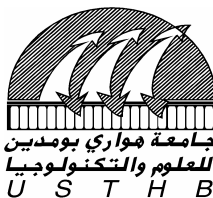


N° d'ordre : 18/ 2006-M/CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE
(U.S.T.H.B.)



FACULTE DE CHIMIE

THESE

Présentée en vue d'obtention du diplôme de :

MAGISTER

EN CHIMIE

Spécialité: Chimie Organique Appliquée

Par

Mr. DJALAB ABDELKADER

Thème

**SYNTHESE D'UN DOPE D'ADHESIVITE A PARTIR D'ACIDES
GRAS OU DE LEURS DERIVES**

Soutenue le 29 novembre 2006 devant le jury composé de:

Mr. Mohamed. MOUZALI	Professeur à l'U.S.T.H.B.	Président
Melle. Leï la BADACHE	Maître de conférences à l'U.S.T.H.B.	Directeur de thèse
Mme Akila BARAMA	Professeur à l'U.S.T.H.B.	Examinatrice
Mr. Mohamed AMARI	Maître de conférences à l'U.S.T.H.B.	Examineur
Mr. Farid. METREF	Maître de conférences à l'U.S.T.H.B.	Examineur

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Synthèse Organique de la Faculté de Chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie HOUARI-BOUMEDIENE, sous la direction de Mademoiselle BADACHE LEILA, Maître de Conférence à l'U.S.T.H.B. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma profonde gratitude ainsi que ma reconnaissance pour son aide intelligente et précieuse, ses conseils éclairés, ses encouragements qu'elle m'a sans cesse prodigués tout au long de ce travail.

Je ne saurais oublié le professeur Saï d RAHAL, qui m'a accueilli dans le Laboratoire et de m'avoir confié le sujet de cette thèse. Je le remercie de m'avoir initié dans le domaine de la recherche.

Je tiens à remercier vivement Monsieur le Professeur Mohamed MOUZALI de l'honneur qu'il me fait en présidant ce jury.

Je suis heureux de témoigner ma gratitude à Madame Akila BARAMA, professeur à l'U.S.T.H.B., pour avoir bien voulu examiner et critiquer ce travail. Je la remercie aussi pour ses encouragements.

Que Messieurs Mohamed AMARI et Farid METREF, Maître de conférences à l'U.S.T.H.B, veuillent bien accepter mes sincères remerciements pour avoir bien voulu examiner et critiquer ce travail. Je les remercie aussi pour leurs encouragements.

Je ne saurais oublié de remercier Rabah AZZOUZ pour son aide précieuse.

A tous les membres du laboratoire de Synthèse Organique, j'adresse mes sincères remerciements et particulièrement à Madjid.IDOUHAR et à Mohamed. FETTAKA pour les aides et les encouragements qu'ils n'ont cessé de me prodiguer tout au long de ce travail.

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

Je dédie enfin ce travail à mes parents, mes beaux parents, ma femme, mes filles, mes frères et sœurs pour leur soutien et leur affection.

RESUME

Notre pays importe de grandes quantités et à des coûts élevés des dopes qui sont des tensioactifs cationiques utilisés dans la formulation des bitumes et cela afin d'améliorer l'adhésion entre bitume et agrégats. Nous avons proposé ce travail en vue de synthétiser ces surfactants à partir d'acides gras qui sont disponibles en ALGERIE.

En plus de cet objectif, les 2-alkyl-imidazolines qui sont des précurseurs potentiels dans la synthèse des tensioactifs escomptés, ont fait actuellement l'objet de plusieurs travaux en raison de leur faible toxicité.

- La première partie traite la synthèse des 2- alkyl- imidazolines à partir des acides carboxyliques **légers** et de l'éthylène diamine. Vu que Pews a préparé une série de composés à cycle pyrimidinique, avec des rendements intéressants, à partir d'acides légers et la 1,3- diamino propane, nous avons utilisé cette méthode pour synthétiser les 2-alkyl- imidazolines. Nous avons remplacé la 1,3-diamino propane par l'éthylène diamine et cela afin de tenter de préparer un cycle à cinq et non à six atomes.

Il s'avère qu'au cours de nos expériences, le produit escompté, le 2- alkyl- imidazoline n'a pas été isolé. Les analyses spectroscopiques montrent clairement l'obtention des diamides correspondants avec des rendements élevés.

- La réaction des acides carboxyliques **gras** sur l'éthylène diamine a été mise au point dans la deuxième partie. A. Domanska a synthétisé les 2- alkyl- imidazolines à partir d'acides gras avec un excès de la 1, 2- diamino propane. Vu le bon rendement obtenu, nous avons retenu cette méthode pour préparer les 2- alkyl- imidazolines gras en remplaçant la 1,2- diamino propane par l'éthylène diamine.

Les rendements en 2-alkyl- imidazolines obtenus sont de l'ordre de 50%.

Dans le prolongement de ces travaux, une tentative de synthèse du composé tensioactif du type imidazolium par méthylation du 2- nonyl-imidazoline a été faite. Un mélange de produits de mono, di et triméthylation a été obtenu.

SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION GENERALE</u>	1
<u>CHAPITRE I</u> : GENERALITES SUR LES COMPOSES TENSIOACTIFS	6
I. 1- DEFINITION	6
I. 2- DIFFERENTES STRUCTURES DES COMPOSES TENSIOACTIFS	6
I. 3- NOMENCLATURE: <i>Surfactant surfactif, agent de surface et tensioactif</i>	7
<i>I.4-</i> DIFFERENTS TYPES DE COMPOSES TENSIOACTIFS	7
- Les surfactants anioniques	7
- Les surfactants non- ioniques	8
- Les surfactants cationiques	8
- Les surfactants amphotères	8
I. 5- PROPRIETES DES TENSIOACTIFS	9
<i>I. 5a- Le mouillage</i>	9
<i>I. 5b- Le moussage</i>	10
<i>I. 5c- L'émulsification</i>	10
I. 6- LES MICELLES	10
<i>I. 6a- La concentration micellaire critique</i>	10
<i>I. 6b- Les différents types de micelles</i>	11
<i>I. 6c- Les propriétés des micelles</i>	11
I. 7- DIFFERENTS DOMAINES D'APPLICATIONS	12
<i>BIBLIOGRAPHIE</i>	13

CHAPITRE II: ETUDE DE LA REACTION DE L'ETHYLENE DIAMINE SUR LES ACIDES CARBOXYLIQUES LEGERS : DIAMIDES	15
INTRODUCTION	15
II. 1- NOMENCLATURE DES IMIDAZOLINES	15
II. 2- LES DIFFERENTES METHODES DE SYNTHESE 2- DES ALKYL- IMIDAZOLINES	16
<i>II. 2a- A partir des diamines</i>	16
<i>II. 2b- A partir des amidines</i>	23
<i>II. 2c- A partir d'autres réactifs</i>	26
<i>II. 2d- A partir des diamines et des acides</i>	28
- Méthode de PEWS	
- Réaction de PEWS	
- Résultats de la réaction de PEWS	
- Mode opératoire de la réaction de PEWS	
II. 3-- REACTION DE CONDENSATION DES ACIDES LEGERS SUR L'ETHYLENE DIAMINE	29
<i>II. 3a -R action</i>	30
<i>II. 3b- Résultats</i>	30
<i>II. 3c- schéma réactionnel</i>	31
<i>II. 3d- Mode opératoire</i>	31
II. 4 - ETUDES SPECTROSCOPIQUES	32
<i>II. 4a- Analyse et identification du composé N, N'- diéthanoyl éthylène diamine</i>	32
<i>II. 4b- Analyse et identification du composé N, N'- dipropanoyl éthylène diamine</i>	34
<i>II. 4c- Analyse et identification du composé N, N'- dibutanoyl éthylène diamine</i>	35
<i>II. 4d- Analyse et identification du composé N, N'- dipentanoyl éthylène diamine</i>	36
<i>II. 4e- Analyse et identification du composé N, N'- dioctanoyl éthylène diamine</i>	38
CONCLUSION	39
BIBLIOGRAPHIE	41

CHAPITRE III: ETUDE DE LA REACTION DE L'ETHYLENE DIAMINE SUR LES ACIDES CARBOXYLIQUES GRAS : IMIDAZOLINES	44
INTRODUCTION	44
III. 1- LES DIFFERENTES METHODES DE SYNTHESE DE 2- ALKYL-IMIDAZOLINES GRAS	44
<i>III. 1a- Rappels bibliographiques sur la synthèse des 2-alkyl- imidazolines légers</i>	44
<i>III. 1b- A partir des acides carboxyliques</i>	44
<i>III. 1c- A partir des nitriles</i>	46
<i>III. 1d- A partir des dérivés diamminés</i>	46
III. 2- REACTION DE L'ETHYLENE DIAMINE SUR LES ACIDES GRAS	48
<i>III. 2a- Réaction de 1, 2- diamino propane sur les acides gras (réaction de Domanska A.)</i>	48
<i>III. 2b- Etude de la réaction de l'éthylène diamine sur les acides gras</i>	48
- Réaction	48
- Résultats	49
- Mécanisme de la réaction	49
- Mode opératoire	50
III.3 ETUDES SPECTROSCOPIQUES	50
<i>III. 3a- Analyse du 2-nonyl- imidazoline <u>2a</u></i>	50
<i>III. 3b- Analyse du 2-undécyl- imidazoline <u>2b</u></i>	52
<i>III. 3c- Analyse du 2-pentadécyl- imidazoline <u>2c</u></i>	53
<i>III. 3d- Analyse du 2-héptadécyl- imidazoline <u>2d</u></i>	55
CONCLUSION	56
BIBLIOGRAPHIE	56

<u>CHAPITRE VI: TENTATIVE DE SYNTHÈSE DU NONYL- IMIDAZOLINIUM</u>	59
INTRODUCTION	59
IV.1-TENSIOACTIFS CATIONIQUES	59
<i>IV.1a- Propriétés des composés tensioactifs cationiques</i>	59
<i>IV.1b- Différents types de tensioactifs cationiques</i>	60
IV. 2- ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA N-METHYLATION	62
IV. 3- REACTION	65
IV. 4- RESULTATS	65
IV. 5- TENTATIVE DE PURIFICATION	65
IV.6- MODE OPERATOIRE <i>DE LA N-METHYLATION DE LA 2-NONYL -IMIDAZOLINE</i>	66
<i>CONCLUSION</i>	66
<i>BIBLIOGRAPHIE</i>	66
<u>CONCLUSION GENERALE</u>	69
<u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	71

Notre pays importe de grandes quantités et à des coûts élevés des dopes qui sont utilisés dans les bitumes. Ces produits sont des composés tensioactifs cationiques. Ils sont utilisés pour améliorer l'adhésion entre bitume et agrégats [1].

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 alcalins (le calcaire et le marbre).

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

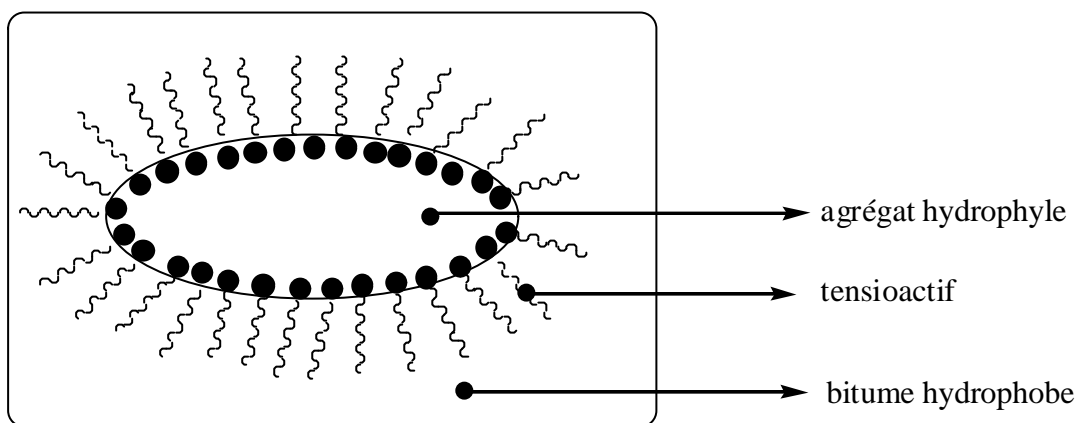


Schéma 1 : Adhésivité entre bitume et agrégats en présence d'un composé tensioactif .

La détérioration du revêtement routier est souvent due à un défaut d'adhérence. 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.

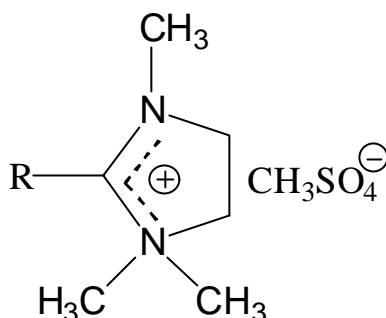
La formulation suivante est typique d'un bitume émulsifié:

<i>Bitume</i>	100 Parts à 80°C
<i>Eau</i>	100 Parts
<i>Imidazoline</i>	1,5 Parts à 100°C
Acide chlorhydrique	1,0 Part

Tableau 1 : formulation typique d'un bitume émulsifié

Notons qu'actuellement notre consommation annuelle en dopes, utilisée à l'échelle nationale est de vingt tonnes, la SO.NA.T.RO. (Société Nationale des Travaux Routiers) à elle seule, consomme huit à dix tonnes.

