) fort a peu d'influence sur la concentration micellaire critique, par contre pour les tensioactifs anioniques et cationiques on observe une forte diminution [5].

c- Effet de substances organiques

Une faible quantité de substances organiques peut changer énormément la valeur de la concentration micellaire critique et de la tension interfaciale dans un milieu aqueux. Ces substances organiques polaire (*alcool gras, acide gras*) réduisent ainsi la CMC en s'incorporant dans les micelles [6].

d- Effet de la longueur de chaîne

En général la valeur de la concentration micellaire critique avec l'augmentation de la longueur de la chaîne hydrophobe, de plus la valeur de la concentration micellaire critique diminue linéairement avec l'augmentation du nombre de carbone de la chaîne hydrophobe [6].

I-4 NOTION DE POINT DE KRAFFT

a- Définition

Krafft a montré que la solubilité d'un agent tensioactif ionique augmente rapidement au delà d'une certaine température. Il semble qu'une certaine énergie thermique soit nécessaire à la destruction du cristal et à la formation des micelles. Cette température est appelée point de Krafft. Au-delà du point de Krafft, la solubilité augmente rapidement, le cristal est détruit et le tensioactif se dissout tout en mettant en jeu ses propriétés tensioactives.

En général la concentration micellaire critique diminue avec la température jusqu'à atteindre un seuil minimum. Au-delà de cette température qui correspond au *point de KRAFFT*, la CMC augmente

b- Effet de la longueur de chaîne sur Point de Krafft

Pour une même série de composé, le point de Krafft augmente suivant l'augmentation de la chaîne hydrophobe. Par exemple, le tableau suivant illustre quelques exemples du dodécyl sulfate de sodium (SDS) [6].

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

Tableau 1 : Les points de KRAFFT du dodécyl sulfate de sodium (SDS)

De même, le point de Krafft varie en fonction de la partie hydrophile. Exemple, 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 [6].

c- Détermination du point de Krafft notée (K)

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer la valeur de la température de Krafft. Les deux méthodes suivantes sont très utilisées :

- La solubilité du tensioactif en fonction de la température.
- La conductivité du tensioactif en fonction de la température

Notons que pour effectuer ces mesures, il faut travailler avec des concentrations en tensioactif supérieures à la concentration micellaire critique [7].

La figure suivante illustre la méthode de la solubilité du tensioactif en fonction de la température. Le point d'intersection donne directement le point de Krafft.

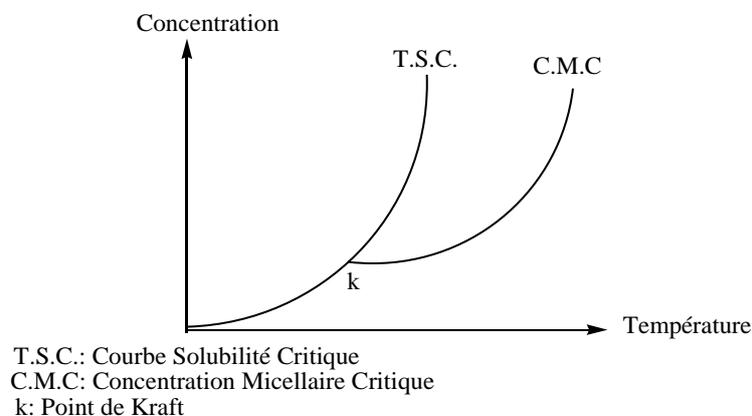


Figure 6: Détermination du point de Krafft par solubilité

La figure suivante illustre la méthode de la conductivité du tensioactif en fonction de la température. Le point d'intersection donne directement le point de Krafft.

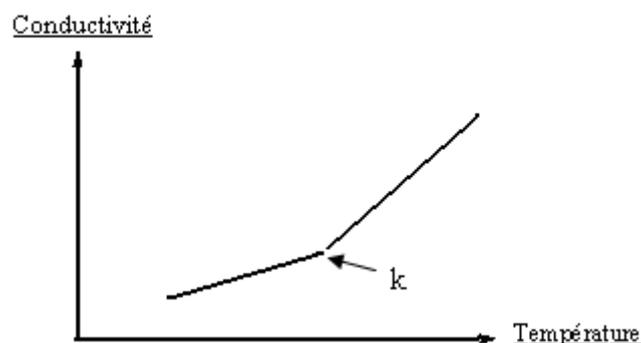


Figure 7: Détermination du point de Krafft par conductivité

I-5. NOTION DE BALANCE HYDROPHILE/ LIPOPHILE (HLB)

L'importance relative des groupements polaires et de la partie apolaire, conditionnent les affinités respectives de la molécule pour l'eau et pour les solvants organiques peu polaires. Elle représente le rapport *hydrophile/ lipophile* [1], du composé. Cette définition ne concerne que les produits émulsionnants.

A l'heure actuelle, la classification qui permet de guider le meilleur 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 [1], 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* :

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

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 2 : Application des tensioactifs en fonction du HLB

I-6. ETUDE DES PROPRIETES MOUSSANTES

L'énergie libre interfaciale des tensioactifs rend l'interface thermodynamiquement instable [8, 9] donc la formation et instabilité de la mousse. Il existe deux types de mousse, elles sont classées par leur niveau de stabilité [10].

- Mousses métastables : Elles ont une durée de vie de quelques minutes, heures ou même jours [11, 12].
- Mousses instables ou humides: elles ont une durée de vie de quelques secondes [11, 12].

Les mousses sont utilisées dans de nombreux domaines comme l'agroalimentaire, les cosmétiques, lutte contre les incendies, les détergents...[9], elles sont parfois indésirables lors des traitements des eaux usées, l'extraction du pétrole, la lave vaisselle automatique, le revêtement des surfaces [13].

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

a- Pouvoir moussant

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

- la formation de la mousse qui est caractérisée par la hauteur initiale, et la stabilité au cours du temps.

Le pouvoir moussant dépend de plusieurs facteurs:

- la structure moléculaire du tensioactif,
- le solvant utilisé,
- la température,
- la concentration du tensioactif

b- méthode de détermination du pouvoir moussant

Les principales méthodes pour déterminer les propriétés moussantes sont celles de **Ross** et **Miles** [14]. Cette méthode consiste à faire tomber à température constante, 500 ml d'une solution de tensioactif contenus dans une ampoule à décanter, normalisée à cet effet, sur 50 ml de la même solution contenue dans un récipient cylindrique, normalisée lui aussi à cet effet. La hauteur de la mousse produite dans le récipient cylindrique est prise immédiatement après que la dernière goutte soit tombée (*hauteur initiale de la mousse*).

c- méthode de détermination de la stabilité de la mousse

La méthode est la même que celle décrite précédemment en étudiant, en plus, la variation de la hauteur de la mousse en fonction du temps.

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 [3]. D'autres chercheurs ont exprimé la stabilité de la mousse en fonction du temps après dégradation de la moitié de la hauteur de mousse initiale ($t_{1/2}$ ou demi-vie) [15].

II- PARTIE EXPERIMENTALE

II-1. DETERMINATION DES GRANDEURS DE SURFACE: *Tension superficielle et concentration micellaire critique*

Dans le but de déterminer les propriétés de surface (la tension superficielle et la concentration micellaire critique) des composés synthétisés en solutions aqueuses, nous avons utilisé les méthodes suivantes, la tensiométrie et la conductimétrie,

a- Détermination de γ et cmc par tensiométrie

L'appareil utilisé est un tensiomètre (**TD 2000 PROLABO**) muni d'une lame en platine, différentes concentrations variant entre 10^{-2} moles/l et 10^{-5} moles/l. Après chaque dilution, on prend la mesure de la tension. Pour la réalisation de la mesure, on plonge la lame dans la solution préparée, on attend que l'équilibre soit atteint, puis on procède à la mesure en élevant lentement la lame, le tensiomètre affiche des valeurs de la tension superficielle est la valeur maximale obtenue juste avant rupture du film, donne la valeur de la tension superficielle de la solution. Après chaque mesure, la lame est lavée avec une solution de bichromate de potassium, rincé abondamment avec l'eau du robinet puis à l'eau bidistillée. Une fois passée sur une flamme de bec benzène, elle est prête pour la mesure.

Les résultats sont représentés sous forme de courbe isotherme de la tension superficielle (γ), en fonction du logarithme des concentrations (figures 8-11).

La figure suivante illustre la variation de la tension superficielle (γ), en fonction du logarithme de la concentration du chlorhydrate de 2-nonadécyl-1,4,5,6-tétrahydropyrimidinium :

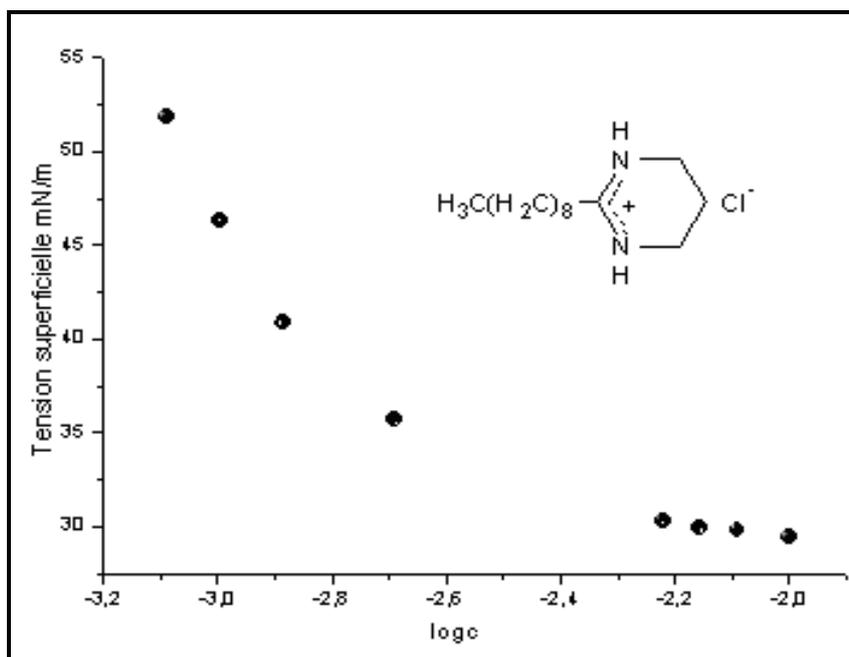


Figure 8: Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration du chlorhydrate de 2-nonadécyl-1,4,5,6-tétrahydropyrimidinium

- La figure suivante illustre la variation de la tension superficielle (γ), en fonction du logarithme de la concentration du chlorhydrate de 2-undécyl-1,4,5,6-tétrahydropyrimidinium:

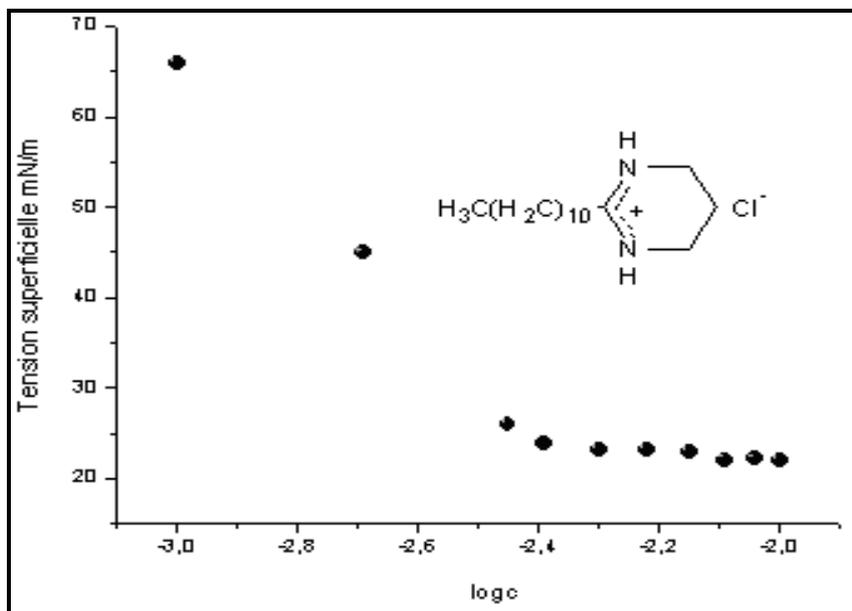


Figure 9: Variation de la Tension superficielle en Fonction de la Concentration du chlorhydrate de 2-undécyl-1,4,5,6-tétrahydropyrimidinium

La figure suivante illustre la variation de la tension superficielle (γ), en fonction du logarithme de la concentration du chlorhydrate de 2-tridécyl-1,4,5,6-tétrahydropyrimidinium :

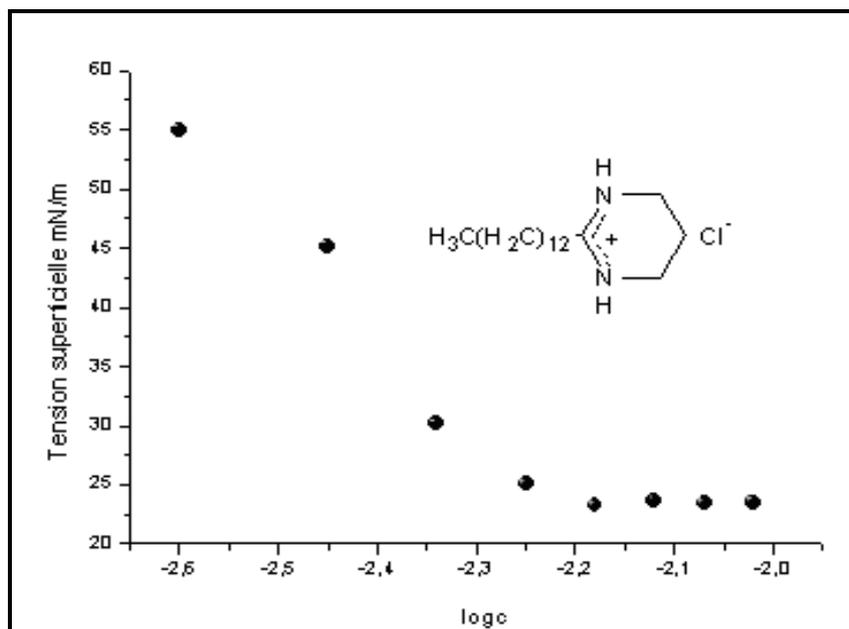


Figure 10: Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration du chlorhydrate de 2-tridécyl-1,4,5,6-tétrahydropyrimidinium

La figure suivante illustre la variation de la tension superficielle (γ), en fonction du logarithme de la concentration du chlorhydrate de 2-pentadécyl-1,4,5,6-tétrahydropyrimidinium :