Dans notre laboratoire et dans le cadre de ce travail, nous avons tenté de synthétiser des composés tensioactifs du type imidazolium de structure suivante :



En plus de notre objectif qui est l'utilisation de ces agents de surface comme dopes d'adhésivité dans l'industrie routière, ces produits ont suscité un grand intérêt aussi bien dans la vie courante que dans de nombreux domaines industriels et biologiques.

- Dans l'industrie chimique, les oléoducs et les installations sont fréquemment soumis à des environnements agressifs et notamment en milieux acides. Grâce à la propriété anti-corrosive des tensioactifs cationiques, leur ajout évite la détérioration de ces matériaux. Ils sont très utilisés comme inhibiteurs de corrosion [3, 4].

Le problème de corrosion a pris de nos jours une importance économique considérable, étant donné l'utilisation de plus en plus grande des matériaux et alliages dans la vie moderne.

Dans un rapport publié par le département of Trade and industry, T.P.HDAR a évalué à trois milliards de Dollars par année, le coût de la corrosion aux U.S.A., ce qui représente 3,5 % du produit national brut.

Les chercheurs dans ce domaine, sont amenés à étudier de plus près les problèmes engendrés par la corrosion appliquée en particulier à un couple matériau- environnement bien déterminé et d'essayer de trouver des méthodes de protection adéquates.

- Ces agents de surface sont très utilisés dans les industries du textile, du papier, des mines, et cela grâce à leurs propriétés émulsifiante, mouillante, dispersante et moussante.

- Grâce à leurs propriétés non toxique, dispersante et non irritante pour la peau, les yeux et les cheveux, ils rentrent dans la formulation des shampoings, produits pour bébés et produits cosmétiques.

- Leur caractère cationique leur permet d'être très utilisés comme agents adoucissants et surtout anti-statiques pour les fibres synthétiques.

- Dans la préparation du cuir, ils sont utilisés comme agents de finition.
- Ils sont aussi utilisés dans la formulation des produits pour incendies, et cela grâce à leur bon pouvoir moussant.
- Vu leur compatibilité avec les matières colorantes et leur bon pouvoir de résistance à l'eau dure, au pH, aux électrolytes forts et aux agents oxydants et réducteurs, ils sont très utilisés dans le traitement des textiles colorés.

En plus de toutes ces applications intéressantes dans les différents domaines domestiques, industriels, médicale et pharmaceutique, ils possèdent une qualité très importante: la biodégradabilité [5] qui est pratiquement intéressante par rapport aux autres tensioactifs.

Le développement de la connaissance des relations entre l'activité et la structure des molécules organiques permet, aujourd'hui, de rationaliser la recherche de structures moléculaires nouvelles.

Au niveau de notre laboratoire, nous nous sommes intéressés à l'utilisation de la matière première algérienne pour produire ces surfactants.

Comme l'acide gras est disponible en ALGERIE et que les tensioactifs cationiques du type imidazolium sont à base de cette matière, nous nous sommes intéressé à la synthèse de cette catégorie de surfactants.

La réaction des acides gras sur les diamines donne des composés du type 2-alkyl-imidazoline, qui seront utilisés comme précurseurs dans la synthèse des tensioactifs imidazolium.

Cette synthèse se résume en deux étapes :

a)- Les 2-alkyl- imidazolines s'obtiennent par condensation suivie d'une cyclisation selon le schéma 2 suivant :

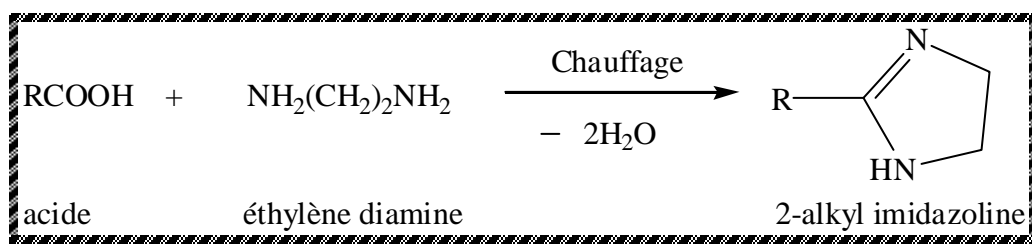


Schéma 2: Synthèse des 2-alkyl- imidazolines

Notons qu'en plus de notre objectif sur l'application des composés tensioactifs cationiques, beaucoup de chercheurs s'intéressent à la synthèse des 2-alkyl-imidazolines, produits intermédiaires, et cela grâce à leur faible toxicité. Actuellement, ces composés montrent une activité biologique et pharmacologique très importante. Ils sont utilisés comme anti-inflammatoire [6], anti-hypertensif [7, 8], anti-dépressif [9], anti-cholestérol [10] et anti-glycémique [11-15].

Ils sont aussi très utilisés comme produits intermédiaires dans la synthèse organique et dans notre cas se sont des précurseurs dans la synthèse des composés tensioactifs [16].

b)- La N-alkylation des 2-alkyl-imidazolines donnent les composés suivants

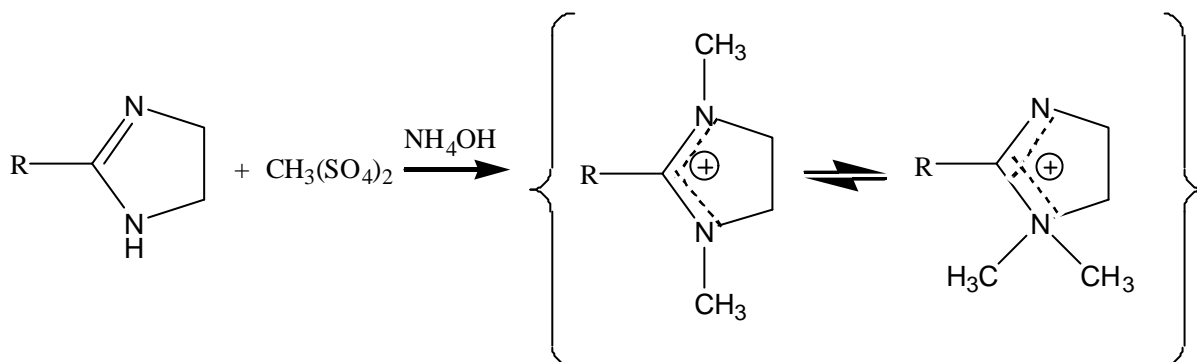


Schéma 3 : Synthèse des N,N-diméthyl-2-alkyl-imidazolium

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

Le deuxième chapitre traite la réaction de acides carboxyliques *légers* sur l'éthylène diamine.

Le troisième chapitre sera consacré à l'étude de l'action des acides carboxyliques *gras* sur l'éthylène diamine.

Dans le prolongement de ces travaux, une tentative de N-alkylation du 2-nonyl imidazoline est en cours de réalisation.

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

BIBLIOGRAPHIE

[1] Richardson F.B.; spec. Publ. R. Soc. Chem.; 107; 161-83; **1992**

[2] Mikeska L. A.; U.S. patent 2,361,488; Chem. Abstracts; 39; 2190; **1945**

- [3] Meakins R.; *Proc Roy Aust Chem. Inst*; 38; 797; **1971**
- [4] El Morsi M. A.; *Surface and Coatings Technology*; 31; 389-99; **1987**
- [5] Swisher R. D. "Surfactant biodegradation-surfactant Science Series" volume 3, Dekker M.; New York; **1970**
- [6] Ueno M., Imaizumi K., Sugita T., Takata, I.; Takeshita M.; *Int. J. Immunopharmacol.* 17; 597-603; **1995**
- [7] Schorderet M.; In *Pharmacologie; Concepts Fondamentaux aux Applications Thérapeutiques*, Frison Roche, Paris ; 130-153; **1992**
- [8] (a) Blancafort P. *Drugs Future*; 3,592.;**1978**; (b) Sherradell M. N.; Castaner J.,*Drugs Future*; 6; 470; **1986**
- [9] Vizi E. S.; *Med. Rev.*; 85,671-677; **1986**
- [10] Li H. Y., Drummond S.; De Lucca I.; Boswell G. A.; *Tetrahedron*; 52; 11153-11162; **1996**
- [11] Wang X., Rondu F., Lamouri A., Dokhan R.; Marc S., Touboul E., Pfeiffer B.; *J. Pharmacol. Exp. Ther.* ; 278; 82-89; **1996**
- [12] Rondu F., Le Bihan G., Wang X. , Lamouri A., Touboul E., Drive G., Penicaud L., Ktorza Goldfroid; *J. Med. Chem.*; 40, 3793-3803; **1997**
- [13] Pele-Tounian A., Wang X., Rondu F. , Lamouri A. , Touboul E. , Marc S. , Dokhan R., Ktorza A.; *J. Pharmacol.*; 124 ; 1591-1597; **1998**
- [14] Le Biban G., Rondu F., Pele-Tounian A1. , Wang X., Manechez D., Ktorza A., Goldfroid J.; *J. Med. Chem.*; 42; 1587-1603; **1999**
- [15] Chan S., *Clin. Sci.*; 671-677; **1993**
- [16] Corey E. J.; Grogan M.; *J. Org. Lett.*; 1, 157-160; **1999**

I. 1. DEFINITION

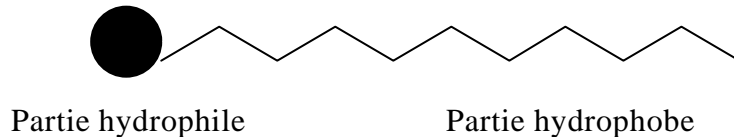
Il y a plus d'une cinquantaine d'années, le mot **amphiphile** fit son apparition dans la chimie.

- Le préfixe grec *amphi* signifie "double, des deux côtés et autour", comme dans « amphithéâtre »

- Le suffixe *philos* signifie 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 hétéro- atomes comme l'oxygène, le soufre, le phosphore, ou l'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 alkyl benzène, 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 et a une affinité pour les solvants organiques.



I. 2- DIFFERENTES STRUCTURES DES COMPOSES TENSIOACTIFS

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

Structure	Type
	Géminé
	Bolaforme
	Bolaforme
	Bicaténaire

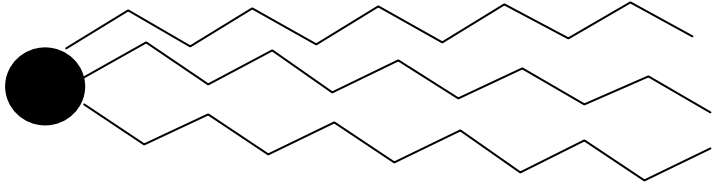
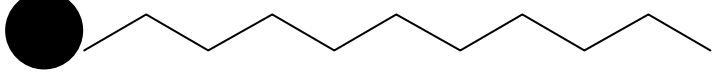
	Tricaténaire
	Tensioactif

Tableau 1: Structure de quelques composés amphiphiles

I.3- NOMENCLATURE : *Surfactant, surfactif, agent de surface et tensioactif*

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 leur groupe apolaire se trouve dans un solvant organique (à l'interface) ou dans une phase gazeuse (à la surface).

Les anglosaxons 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 se sont les termes *Surfactif* 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, humectant, dispersant, émulsifiant, moussant, bactéricide, inhibiteur de corrosion, antistatique* et ou dans des structures de type *membrane, microémulsion, cristal liquide, liposome, gel.....*

I. 4- DIFFERENTS TYPES DE COMPOSES TENSIOACTIFS

Du point de vue commercial les tensioactifs sont classés suivant leur application. Toutefois on constate que beaucoup de surfactants sont susceptibles d'être utilisés dans plusieurs applications différentes, ce qui provoque des confusions, donc leur classification a été établie suivant la structure moléculaire c'est-à-dire selon la charge portée par la partie hydrophile, ou plus exactement d'après le type de dissociation qu'ils subissent dans l'eau. Il en ressort cinq catégories

- *Les surfactants anioniques* se dissocient en un anion et un cation qui est généralement un métal alcalin. Les détergents synthétiques comme les alkylbenzène sulfonates, les savons tels les sels de sodium d'acides gras, les agents moussants comme le lauryl sulfate, les humectants du type sulfosuccinate, les dispersants du type lignosulfonate, etc... appartiennent à ce type de surfactifs.

La production représente environ 55 % des surfactifs produits annuellement dans le monde.

- *Les surfactants non- ioniques.* 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 surfactifs 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 vient au deuxième rang par ordre d'importance industrielle avec un peu moins de 40 % du total.

- *Les surfactants cationiques* se dissocient en solution aqueuse en un cation organique et un anion généralement de type halogénure. La grande majorité de ces surfactifs sont des composés azotés de type sel d'amine grasse ou d'ammonium quaternaire. Ces surfactifs 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, ceux sont d'excellents agents antistatiques et aussi de bons inhibiteurs de corrosion.

En ce qui concerne leur production, les surfactants cationiques représentent seulement six pour cent du total

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.

Un exemple de structure est donné pour chaque type de tensioactif dans le tableau suivant ainsi que son utilisation.

Agents de surface	Exemple de structure*	Utilisations
Anioniques	$R-SO_3^- ; Na^+$	Détergent.
Cationiques	$RN^+(CH_3)_3 ; Br^-$	Bactéricides, Fongicides, Adoucissants des textiles Antistatiques.
Non ioniques	$C_9H_{19}-C_6H_4-O-(CH_2-CH_2-O)_n-$ H	Emulsifiants, solubilisant Dispersants, anti- moussants.
Amphotères	$\begin{array}{c} R' \\ \\ R-N^+-CH_2-CO_2^- \\ \\ R'' \end{array}$	Détergents, Bactéricides, Fongicides, Anticorrosifs, Adoucissants des textiles, Antistatiques, actifs quelque soit le domaine pH

*R 10 atomes de carbone

Tableau 2: différents types des agents tensioactifs

- Depuis une vingtaine d'années il y a eu l'apparition des *polymères surfactifs* dont la structure moléculaire est polymérisée de type hydrophile et lipophile en même temps. Certains de ces surfactifs sont indispensables pour des procédés qui mettent en jeu des macromolécules naturelles, comme lors de la déshydratation du pétrole brut.

I. 5- PROPRIETES DES TENSIOACTIFS

Grâce à leur structure, les tensioactifs sont adsorbés majoritairement à la surface ou aux interfaces. Ce phénomène d'adsorption leur confère les propriétés suivantes :

I. 5a- Le mouillage

Les surfactants améliorent le mouillage. L'angle de mouillage α diminue en présence d'un surfactant (Schéma 1).

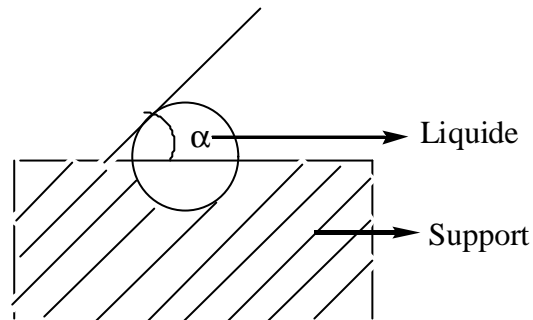


Schéma 1: Le mouillage

I. 5b- Le moussage

D'autre part, ils améliorent le moussage car cette adsorption compense l'augmentation de surface due à la formation des bulles [2].

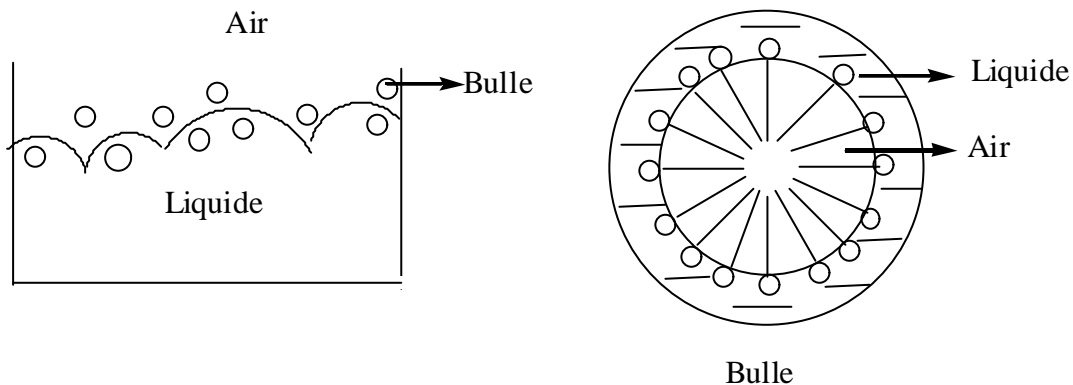


Schéma 2: Le moussage

I. 5c- L'émulsification

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.

I. 6- LES MICELLES

I. 6a- La concentration micellaire critique

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

I.6b- Les différents types de micelles

Lorsque la concentration en agent de surface augmente, on observe une évolution de la taille et de la forme des micelles [3].

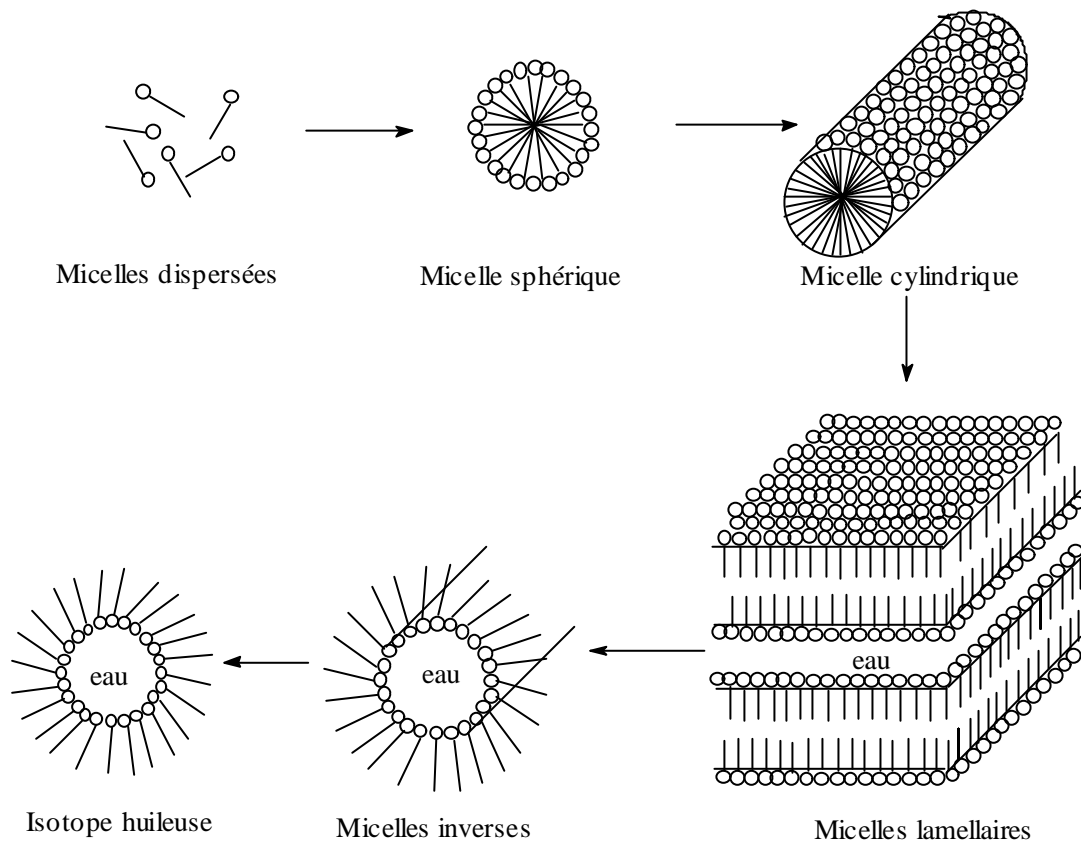


Schéma 3: Evolution de la structure d'une solution avec augmentation en agents tensioactifs

I.6c- Les propriétés des micelles

Dans un milieu polaire, on voit que le coeur de la micelle est hydrophobe. Son diamètre est de 1 à 3 nm. Ce phénomène biphasique donne aux agents de surface la propriété de

faire solubiliser des composés habituellement insolubles dans les solvants utilisés [4-5]. Toutes ces propriétés sont à la base de la détergence. 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 [6].

Dans des conditions particulières, des vésicules peuvent apparaître avec des tensioactifs à deux chaînes alkyles ou de type bolaformes.

Les vésicules sont de petites sphères creuses dont la membrane est constituée d'une mono ou bicouche de tensioactifs classiques à deux alkyles renfermant un petit volume de solvant dans lequel elles sont préparées.

Les deux schémas suivants présentent différents types de vésicules :

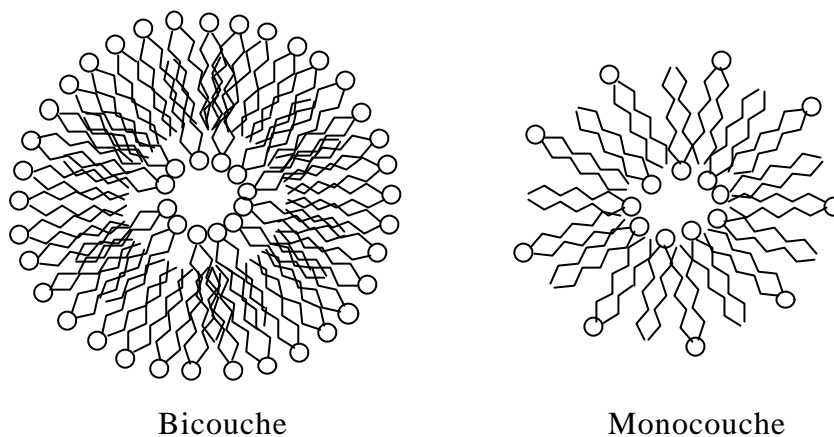


Schéma 4 : Vésicules de tensioactifs à double chaîne

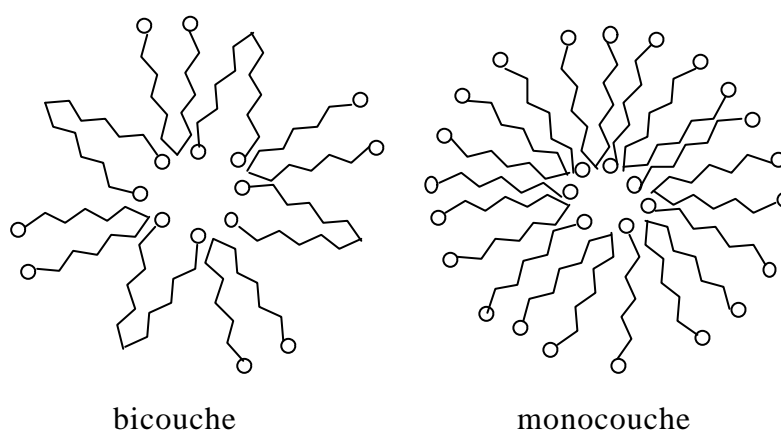


Schéma 5 : Vésicules de bolaforme

Plusieurs travaux se font sur l'étude de leur comportement en surface et interface et sur leurs propriétés thermodynamiques, cinétiques, catalyse micellaire et enfin les films [7].

I. 7- DIFFERENTS DOMAINES D'APPLICATIONS

La grande variété des propriétés des agents de surface les fait utiliser dans un grand nombre de secteurs [8- 11].

SECTEURS	APPLICATIONS
<i>Domestique.</i>	Détergents cosmétiques, dispersants, solubilisants, savons.
<i>Agriculture.</i>	Emulsifiants, mouillants, dispersants, agents anti-mottants pour engrais.
<i>Industrie des textiles.</i>	Agents de lavage, solubilisants de teinture, adoucissants, antistatiques, assouplissants.
<i>Industrie pharmaceutique.</i>	Désinfectants, bactéricides, émulsifiants, dispersants, solubilisants.
<i>Industrie des polymères.</i>	Polymérisation en émulsion.
<i>Industrie minière.</i>	Flottation des minerais, dépoussiérage de l'air.
<i>Industrie métallurgique.</i>	Lubrifiants, anti-corrosifs.
<i>Industrie pétrolière.</i>	Récupération tertiaire du pétrole.

Tableau 3: Applications des agents tensioactifs.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Schwartz A.M., Perry J., Berch J.; «Surface active agents and detergents.»; Robert E. Krieger Publishing Company, Huntington; New York; Tome 2.; **1977**
- [2] Becher P. ; «Emulsion Theory and Practice»; Reinhold; New York ; **1966**
- [3] Menger F.M.; Accounts of Chemical Research; 12, 4 , 111-117; **1979**.
- [4] Lindman B. ; Topics in Current Chem.; Boschke F.L. (Ed.), Stringer- Verlag, Heidelberg.; 87; 1-83; **1980**
- [5] Yin S. ; Zana R.; « Physicochimie des composés amphiphiles »; Person R., Editions du C.N.R.S.; Paris ; **1979**
- [6] Rosen M. J.; «Surfactants and interfacial phenomena» ; Wiley J.; Sons; **1978**
- [7] Francois R.; «Les industries des corps gras»; **1974**
- [8] Linfield W. M.; «Anionic Surfactants Science series»; Volume 7 (I et II); Dekker M.; New York; **1976**
- [9] Jungerman E.; «Cationic Surfactants- surfactant Science series»; Volume 4; Dekker M.; New York; **1970**
- [10] Schick M.J.; «Non ionic Surfactants- surfactant Science series»; Volume 1; Dekker M.; New York; **1976**.
- [11] Bluestin B.R., Hilton C.L.; «Amphoteric surfactants-surfactant Science series »; Volume 12; Dekker M.; New York; **1982**

INTRODUCTION

Ces deux dernières décennies, grâce à leur faible toxicité [1], les 2-alkyl-imidazolines sont très utilisés dans les domaines biologiques et pharmacologiques comme anti- hyper inflammatoire [2], anti- hyper tensif [3,4], anti- hyper dépressif [5], anti- hyper cholestérol [6] et anti- glycémique [7-11].