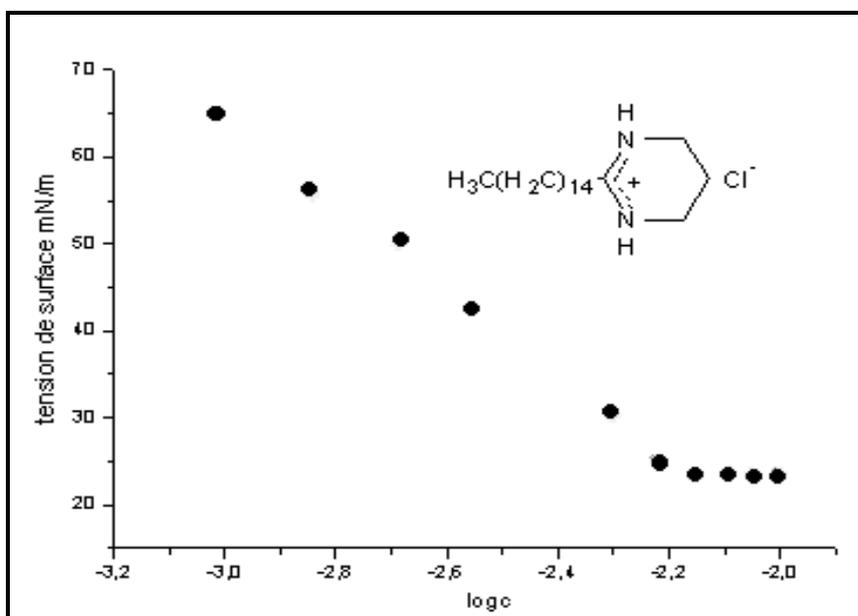
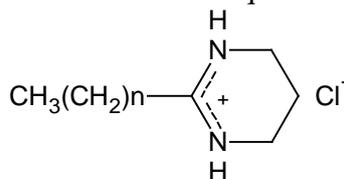


Figure 11: Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration du chlorhydrate de 2-pentadécyl-1,4,5,6-tétrahydropyrimidinium

On remarque que la tension superficielle (γ) décroît linéairement en fonction du logarithme décimal de la concentration ($\log c$), jusqu'à certaines valeurs où elle atteint un palier et reste constante malgré l'ajout du tensioactif.

Le tableau suivant regroupe les valeurs de la tension superficielle, le logarithme des concentrations et de la concentration micellaire critique:



n	T(°C)	γ (mN/m)	log cmc(mol/l)	CMC 10^{-3} (mol/l)
8	25	32.05	-2.50	3.1
10	20	23.79	-2.39	4
12	21	23.14	-2.24	5.75
14	23	23.06	-2.16	6.91

Tableau 3: Les valeurs de la concentration micellaire critique et de la tension superficielle correspondante

b- Détermination de γ et cmc par conductimétrie

L'appareil utilisé est un conductimètre (**TACUSSAL de type CD 61**) muni d'une électrode. Cette méthode permet de suivre facilement la variation de conductivité en fonction de la concentration de la solution. Elle met ainsi en évidence l'apparition des micelles. La variation de la conductivité correspondra à la modification de l'intensité de la force de déplacement, cette dernière devient plus faible dans le cas d'agrégats ou de micelles, ceci pour deux raisons:

- L'entité formée devient lourde et le rayon correspondant est plus grand.
- La charge électrique portée par la micelle devient faible à cause de l'instauration d'une couche de contre ions stable qui entoure la micelle

Cette méthode nous a permis de suivre la variation de la conductivité 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 conductivité et de la concentration micellaire critique.

Les résultats sont représentés sous forme de courbe isotherme de la conductivité (K) en fonction de la concentration de chaque produit à la température ambiante (figures 12-15).

La figure suivante illustre la variation de la conductivité (K) en fonction de la concentrations du chlorhydrate de 2-nonadécyl- 1, 4, 5, 6-tétrahydropyrimidinium :

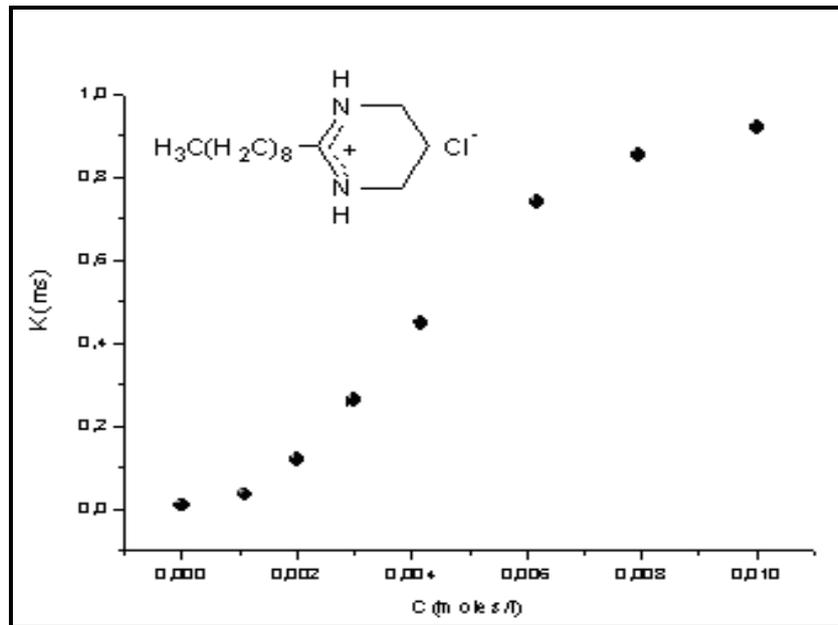


Figure 12 : Variation de la conductivité en fonction de la concentration du chlorhydrate de 2-nonadécyl-1,4,5,6-tétrahydropyrimidinium

La figure suivante illustre la variation de la conductivité (K) en fonction de la concentrations du chlorhydrate de 2-undécyl- 1, 4, 5, 6-tétrahydropyrimidinium :

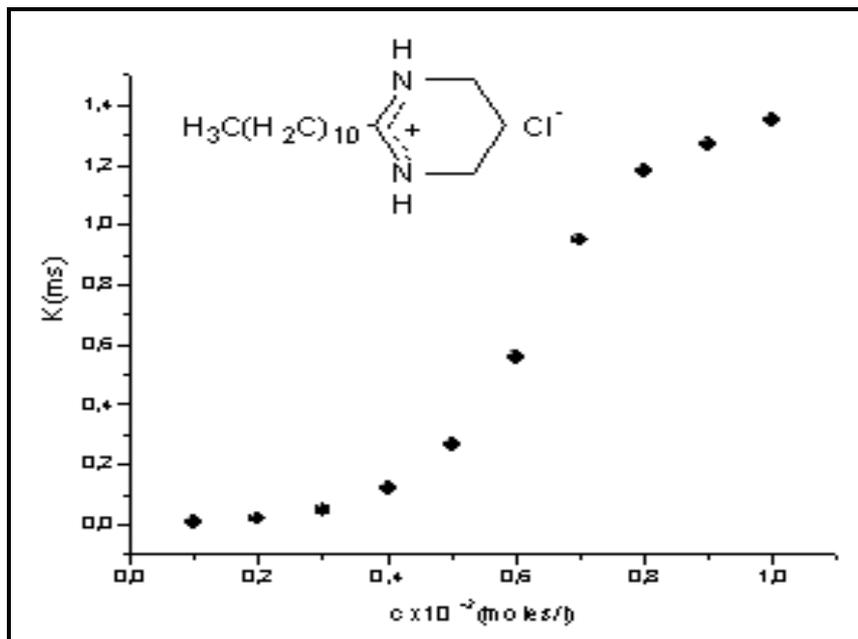


Figure 13 : Variation de la conductivité en fonction de la concentration du chlorhydrate de 2-undécyl-1,4,5,6-tétrahydropyrimidinium

La courbe suivante illustre la variation de la conductivité (K) en fonction de la concentrations du chlorhydrate de 2-tridécyl- 1, 4, 5, 6-tétrahydropyrimidinium