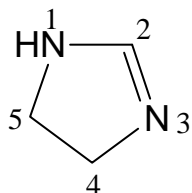
Ils sont aussi utilisés dans les industries du papier, du textile, des mines, de l'agriculture et comme précurseurs dans la synthèse des composés tensioactifs [12,13].

Dans notre laboratoire, les 2-alkyl- imidazolines sont utilisés comme précurseurs dans la synthèse des composés tensioactifs cationiques, nous nous sommes intéressés à leurs synthèses à partir de différents réactifs.

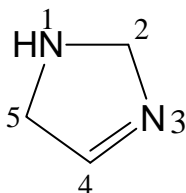
II. 1- NOMENCLATURE DES IMIDAZOLINES

Ils existent trois imidazolines isomères:

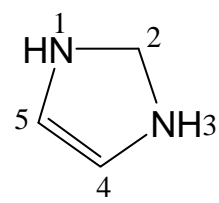
Les 2- imidazolines ; les 3- imidazolines et les 4- imidazolines



2- imidazoline



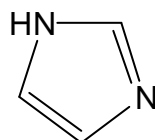
3- imidazoline



4- imidazoline

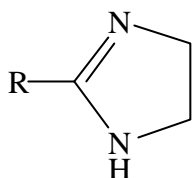
Les 2- imidazolines sont aussi appelés 4,5-dihydro- imidazoles:

Rappelons que la structure de l'imidazole est:



imidazole

Dans ce chapitre, il sera question uniquement de l'isomère 2-imidazoline substitué en position 2 appelé aussi 2-alkyl-imidazoline ou 2-alkyl-4,5-dihydro-imidazole de structure suivante :

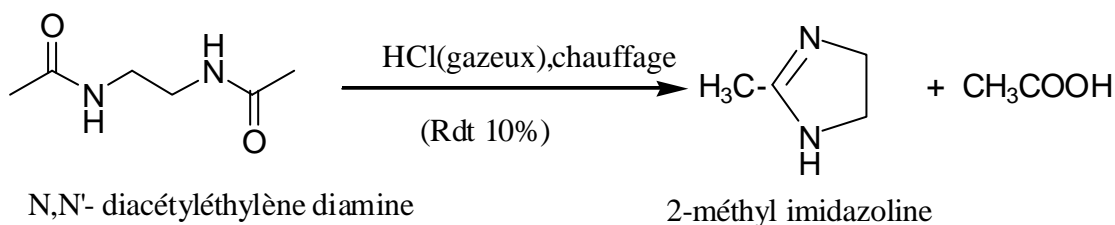


2-alkyl-imidazoline

II. 2- LES DIFFERENTES METHODES DE SYNTHESE DES 2-ALKYL IMIDAZOLINES LEGERS

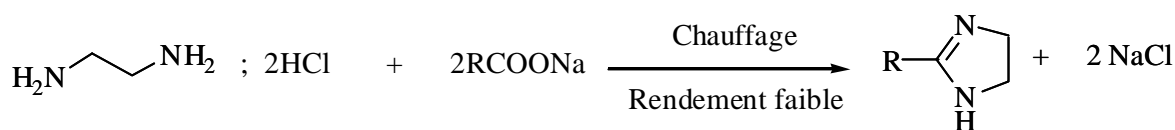
II. 2a- A partir des diamines

En 1888, Hoffmann a synthétisé la 2-méthyl-imidazoline, par chauffage de la N,N'- diacétyl éthylène diamine en présence de l'acide chlorhydrique anhydre [14] selon la réaction suivante:



Réaction 1

Afin d'optimiser le rendement et d'éviter l'utilisation de l'acide chlorhydrique pur, Ladenburg a préparé le même produit à partir d'un mélange de chlorhydrate d'éthylène diamine et d'un excès d'acétate, de propanoate ou de butanoate de sodium [15]. Des rendements faibles ont été obtenus.

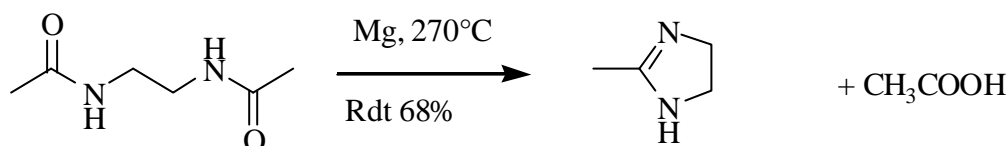


Chlorhydrate de l'éthylène diamine

2-alkyl imidazoline

R= CH₃; C₂H₅; C₃H₇**Réaction 2**

Il a fallu attendre 1935, Hofmann a obtenu un rendement plus intéressant en utilisant des métaux réducteurs ou des bases fortes. Le magnésium s'est montré particulièrement efficace [16].

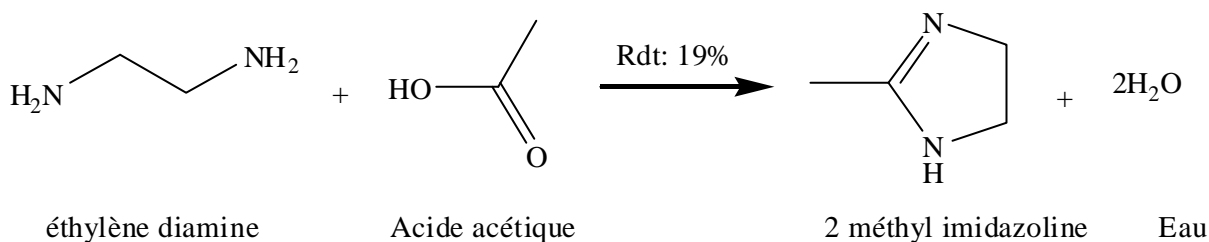


N,N'-diacétyl éthylène diamine

2- méthylimidazoline

Réaction 3

En 1935, Chitwood et Reid [17] ont synthétisé, la 2-méthyl- imidazoline en faisant réagir de l'éthylène diamine sur l'acide acétique avec un rendement faible.



éthylène diamine

Acide acétique

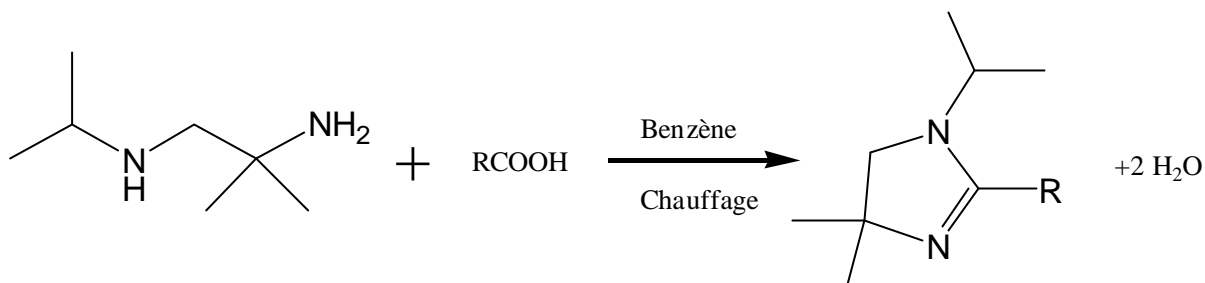
2 méthyl imidazoline

Eau

Réaction 4

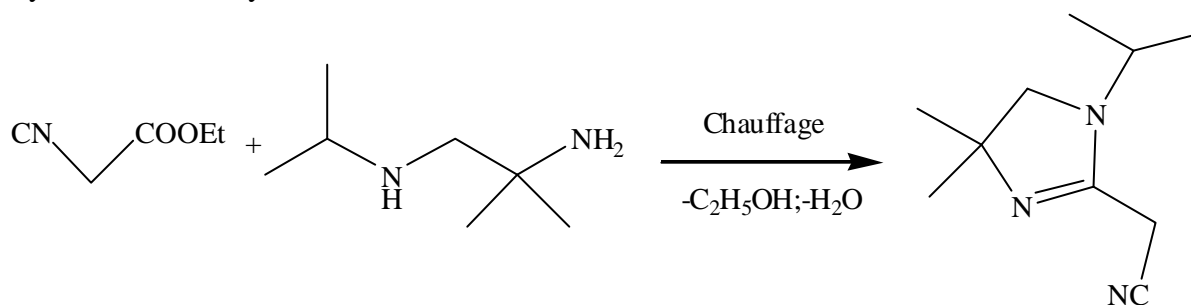
En 1948, Riebsomer J. L. a synthétisé les 4,4-diméthyl-2-imidazolines 1,2-disubstituées obtenues par condensation d'une 1,2-diamine dont une fonction amine était primaire et l'autre secondaire, sur un acide carboxylique dans le benzène, l'eau formée étant éliminée par distillation azéotrope [18]. Dans ces conditions, les rendements sont relativement faibles, et les imidazolines sont obtenues sous forme de

sels, l'imidazoline correspondante libre est obtenue après traitement par une solution basique.



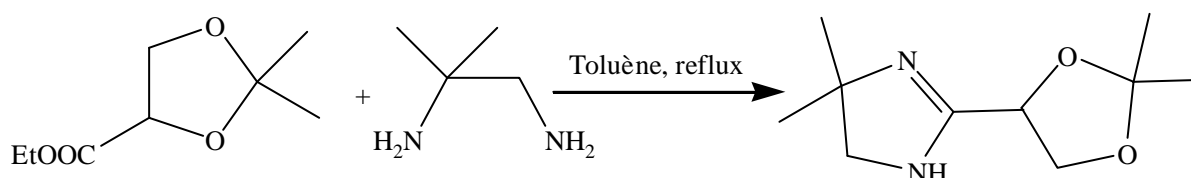
Réaction 5

Les esters carboxyliques ont aussi été utilisés. La condensation libère une molécule d'alcool et une molécule d'eau, éliminées par distillation azeotropique. Cette méthode a permis d'obtenir des 2-imidazolines possédant des substituants hydrolysables en position 2 comme la 2-(2-cyanométhyl)-imidazoline à partir du cyanoacétate d'éthyle et d'une diamine [19]. Le rendement est de 60-70%.



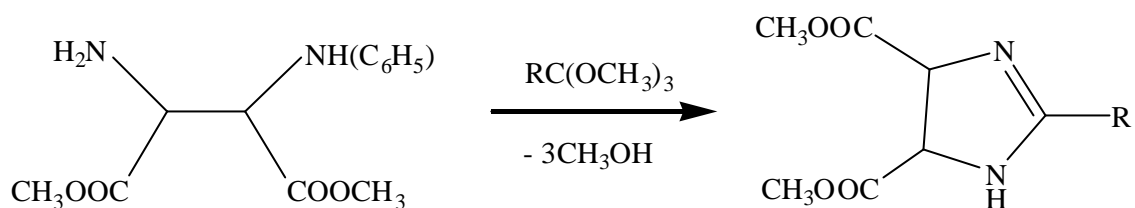
Réaction 6

La même réaction a été effectuée sur l'acide 2-diméthyl-1,3-dioxalane-4-carboxylique éthyl ester [20].

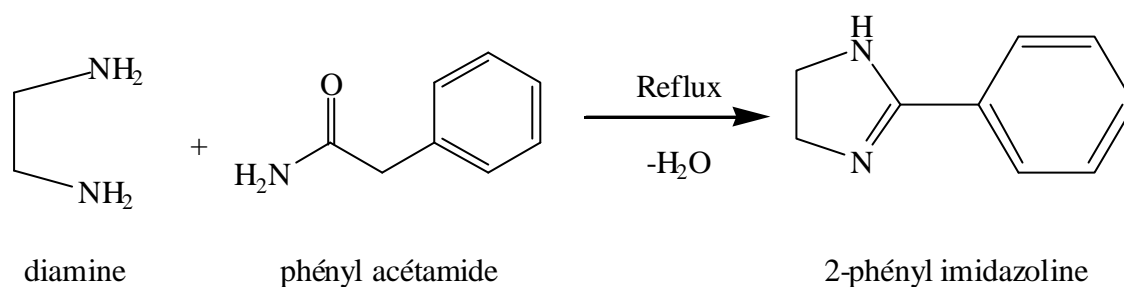


Réaction 7

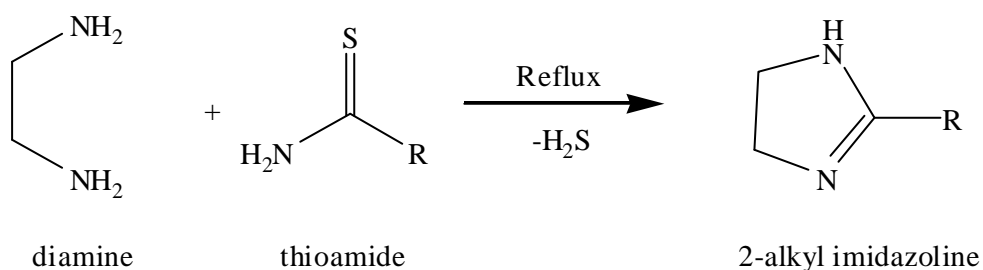
L'utilisation des ortho-esters permet aussi l'obtention des 2-imidazolines substituées, mais les rendements restent relativement faibles [21].

**Réaction 8**

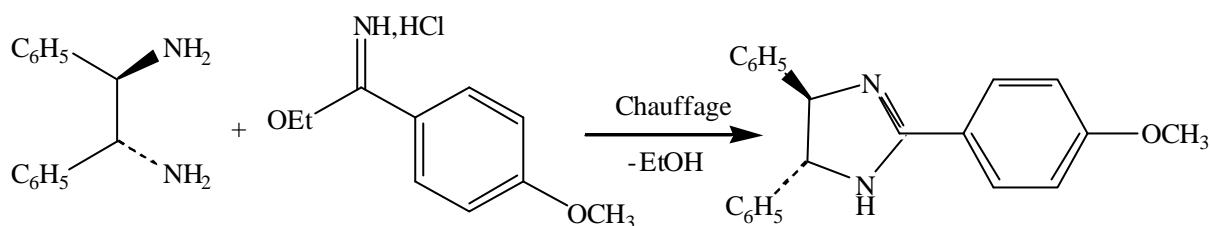
Le chauffage d'un excès d'éthylène diamine en présence de phénylacétamide à 200 °C conduit à la 2-imidazoline correspondante [22]

**Réaction 9**

Avec les thioamides, la 2-imidazoline est obtenue.

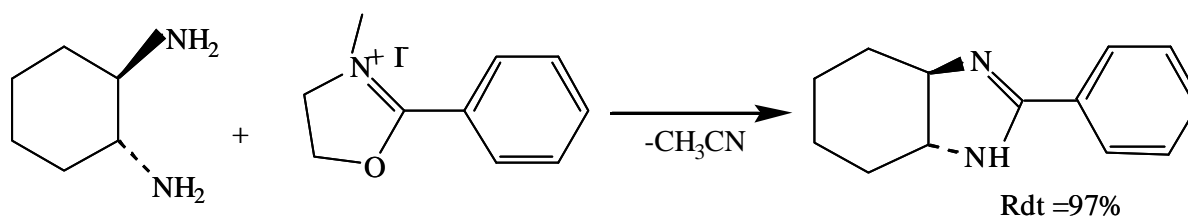
**Réaction 10**

Parallèlement à tous ces travaux, l'utilisation des iminoéthers ou de leurs chlorures, favorise la réaction. Chauffés en présence d'une diamine vicinale, ces derniers conduisent à la 2-imidazoline correspondante avec des rendements de 97% [23].



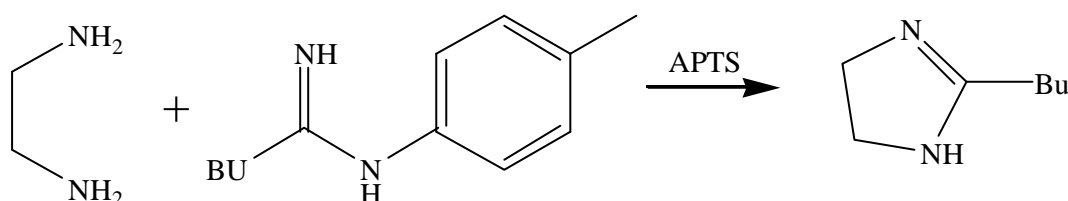
Réaction 11

Plus récemment, d'autres composés du type 2-imidazolines, avec des rendements élevés, ont été préparés en utilisant des sels d'oxazolinium, plus simples à préparer et à manipuler [24].



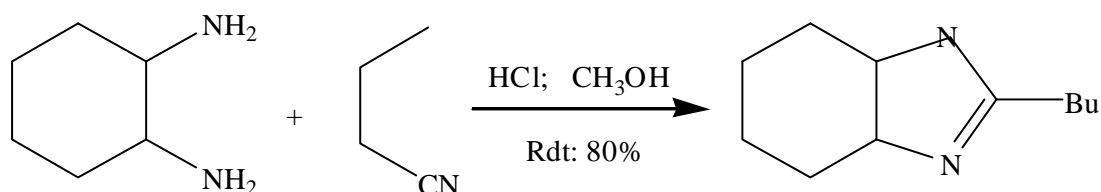
Réaction 12

Les amidinines chauffées en présence d'une diamine vicinale et d'un acide fort conduisent également aux 2-imidazolines [25].



Réaction 13

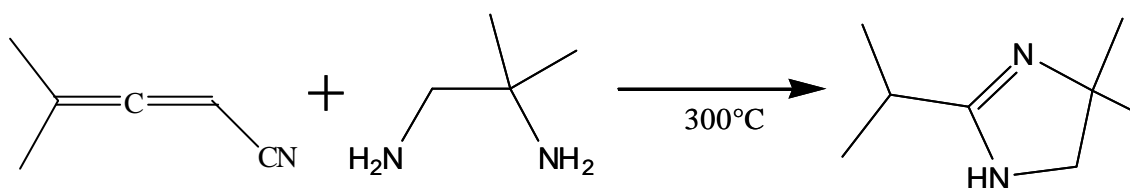
Les nitriles sont aussi des composés intéressants pour la synthèse de 2-imidazolines. Les diamines réagissent avec les nitriles aromatiques ou aliphatiques à des températures entre 140 et 250 °C pour conduire aux 2-imidazolines avec dégagement de l'ammoniac. Les rendements obtenus sont élevés [26]. Néanmoins, cette réaction est relativement lente, mais une catalyse acide permet de l'accélérer de manière impressionnante.



Réaction 14

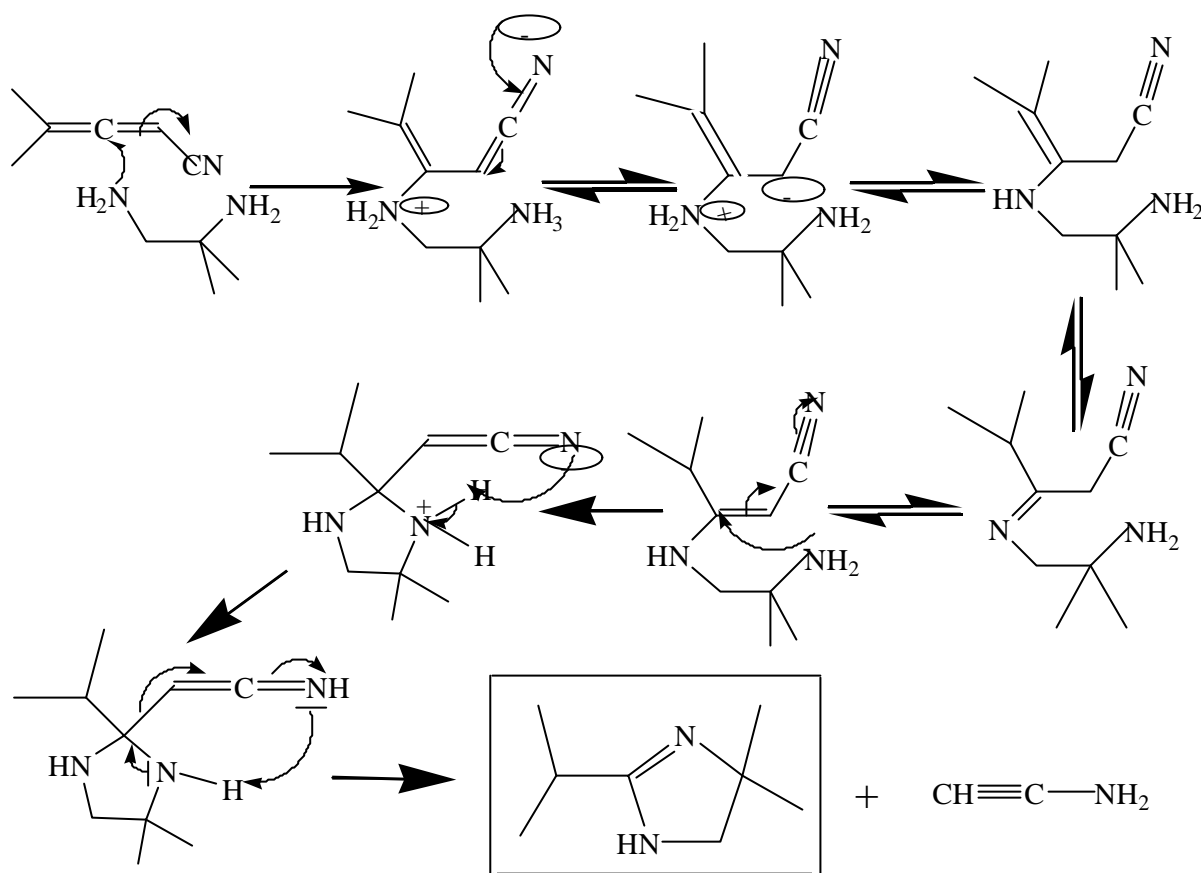
Le mécanisme de cette réaction a été proposé par Oxley et Short [27] qui supposent que les amidines sont des intermédiaires de la réaction, obtenues après addition de l'amine sur le groupe nitrile.

Les nitriles alléniques ou acétyléniques sont aussi d'excellents accepteurs de Michael qui peuvent subir une double addition en présence d'une diamine conduisant à la libération d'acétonitrile et à la formation d'une 2-imidazoline avec de très bons rendements [28].

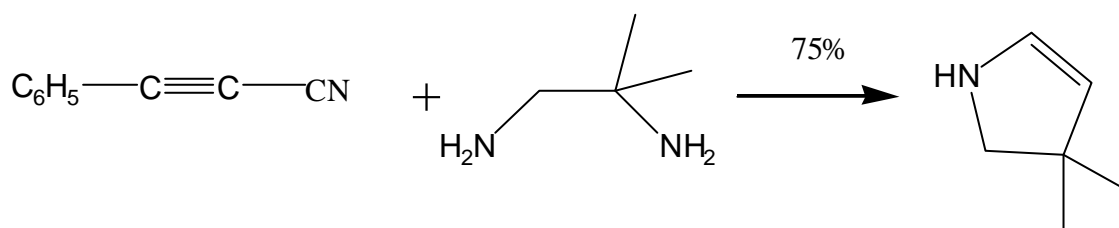


Réaction 15

Le mécanisme de cette réaction se fait en deux étapes. La première est une simple addition d'un azote de la diamine sur le carbone sp du système allénique conduisant à la formation d'un nitrile α, β -insaturé. Ce composé non conjugué s'isomérisé *via* l'imine correspondante vers le nitrile conjugué, qui fait l'office d'accepteur de Michael pour la seconde addition beaucoup plus difficile et nécessite un chauffage vers 300 °C du fait de la formation d'une imidazolidine intermédiaire qui doit éliminer une molécule d'acétonitrile pour former la 2-imidazoline. Le schéma suivant illustre le mécanisme réactionnel.



Dans le cas des nitriles acétyléniques, le mécanisme est sensiblement identique. La différence provient du fait que l'intermédiaire formé lors de la première addition est conjugué et ne nécessite par conséquent pas d'étape d'isomérisation.



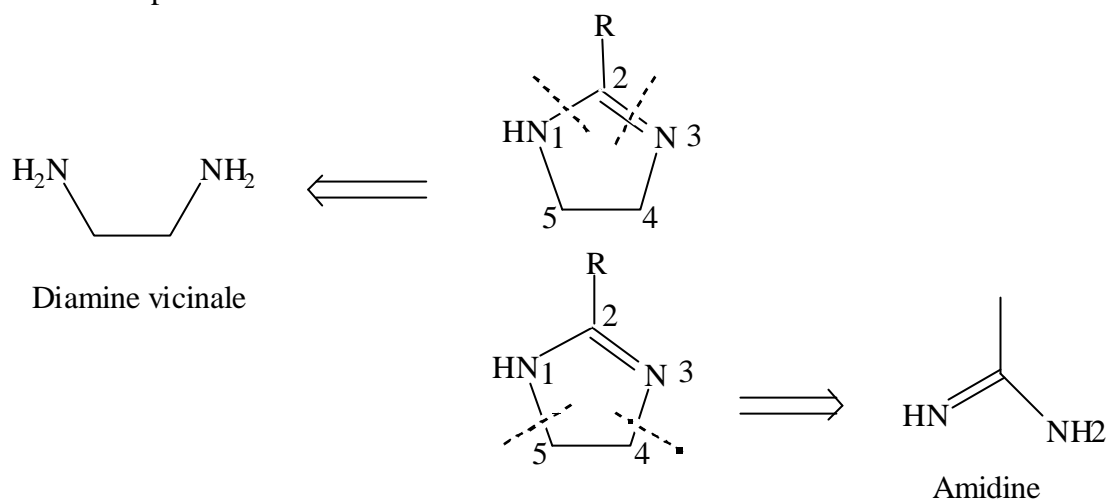
Réaction 16

Les différentes méthodes présentées précédemment utilisent une diamine et un acide carboxylique ou, d'une manière bien plus efficace, un de ses dérivés azotés.