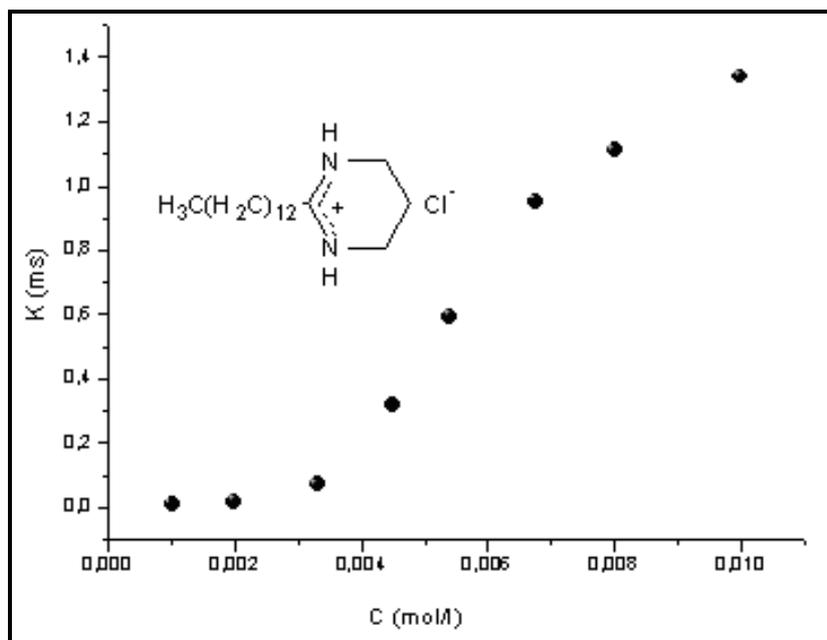


Figure 14: Variation de la conductivité en fonction de la concentration du chlorhydrate de 2-tridécyl-1,4,5,6-tétrahydropyrimidinium

La courbe suivante illustre la variation de la conductivité (K) en fonction de la concentrations du chlorhydrate de 2-pentadécyl- 1, 4, 5, 6-tétrahydropyrimidinium :

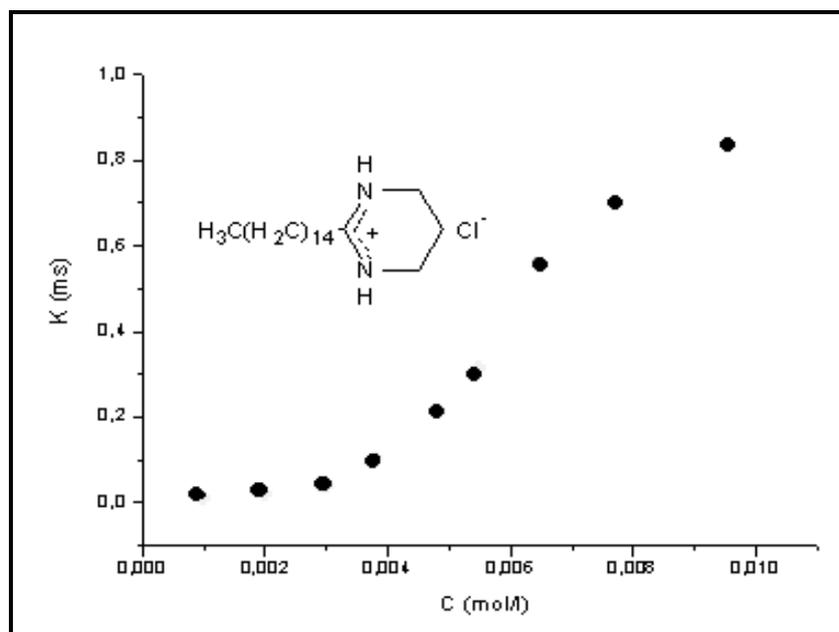
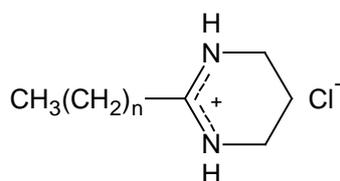


Figure 15 : Variation de la conductivité en fonction de la concentration du chlorhydrate de 2-pentadécyl-1,4,5,6-tétrahydropyrimidinium

Le tableau suivant regroupe les valeurs de la C.M.C déterminé à partir de la conductivité des produits synthétisés

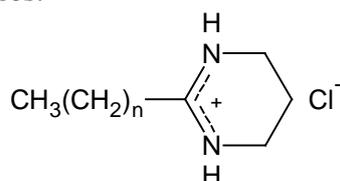


n	T(°C)	CMC (mol/l)	k (ms)
8	25	4.710^{-3}	0.65
10	20	$7.3 \cdot 10^{-3}$	0.95
12	21	$6.0 \cdot 10^{-3}$	0.85
14	23	$6.4 \cdot 10^{-3}$	0.45

Tableau 4: Les valeurs de la CMC et les conductivités correspondantes

II-2 RESULTATS ET DISCUSSIONS

Le tableau suivant regroupe les valeurs de C.M.C déterminées par tensiomètre, conductimètre et pH-mètre des produits synthétisés:



n	T(°C)	Tensiométrie		Conductimétrie	
		CMC (mol/l)	γ (mN/m)	CMC (mol/l)	k (ms)
8	25	3.110^{-3}	32.05	4.710^{-3}	0.65
10	20	$4 \cdot 10^{-3}$	23.79	$7.3 \cdot 10^{-3}$	0.95
12	21	5.7510^{-3}	23.14	$6.0 \cdot 10^{-3}$	0.85
14	23	6.7610^{-3}	23.06	$6.4 \cdot 10^{-3}$	0.45

Tableau 5: Grandeurs de surface déterminées par tensiométrie et conductimétrie

Interprétations des résultats obtenus

- On constate que les valeurs des concentrations micellaires critiques obtenues avec les méthodes de mesures à savoir la tensiométrie et la conductimétrie sont très voisines (d'ordre 10^{-3} moles/l)
- D'après les résultats obtenus par les courbes de la tension superficielle, on observe que les produits synthétisés abaissent efficacement la tension superficielle de l'eau. Cette valeur passe

en effet, d'une valeur de $\gamma = 72$ mN/m à $\gamma = 23$ mN/m. Ces résultats confirment que nos composés possèdent des propriétés tensioactives.

▪ D'après la courbe de la « *conductivité électrique en fonction de la concentration en tensioactifs* », on remarque que la conductivité augmente rapidement au dessous d'une certaine concentration puis monte lentement au-dessus. Cette concentration est appelée « *concentration micellaire critique* ». Ce changement de pente s'explique par la bonne conductivité des ions libres en solution par rapport à celle des micelles.

II-3-DETERMINATION DES PROPRIETES MOUSSANTES : *pouvoir moussant et stabilité de la mousse*

Pour tous les domaines d'applications des composés tensioactifs, la connaissance du pouvoir et la stabilité de la mousse est importante.

La détermination du pouvoir moussant revient à mesurer la hauteur de la mousse formée en fonction de la concentration [16-18]

Les expériences qui vont suivre, nous permettent d'estimer le pouvoir moussant ainsi que la stabilité de la mousse.

a- Le pouvoir moussant

La hauteur initiale de la mousse formée en fonction de la concentration, est montrée sur les figures (16-18).