Les amidines ont été aussi utilisés pour la synthèse des 2- imidazolines

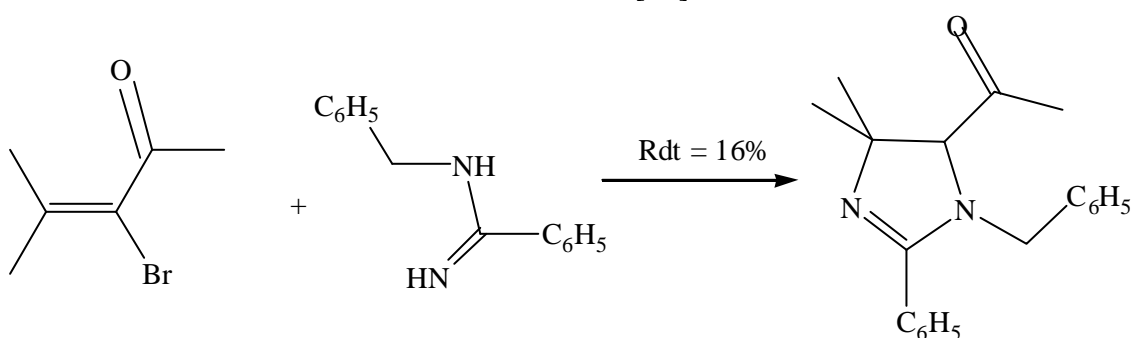
II. 2b- A partir des amidines

Avec les diamines, les imidazolines étaient formées par cyclisation avec un carbone en position 2 sur le système 3-4-5-1 déjà formé. Avec les amidines, c'est le système 1-2-3 qui est formé, et la cyclisation se fait par l'ajout de deux atomes de carbone en positions 4 et 5.

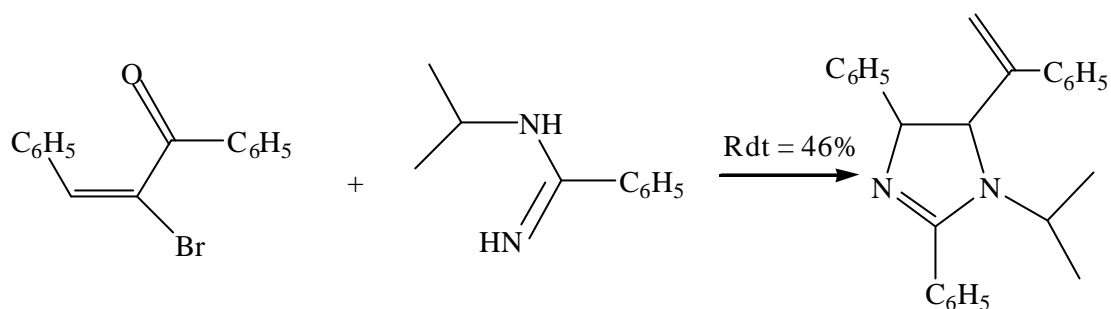


Réaction 17

L'addition d'une amidine sur un accepteur de Michael possédant un groupe partant en α (généralement un brome) a permis d'obtenir de manière régio et stéréosélective des 2-imidazolines fonctionnalisés [29].

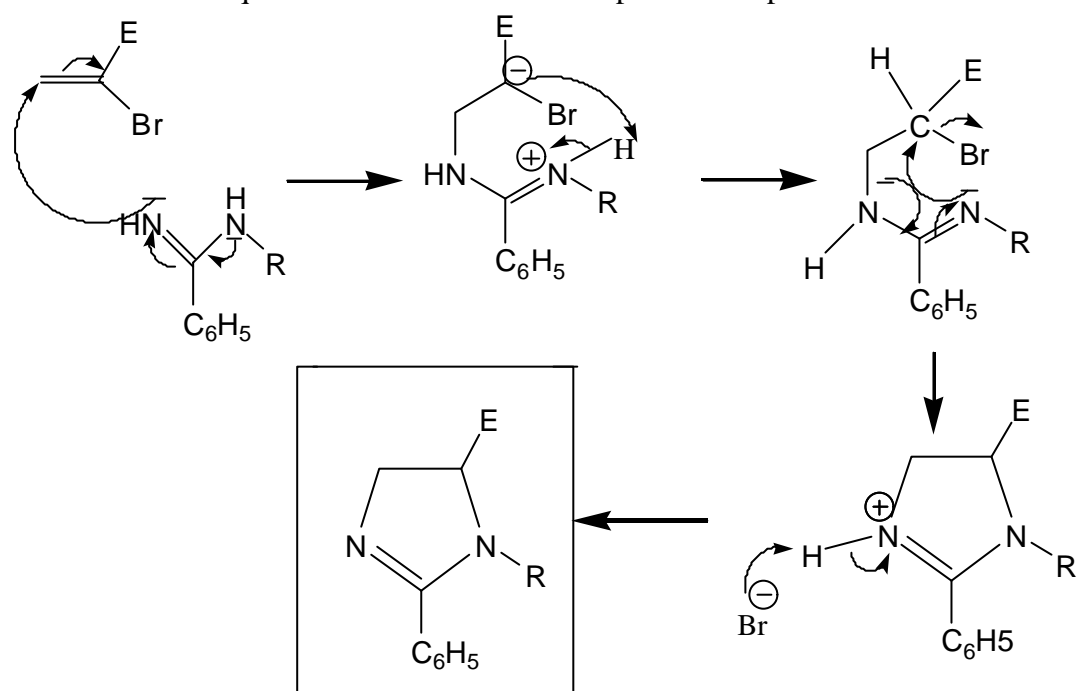


Réaction 18

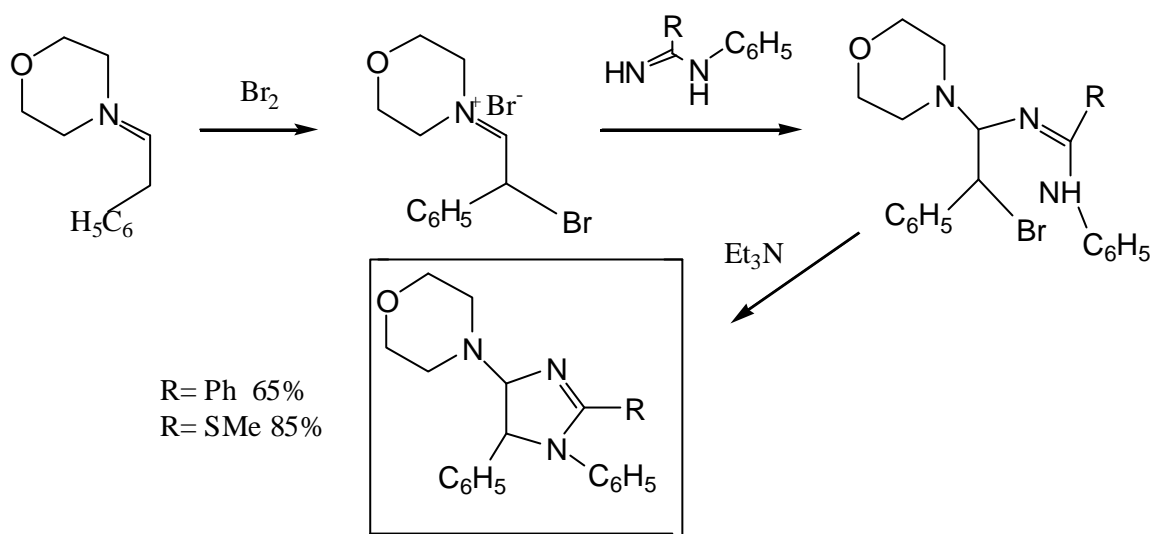


Réaction 19

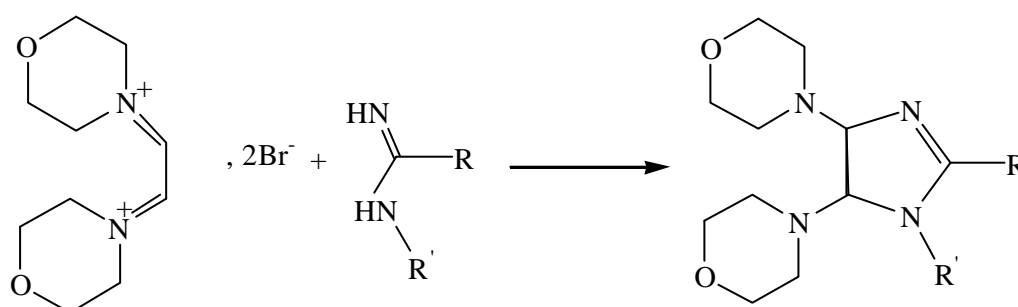
L'étude mécanistique de cette réaction se fait en plusieurs étapes :



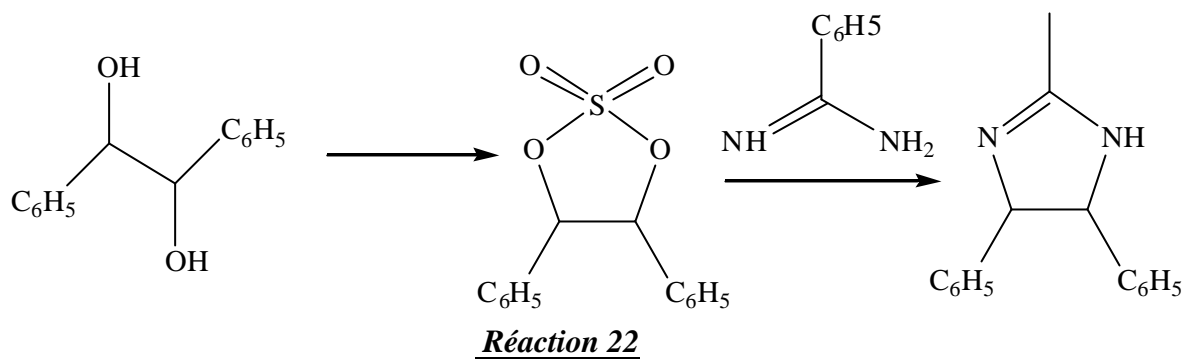
Les rendements sont faibles et les substituants jouent un rôle important dans l'obtention des produits. De même, l'addition d'amidine sur un bromoiminium, facilement obtenu par bromation d'une énamine conduit à la formation d'une 2-imidazoline avec de bons rendements [30].

**Réaction 20**

Cette méthode a aussi été utilisée sur les dibromo-diiminiums et a donné un bon rendement [31].

**Réaction 21**

Pour finir notre étude des amidines, nous décrivons une synthèse des 2-imidazolines à partir de sulfates cycliques [32] facilement obtenus à partir de 1,2-diols synthétisés par la méthode de dihydroxylation de Sharpless [réaction 22].

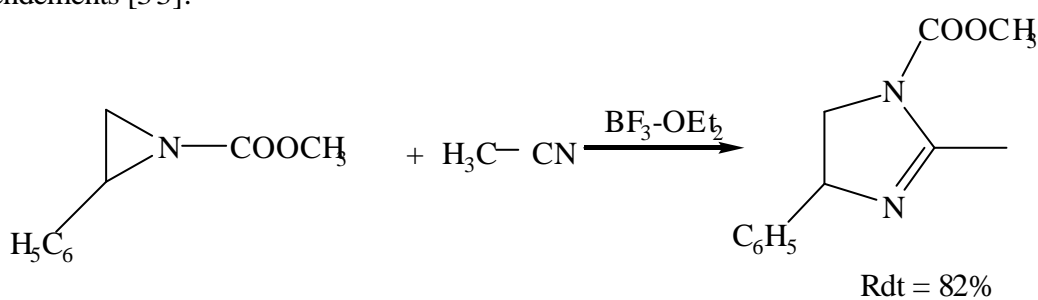


Le sulfate cyclique est dans un premier temps ouvert par l'amidine pour conduire à un composé zwitterionique qui cyclise ensuite pour former la 2-imidazoline

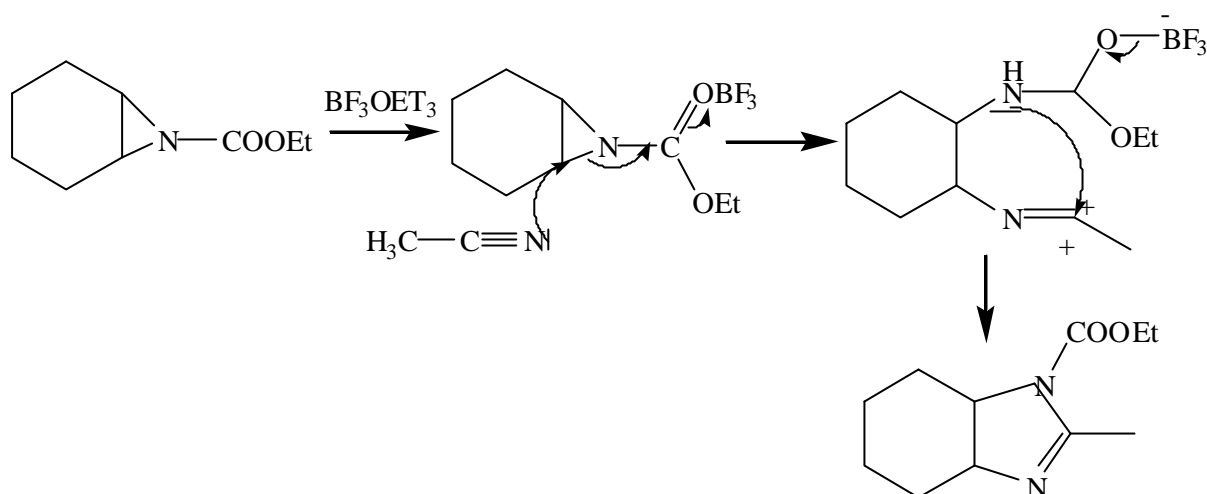
II. 2c- A partir d'autres réactifs

L'utilisation d'autres réactifs, autres que les diamines et les amidines, permettent également d'obtention des produits du type 2-alkyl imidazolines avec de bons rendements. Les plus couramment utilisés sont les aziridines.