La figure suivante représente la variation de la hauteur initiale (temps=0) de la mousse formée en fonction de la concentration du chlorhydrate de 2-undécyl-1,4,5,6-tétrahydropyrimidinium

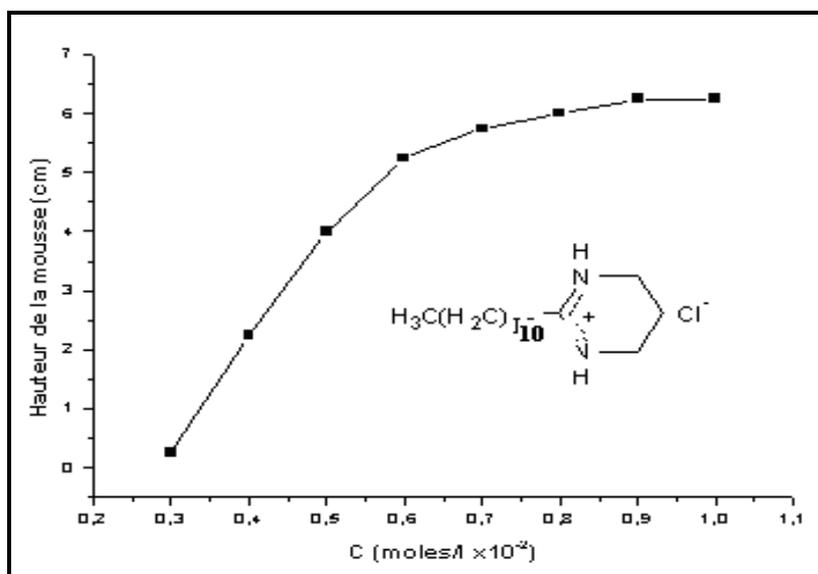


Figure 16: Hauteur initiale de la mousse formée en fonction de la concentration du chlorhydrate de 2-undécyl-1,4,5,6-tétrahydropyrimidinium

La figure suivante représente la variation de la hauteur initiale (temps=0) de la mousse formée en fonction de la concentration du chlorhydrate de 2-tridécyl-1,4,5,6-tétrahydropyrimidinium

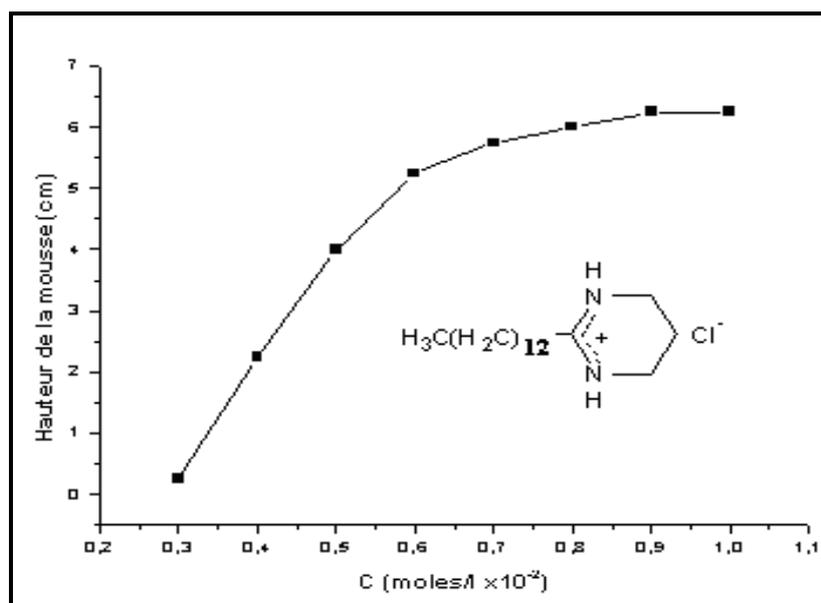


Figure 17: Hauteur initiale de la mousse formée en fonction de la concentration du chlorhydrate de chlorhydrate du 2-tridécyl- 1,4,5,6-tétrahydropyrimidinium

La figures suivante représente la variation de la hauteur initiale (temps=0) de la mousse formée en fonction de la concentrations du chlorhydrate de 2-pentadécyl- 1, 4, 5, 6-tétrahydropyrimidinium

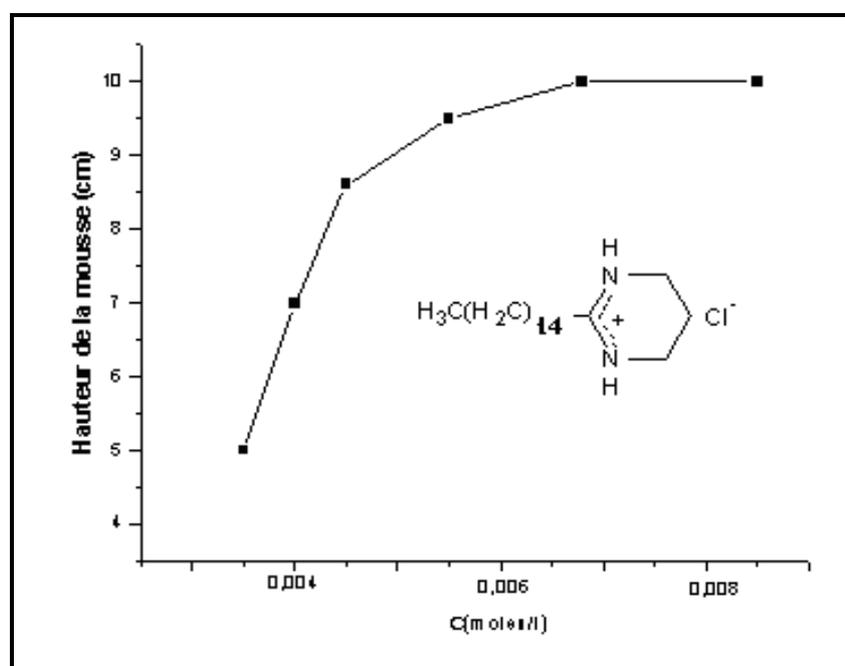
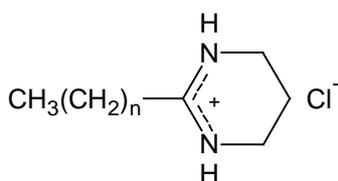


Figure 18: Hauteur initiale de la mousse formée en fonction de la concentration du chlorhydrate de 2-pentadécyl-1,4,5,6-tétrahydropyrimidinium

Le tableau suivant regroupe les résultats obtenus des figures précédentes.
 « Valeurs de la hauteur initiale de la mousse obtenue pour chaque produit à la concentration à laquelle la mousse commence à devenir stable »



n	C (moles/l)	Hauteur (cm)
8	***	***
10	$6.5 \cdot 10^{-3}$	5
12	$7,5 \cdot 10^{-3}$	6
14	$7 \cdot 10^{-3}$	10

Tableau 6: Les valeurs de la hauteur initiale de la mousse pour chaque composé.

*** mousse instable

Interprétation des résultats

En remarque que les produits synthétisés présentent un pouvoir moussant important. Nous constatons aussi que plus la longueur de la chaîne carbonée augmente, plus la hauteur la mousse est importante.

b- Stabilité de la mousse

La stabilité de la mousse a été déterminée par mesure de la hauteur (h) de la mousse en fonction du temps (t) [19].

La mousse est un système thermodynamiquement instable. 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 (centimètre) de la mousse en fonction du temps (minute) est montré sur les figures (19-21) suivantes:

La figure suivante illustre la variation de la hauteur de la mousse formée en fonction du temps pour le chlorhydrate du 2-undécyl-1,4,5,6-tétrahydropyrimidinium

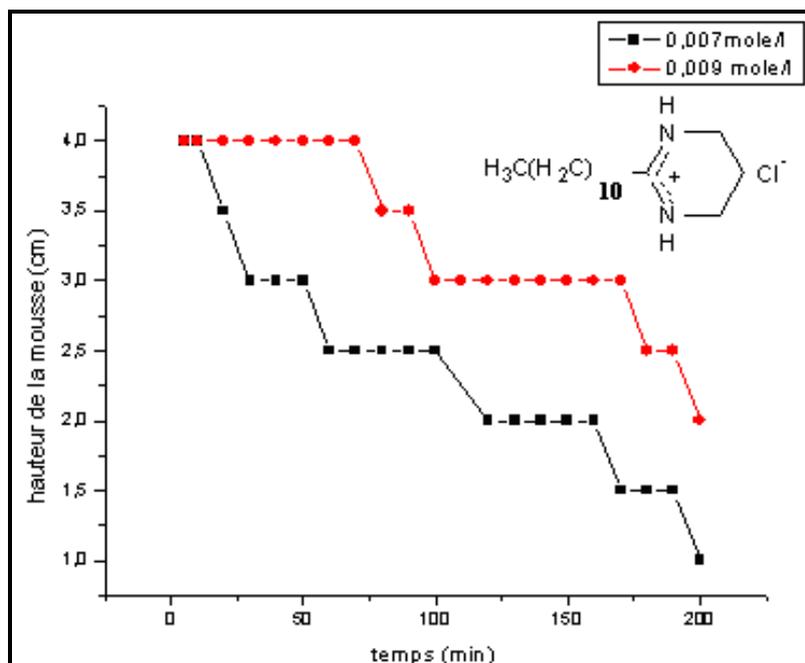


Figure 19: Variation de la hauteur de la mousse en fonction du temps Pour le chlorhydrate du 2-undécyl-1,4,5,6-tétrahydropyrimidinium à la concentration de 0.007 et 0.009 moles/l.