Les *N*-alkoxycarbonylaziridines réagissent avec les nitriles en présence d'un catalyseur acide de Lewis pour conduire aux 2-imidazolines avec de très bons rendements [33].



La *N*-alkoxycarbonylaziridine est dans un premier temps activée par l'acide de Lewis, puis elle est ouverte par l'azote du nitrile agissant comme nucléophile, l'azote de l'aziridine attaque alors le carbone du nitrile pour former le cycle de l'imidazoline.

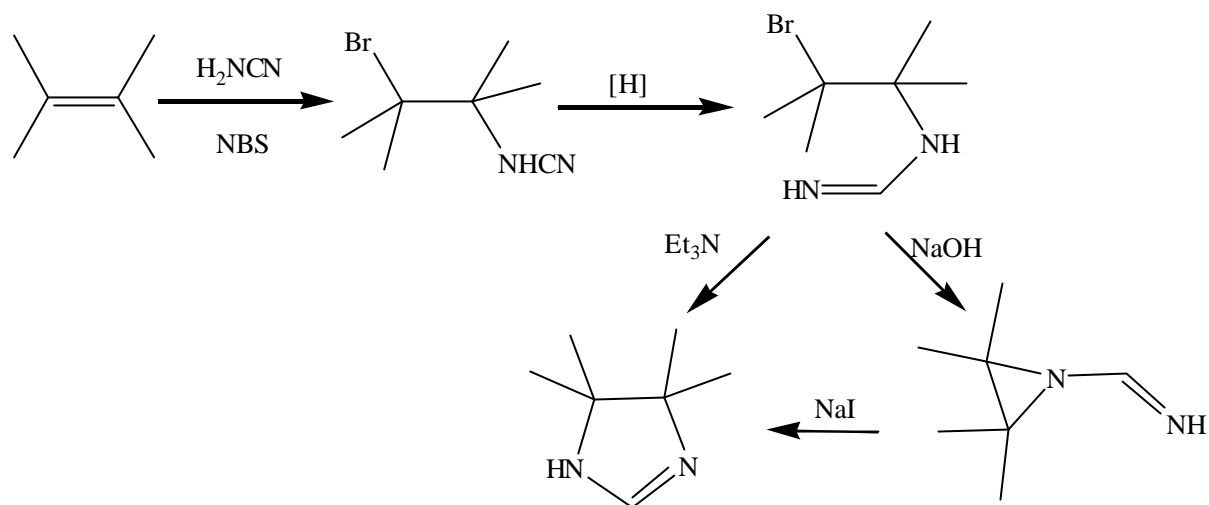


Réaction 24

Notons qu'en présence d'un acide de Lewis, cette imidazoline est facilement hydrolysée en l'amide-carbamate correspondant.

Cette méthode nécessite de pouvoir synthétiser facilement des aziridines protégées sous forme de carbamate, ce qui est couramment réalisé par addition sur des oléfines soit d'alkoxycarbonylnitrènes, soit d'isocyanate d'iode suivie d'une alcoolyse et d'un traitement basique [34].

La dernière méthode que nous décrivons ici se base sur l'addition du cyanamide sur une oléfine en présence de *N*-bromosuccinimide pour conduire à un composé qui est en suite réduit pour donner, après traitement basique, un imidazoline [35]. Si le traitement basique est effectué grâce à une base faible comme la triéthylamine ou le bicarbonate de sodium, l'imidazoline est directement obtenue. Par contre, l'utilisation d'une base forte comme de la soude ou un alcoolate de sodium conduit à une aziridine, qui peut ensuite être transformée en imidazoline en présence d'iodure de sodium [réaction 25].



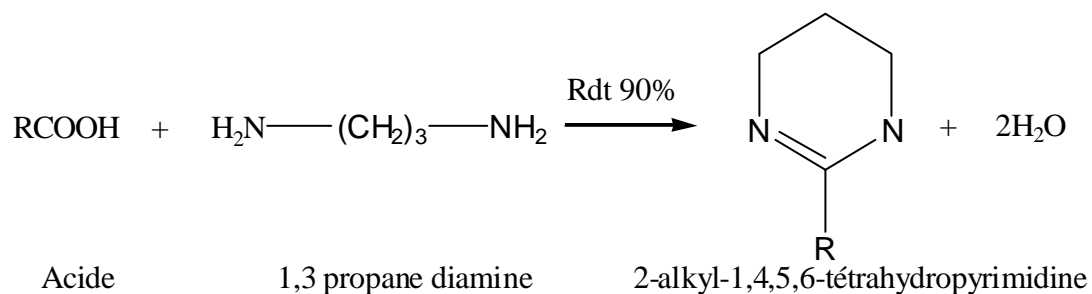
Réaction 25

Nous concluons que les méthodes de synthèses des imidazoles sont nombreuses mais malheureusement elles nécessitent toutes des conditions dures, de temps de réaction longue et la majorité d'entre elles donnent des rendements faibles dus à la présence des produits secondaires.

II. 2d- A partir des diamines et des acides

- Méthode de PEWS

Pews [36] a préparé une série de composés à cycle pyrimidinique, avec des rendements intéressants, à partir d'acides légers ou de leurs dérivés avec la 1,3-diaminopropane.



Réaction 26

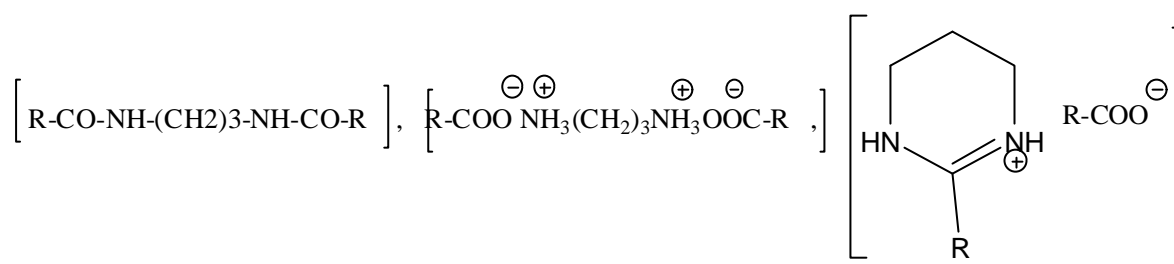
- Résultats de la réaction de PEWS

Le tableau suivant illustre quelques résultats obtenus par PEWS:

R	tps de réaction(h)	Rdt(%)
CH ₃	12	95
CH ₃ -CH ₂ -	12	97
(CH ₃) ₂ CH-	12	85

Tableau 1 : Quelques caractéristiques des produits obtenus par Pews

Les produits secondaires suivants ont été obtenus par Pews:



d - **Mode opératoire de la réaction de Pews**

Dans un autoclave, on introduit l'acide avec un excès de diamine. Le mélange est agité à 225°C. Après 12 heures de réaction, l'excès de diamine est évaporé. Le résidu obtenu est solubilisé dans l'o-xylène et ensuite mis à reflux pendant 48h afin d'éliminer l'eau formée par entraînement azéotropique. L'o-xylène est évaporé, le résidu est traité par de l'hexane dans lequel les produits secondaires sont solubles. Après filtration, le produit est recristallisé dans le toluène.

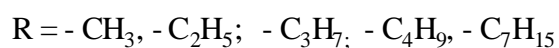
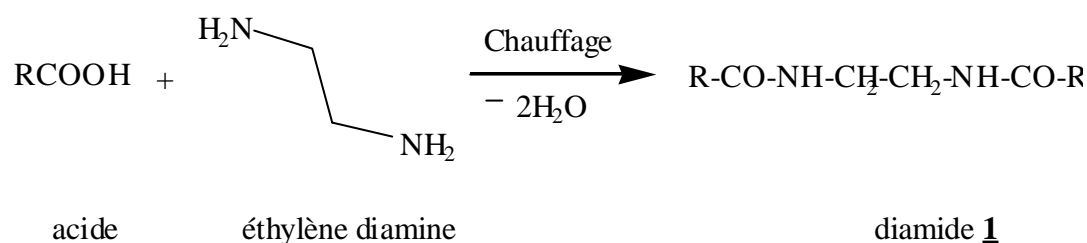
II. 3- REACTION DE CONDENSATION DES ACIDES LEGERS SUR L'ETHYLENE DIAMINE

Au niveau de notre laboratoire, vu le bon rendement obtenu par Pews, nous nous sommes basés sur sa méthode pour synthétiser les 2-alkyl- imidazolines.

Nous avons remplacé la 1,3-diamino propane de la méthode de Pews par l'éthylène diamine et cela afin de tenter de préparer **un cycle à cinq et non à six atomes**.

Il s'avère qu'au cours de nos expériences, le produit escompté, le 2 alkyl imidazoline n'a pas été isolé. Par contre, nous avons obtenu, avec un rendement important, le diamide **1** selon le schéma réactionnel:

II. 3a –R action



Réaction 27

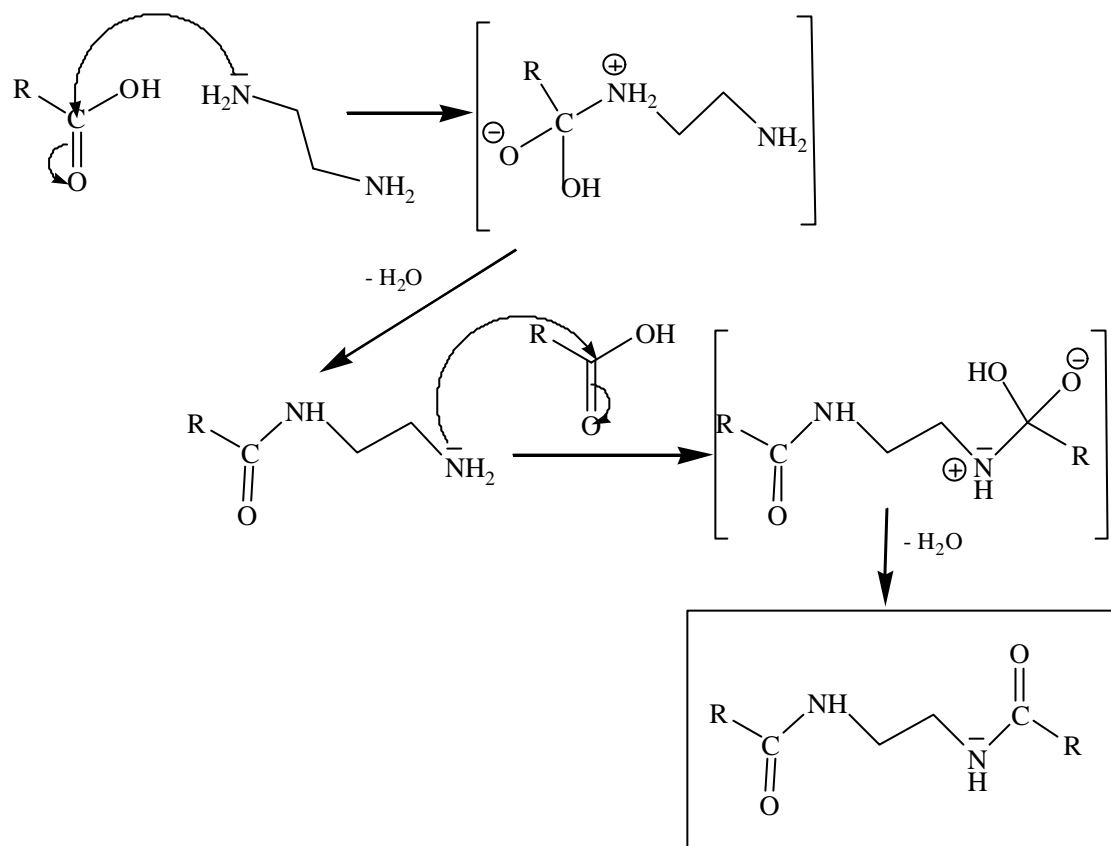
II. 3b- Résultats

Le tableau suivant illustre les rendements et les points de fusion du produit obtenu :

Produit	R	Temps de réaction (h.)	Pf(°C)Exp	Pf(°C) Litt.[37]	Rdt (%)
1a	CH ₃	24	174,8	175,0	74,82
1b	C ₂ H ₅	24	191,8	191,4	73,83
1c	C ₃ H ₇	15	192,7	192,0	70,64
1d	C ₄ H ₉	15	185,6	184,2	66,53
1e	C ₇ H ₁₅	16	172,8	171,0	59,92

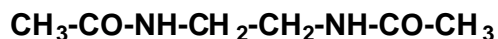
Tableau 2: Quelques propriétés physiques des produits **1**

II. 3c- schéma réactionnel



II. 3d- Mode opératoire

Dans un autoclave, on introduit 0.26 moles l'acide avec un excès de diamine (1.5 moles). Le mélange est agité à $225^{\circ}C$. La réaction est suivie par couche mince, l'éluant utilisé est le mélange (Chloroforme/éthanol) dont les proportions (2/ 10). La révélation a été faite avec des vapeurs d'iode. Une fois la réaction terminée, l'excès de diamine est évaporée. Le résidu obtenu est solubilisé dans l'o-xylène et ensuite mis à reflux afin d'éliminer l'eau formée par entraînement azéotropique. La fin du reflux est décelée par arrêt d'élimination d'eau. L'o-xylène est évaporé, le résidu est traité par l'hexane dans lequel les produits secondaires sont solubles. Après filtration, le produit est recristallisé dans le toluène.