La figures suivante illustre la variation de la hauteur de la mousse formée fonction du temps pour le chlorhydrate de 2-tridécyl-1,4,5,6-tétrahydropyrimidinium

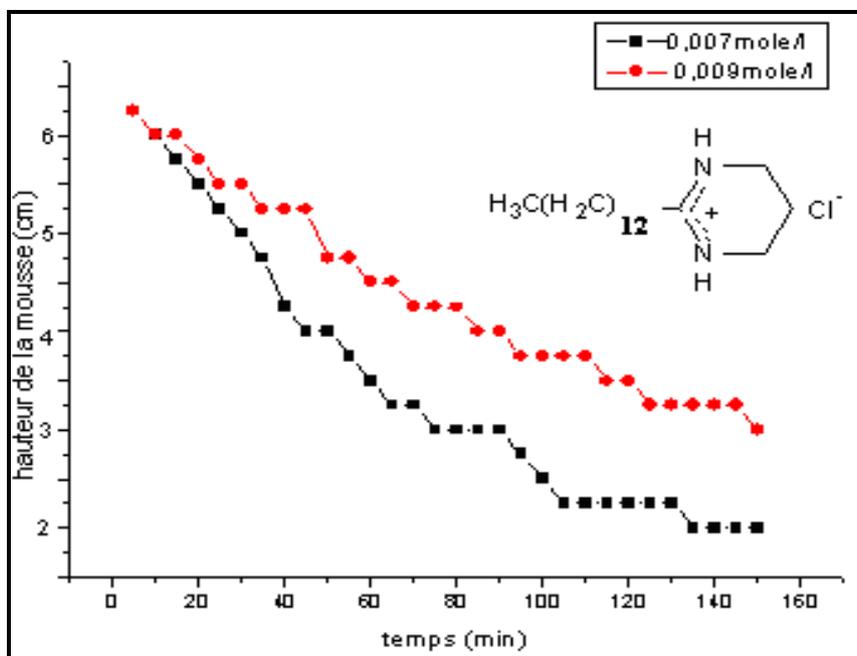


Figure 20 : Variation de la hauteur de la mousse en fonction du temps pour le chlorhydrate du 2-tridécyl-1,4,5,6-tétrahydropyrimidinium à la concentration de 0.007 et 0.009 moles/l.

La figures suivante illustre la variation de la hauteur de la mousse formée en fonction du temps pour le chlorhydrate du 2-pentadécyl-1,4,5,6-tétrahydropyrimidinium

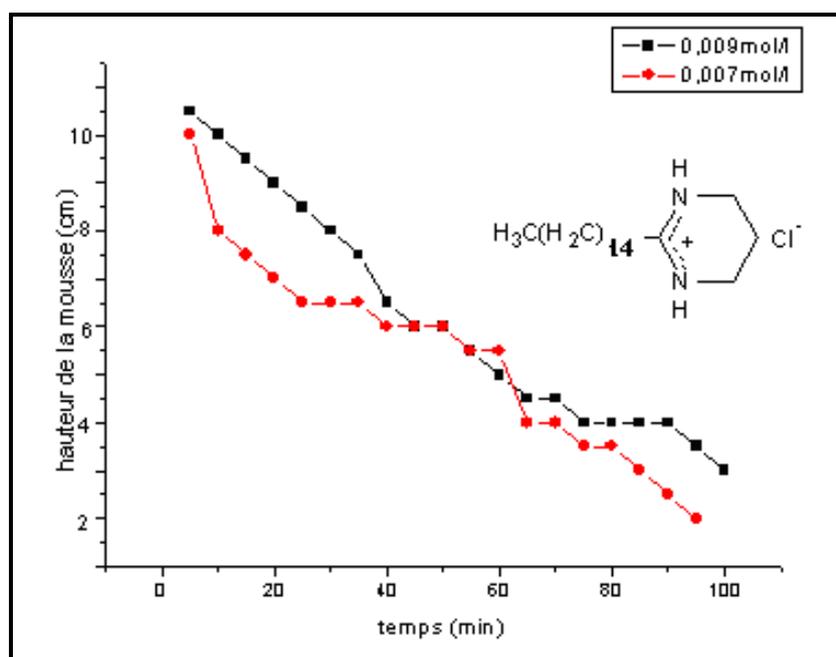


Figure 21 : Variation de la hauteur de la mousse en fonction du temps pour le chlorhydrate du 2-pentadécyl-1,4,5,6-tétrahydropyrimidinium à la concentration de 0.007 et 0.009 moles/l

Nous pouvons conclure que la mousse des chlorhydrates des produits synthétisés sont moyennement stables (Mousses métastables), Elles ont une durée de vie de quelques heures (100min-200min).

II-4 DETERMINATION DU POINT DE KRAFFT

La température de Krafft a été déterminée avec des solutions aqueuses de concentrations proches de la concentration micellaire critique. Ces solutions ont été préparées et placées dans un réfrigérateur à 5° C, pour une durée d'environ 24 heures, temps nécessaire à la recristallisation du tensioactif. Une fois les cristaux formés, la solution est retirée du réfrigérateur, une étude de la variation de la conductivité, pour chaque concentration, en fonction de la température est effectuée. Deux droites de pente différentes sont obtenues, l'intersection des deux nous indique la température de Krafft.

Nous avons utilisé un bain thermostat, la valeur de la conductivité (K) a été mesurée avec un conductimètre (TACUSSAL de type CD 61) muni d'une électrode.

Les résultats sont représentés sous forme de courbe de la conductivité (K) en fonction de la température de chaque produit (figures 22-26).

La courbe suivante illustre la variation de la conductivité (K) en fonction de la température pour le chlorhydrate du 2-nonadécyl-1,4,5,6-tétrahydropyrimidinium

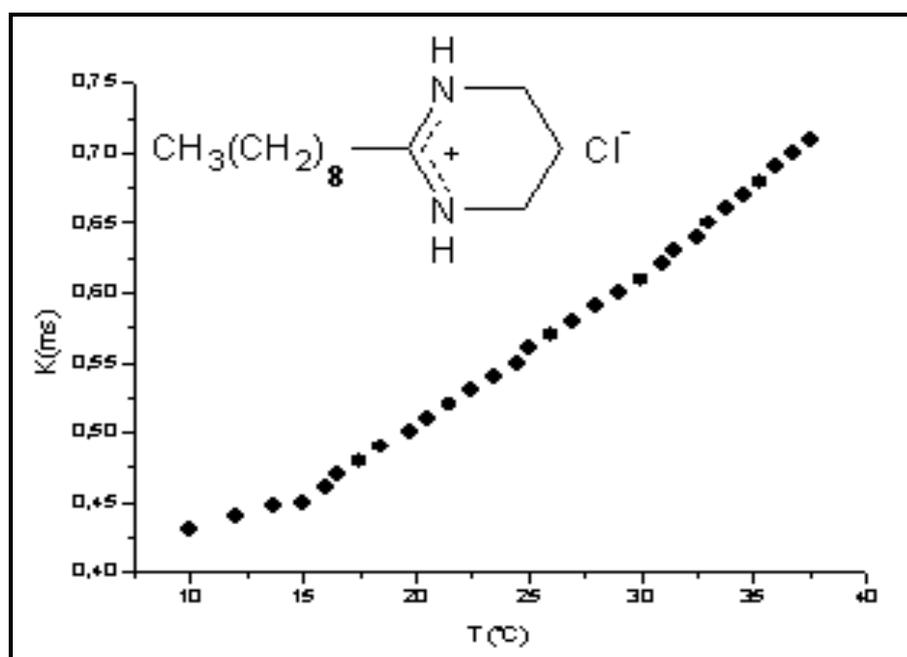


Figure 22: Variation de la conductivité en fonction de la température du chlorhydrate de 2-nonadecyl-1,4,5,6-tétrahydropyrimidinium HCl.c12

La courbe suivante illustre la variation de la conductivité (K) en fonction de la température du chlorhydrate de 2-undécyl- 1, 4, 5, 6-tétrahydropyrimidinium

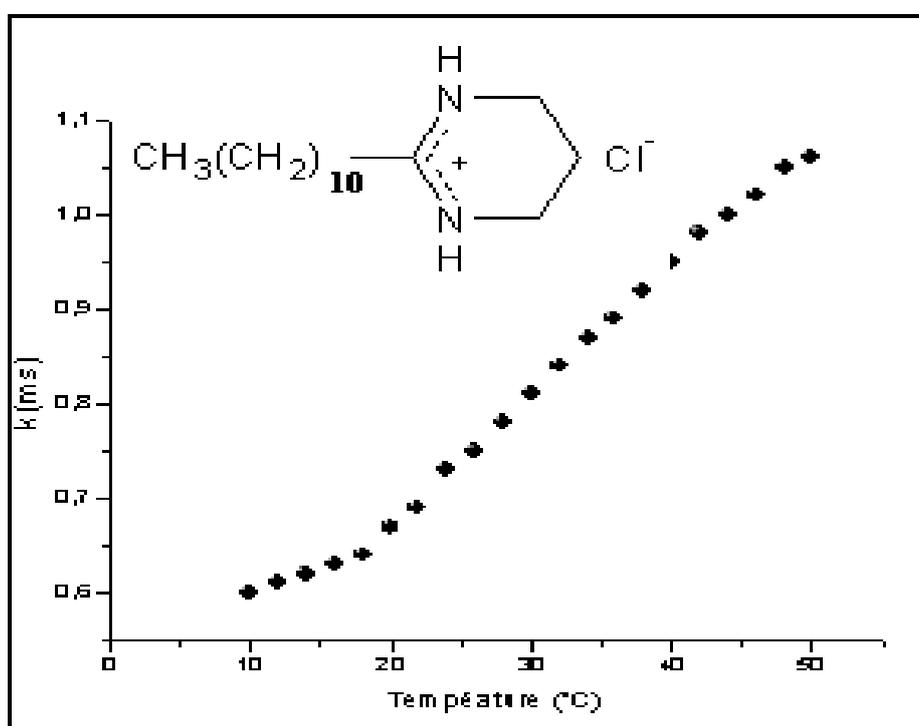


Figure 23: Variation de la conductivité en fonction de la température du chlorhydrate de 2-undécyl-1,4,5,6-tétrahydropyrimidinium.

- La courbe suivante illustre la variation de la conductivité (K) en fonction de la température du chlorhydrate du 2-tridécyl- 1, 4, 5, 6-tétrahydropyrimidinium

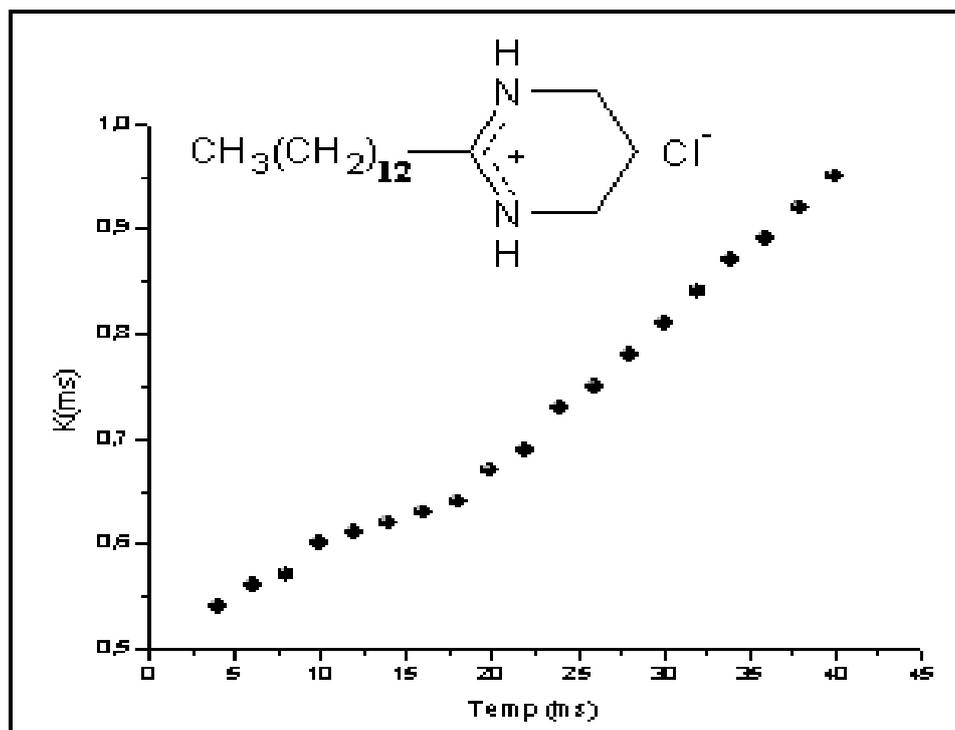


Figure 24: Variation de la conductivité en fonction de la température du chlorhydrate de 2-tridécyl-1,4,5,6-tétrahydropyrimidinium

La courbe suivante illustre la variation de la conductivité (K) en fonction de la température du chlorhydrate du 2-pentadécyl-1,4,5,6-tétrahydropyrimidinium.

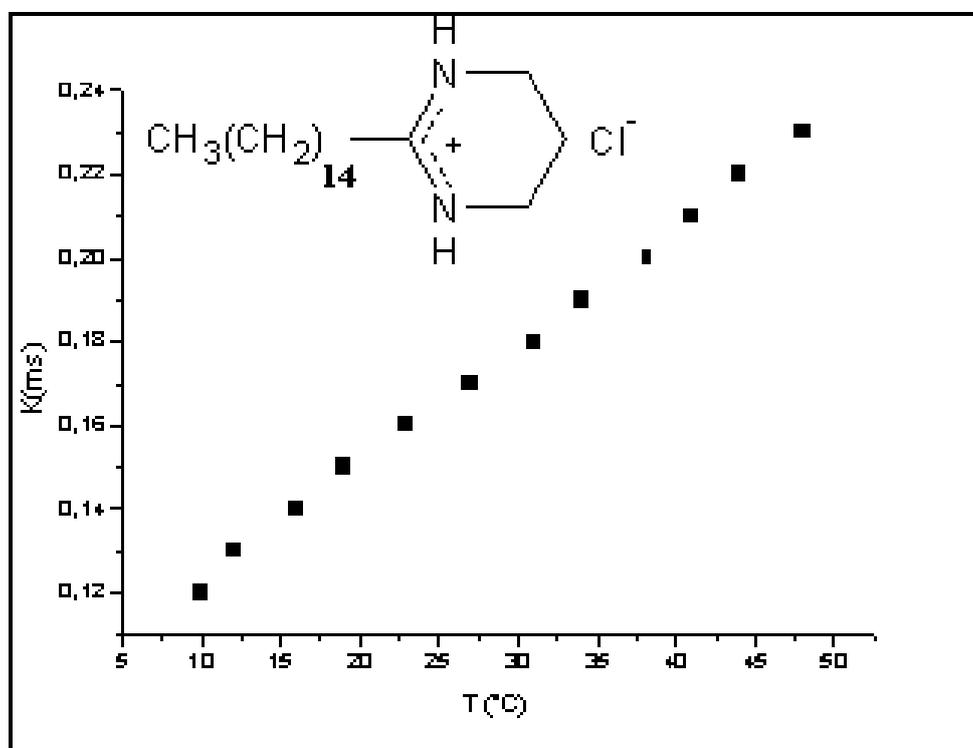
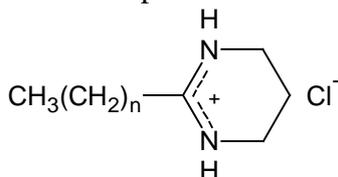


Figure 25: Variation de la conductivité en fonction de la température du chlorhydrate de 2-pentadécyl-1,4,5,6-tétrahydropyrimidinium

Le tableau 7 suivant regroupe les valeurs du point de Krafft pour chaque produit synthétisé



n	C (moles/l)	Température de Krafft (°C)
8	3.110^{-3}	15
10	4.10^{-3}	17
12	5.7510^{-3}	19
14	6.7610^{-3}	/

Tableau 7: Les points de Krafft des chlorhydrates des produits synthétisés

/: $10^{\circ}\text{C} >$ point de Krafft du chlorhydrate de 2-pentadecyl-1,4,5,6-tétrahydropyrimidinium $> 50^{\circ}\text{C}$

Interprétations des résultats :

Les températures de Krafft ont été déterminées. Elles sont dans le domaine $[15- 19]^{\circ}\text{C}$. D'après la littérature, ces valeurs confirment que les produits synthétisés sont de bons composés tensioactifs [6], car au dessus de cette température les produits tensioactifs que nous avons synthétisés ont des propriétés tensioactives.

Le point de Krafft est dépendant de la structure de la molécule du tensioactif. Nous constatons que, plus la chaîne carbonée est grasse, plus la valeur de la température de Krafft est élevée, ceci a été confirmée par la littérature [6].

IV- CONCLUSION

Suite à notre étude sur les propriétés de surface, nous constatons que les produits synthétisés possèdent des propriétés tensioactives.

- D'après les résultats obtenus, les valeurs de la tension superficielle confirment que les produits synthétisés sont des bons composés tensioactifs. Ils abaissent efficacement la tension superficielle de l'eau qui passe d'une valeur de $\gamma = 72 \text{ mN/m}$ à $\gamma = 23 \text{ mN/m}$.
- La concentration micellaire critique est déterminée par conductivité électrique. On remarque que la conductivité augmente rapidement au dessous d'une certaine concentration et lentement au-dessus. Ce changement de pente correspond à la valeur de la concentration micellaire critique et s'explique par la bonne conductivité des ions libres en solution par rapport à celle des micelles.
- Les concentrations micellaires critiques ont été obtenues avec deux méthodes de mesures, à savoir, la tensiométrie et la conductimétrie. Les valeurs obtenues par les deux méthodes sont voisines, elles sont d'ordre de 10^{-3} moles/l.
- Les chlorhydrates des produits synthétisés produisent une mousse stable et présentent le pouvoir moussant intéressant.

▪ Les températures de Krafft ont été déterminées. Elles sont au environ de 15- 19°C. D'après la littérature, ces valeurs confirment que les produits synthétisés sont de bons composés tensioactifs.

En conclusion à cette étude, les chlorhydrates des produits synthétisés présentent des propriétés de surface intéressantes.

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] Rosen M.J., « Surfactants and Interfacial Phenomena », 3rd ed., John Wiley & sons, New Jersey, **2004**
- [4] Chitour S.E., « Phénomènes physico-chimiques des Agents de surface », Vol.1, OPU Alger, **1992**. et DOC, Lavoisier, Paris **1983**
- [5] Berthod A, Journal de Chimie Physique, N5, 80, 407, **1983**
- [6] Zana R, Journal of Colloid and Interface Science 252, p259-261, **2002**
- [7] Mandeep S.B, Kulbir.S, Journal of Colloid and Interface Science 287, p288-297, **2005**
- [8] Poré J, «Les dispersions aqueuses, suspensions-émulsions-mousses», Editeur: Société des Publications "Le Cuir". Paris, **1976**
- [9] Myers D., «Surfactant Science and Technology », 3rd ed., John wiley & sons, New Jersey., **2006**
- [10] Sosis P, « Surfactant Sciences Series, Detergency; theory and test methods», vol 5, New York **1975**
- [11] Tadros T.F., « Applied Surfactants Principles and Applications », England, **2005**
- [12] Holmberg K., Jhson B., Kronberg B., Lindmann B., «Surfactant and Polymers in Aqueous Solution », 2nd ed, John Wiley & sons, England, (**2003**)
- [13] Unda Carbott de Escobart., Camselier J. P., Cahiers de Formulation, vol 9, 200, 139.
- [14] Ross J., Miles G, D., Astm Standard Method; 117-353, (**1970**).
- [15] Tsujii K., «Surface Activity, Principles, Pheneomena and Applications», academic press, London, (**1998**)
- [16] Birdi K. S, «Handbook of surface and colloid chemistry » 1st ed. by C.R.C press, New York, (**1997**)
- [17] Lunkenhermer K. J. of Surfactants and Detergents, Vol 6, N1, p69-74; (**2003**)
- [18] Zoller R. U, «Handbook of Detergents», New York, (**1999**).
- [19] Shaw. D.J. «Colloid and Surface Chemistry», 4th ed., (**1992**)

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, nous avons commencé par mettre au point une nouvelle méthode de synthèse de composés tensioactifs du type 2-alkyl-1,4,5,6-tétrahydropyrimidinium en utilisant comme précurseur l'acide gras qui est un produit disponible en ALGERIE. Une série de quatre produits a été synthétisée par une méthode très économique et les rendements sont quantitatifs. Cependant, ces produits n'ont pas été caractérisés par toutes les méthodes spectroscopiques d'analyse utilisées en chimie organique. Les analyses spectroscopiques infrarouge et l'Ultraviolet confirment la présence de certains groupements fonctionnels présents dans la structure des produits escomptés.

Les études des propriétés de surface montrent que les produits synthétisés, possèdent des propriétés tensioactives.

- *Les résultats de la tension superficielle confirment que les produits synthétisés sont des bons composés tensioactifs. Ils abaissent efficacement la tension superficielle de l'eau qui passe d'une valeur de $\gamma = 72$ mN/m à $\gamma = 23$ mN/m.*
- *La concentration micellaire critique est déterminée par conductivité électrique. On remarque que la conductivité augmente rapidement au dessous d'une certaine concentration et lentement au-dessus. Ce changement de pente correspond à la valeur de la concentration micellaire critique et s'explique par la bonne conductivité des ions libres en solution par rapport à celle des micelles.*
- *Les concentrations micellaires critiques ont été obtenues avec deux méthodes de mesures, à savoir, la tensiométrie et la conductimétrie. Les valeurs obtenues par les deux méthodes sont voisines, elles sont de l'ordre de 10^{-3} moles/l.*
- *Les chlorhydrates des produits synthétisés produisent une mousse stable et présentent un pouvoir moussant intéressant.*
- *Les températures de Krafft ont été déterminées. Elles sont dans le domaine de [15 – 19]°C. D'après la littérature, ces valeurs confirment que les produits synthétisés sont de bons composés tensioactifs.*

En conclusion à cette étude, les chlorhydrates des produits synthétisés, même sous forme de mélanges, présentent des propriétés de surface intéressantes et peuvent être utilisés comme dopes d'adhésivité et comme inhibiteur de corrosion. Notre objectif a été atteint, cependant, dans le cadre de publier ce travail, la purification et les analyses spectroscopiques sont indispensables.