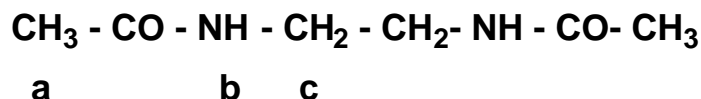
II.4 - ETUDES SPECTROSCOPIQUES**II. 4a- Analyse et identification du composé N, N'-diéthanoyl éthylène diamine (1a)**Spectre infrarouge

Le spectre a été révélé dans une pastille de KBr. Il représente deux bandes principales.

- 3300 cm^{-1} absorption correspondante à la bande N-H
- 1640 cm^{-1} absorption forte correspondante au groupement carbonyle de l'amide

Spectre RMN ^1H

Les spectres RMN du proton ont été réalisés dans CDCl_3 . Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au T.M.S.

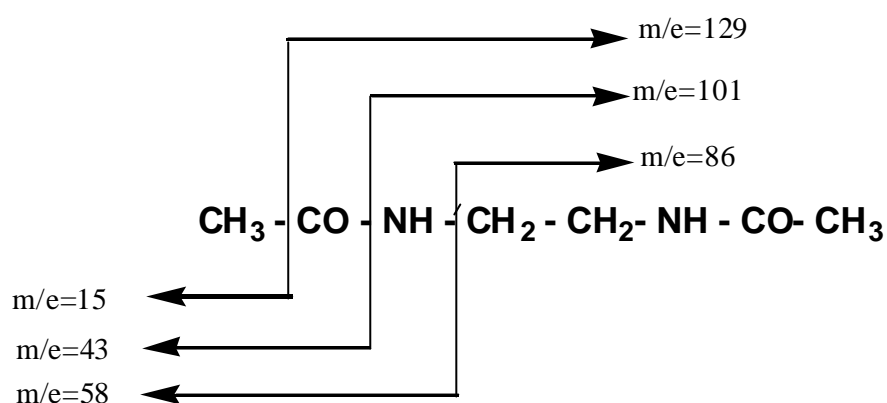


δ (ppm)	2.01	6.5	3.45
nombre de H	3	1	2
Multiplicité	s	s	s
Attribution	a	b	c

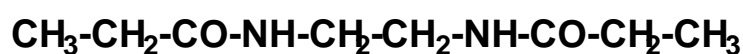
Tableau 3: RMN du proton du composé **1a**

Spectroscopie de masse

L'analyse a été effectuée par Chromatographie Gaz couplée à la Spectrométrie de Masse - en mode ionisation chimique.

Analyse élémentaire

	%C	%H	%N
% théorique	50	8.33	19.44
% expérimental	49.92	8.10	19.35

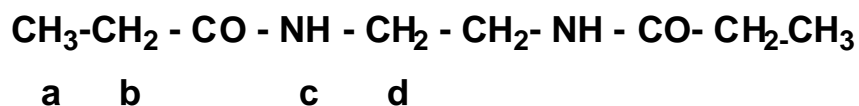
Tableau 4: analyse élémentaire du composé **1a****II. 4b- Analyse et identification du composé N, N'-dipropionyl éthylène diamine (1b)**Spectre infrarouge

Le spectre a été révélé dans une pastille de KBr. Il représente deux bandes principales.

- 3300 cm⁻¹ absorption correspondante à la bande N-H
- 1640 cm⁻¹ absorption forte correspondante au groupement carbonyle de l'amide

Spectre RMN ¹H

Les spectres RMN du proton ont été réalisés dans CDCl₃. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au T.M.S.

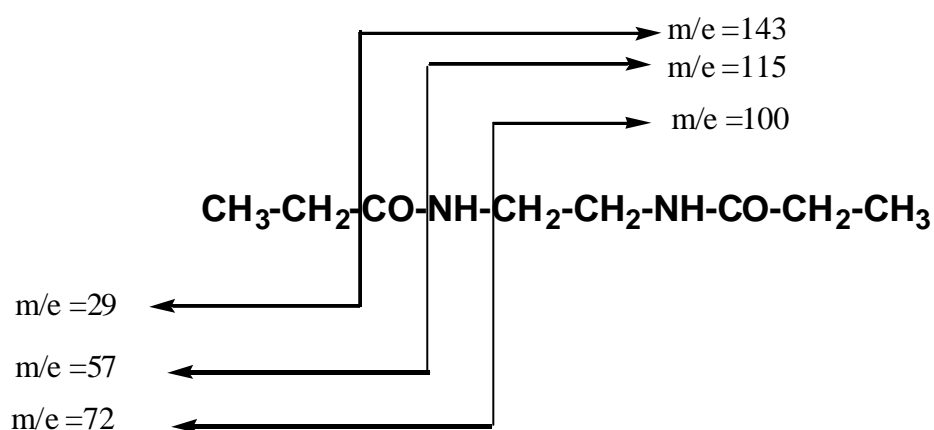


δ(ppm)	1.15	2.2	6.65	3.46
nombre de H	3	2	1	2
Multiplicité	t	q	s	s
Attribution	a	b	c	d

Tableau 5: RMN 1H du composé 1b

Spectroscopie de masse

L'analyse a été effectuée par chromatographie gaz couplée à la spectrométrie de masse en mode ionisation chimique.



Analyse élémentaire

	%C	%H	%N
% théorique	55.81	9.30	16.28
% expérimental	55.75	9.69	16.16

Tableau 6 : analyse élémentaire du composé **1b****II. 4c- Analyse et identification du composé N, N'- dibutanoyl éthylène diamine (1c)**Spectre infrarouge

Le spectre a été révélé dans une pastille de KBr. Il représente deux bandes principales.

- 3300 cm^{-1} absorption correspondante à la bande N-H
- 1640 cm^{-1} absorption forte correspondante au groupement carbonyle de l'amide

Spectre RMN ^1H

Les spectres RMN du proton ont été réalisés dans CDCl_3 . Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au T.M.S.

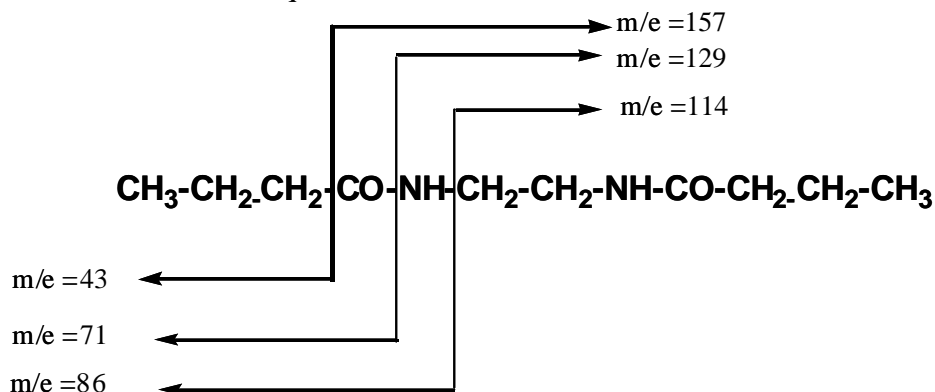


	a	b	c	d	e
ä(ppm)	0.96	1.62	2.18	6.8	3.45
nombre de H	3	2	2	1	2
multiplicité	t	m	t	s	s
attribution	a	b	c	d	e

Tableau 7 : RMN du proton du composé **1c**

Spectroscopie de masse

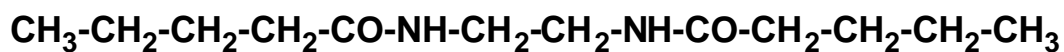
L'analyse a été effectuée par chromatographie gaz couplée à la spectrométrie de masse en mode ionisation chimique.

Analyse élémentaire

	%C	%H	%N
% théorique	60.00	10.00	14.00
% expérimental	60.10	10.24	13.78

Tableau 8: analyse élémentaire du composé **1d**

II. 4d- Analyse et identification du composé N, N'- dipentanoyl éthylène diamine (1d)

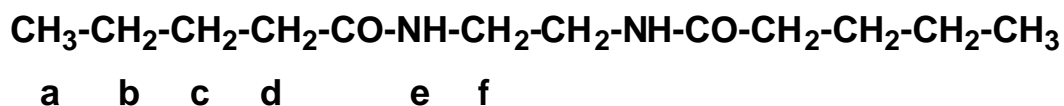
Spectre infrarouge

Le spectre a été révélé dans une pastille de KBr. Il représente deux bandes principales.

- 3300 cm⁻¹ absorption correspondante à la bande N-H
- 1640 cm⁻¹ absorption forte correspondante au groupement carbonyle de l'amide

Spectre R M N ^1H

Les spectres R M N du proton ont été réalisés dans CDCl_3 . Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au T.M.S.

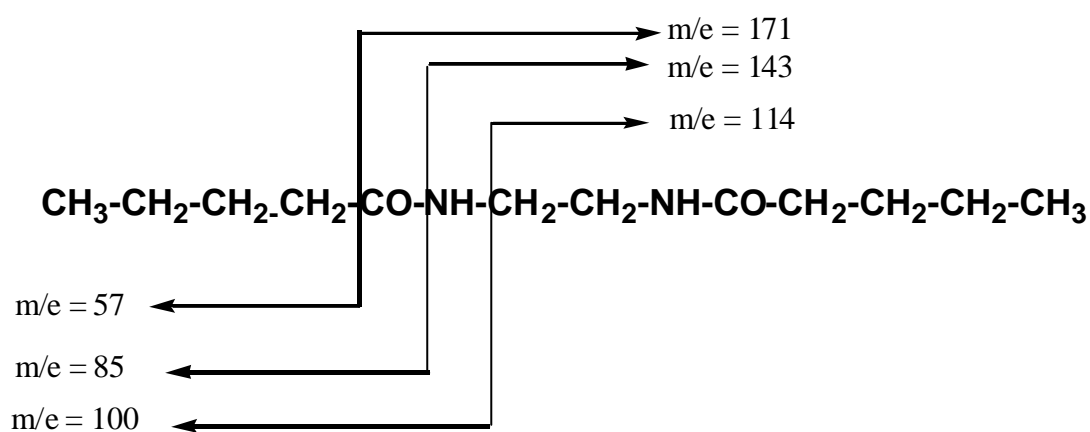


δ(ppm)	0.96	1.33	1.57	2.18	6.5	3.46
nombre de H	3	2	2	2	1	2
Multiplicité	t	sixtuplet	quintuplet	t	s	s
attribution	a	b	c	d	e	f

Tableau 9: R.M.N. du proton du composé **1d**

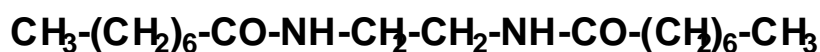
Spectre de masse

L'analyse a été effectuée par chromatographie gaz couplée à la spectrométrie de masse- en mode ionisation chimique.



Analyse élémentaire

	%C	%H	%N
% théorique	63.15	10.52	12.28
% expérimental	63.51	10.78	12.10

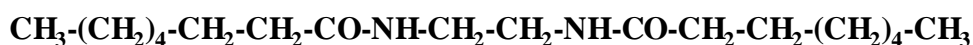
Tableau 10: analyse élémentaire du composé **1d****II. 4e- Analyse et identification du composé N, N'-dioctanoyl éthylène diamine (1e)**Spectre infrarouge

Le spectre a été révélé dans une pastille de KBr. Il représente deux bandes principales.

- 3300 cm^{-1} absorption correspondante à la bande N-H
- 1640 cm^{-1} absorption forte correspondante au groupement carbonyle de l'amide

Spectre R M N ^1H

Les spectres R M N du proton ont été réalisés dans CDCl_3 . Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au T.M.S.

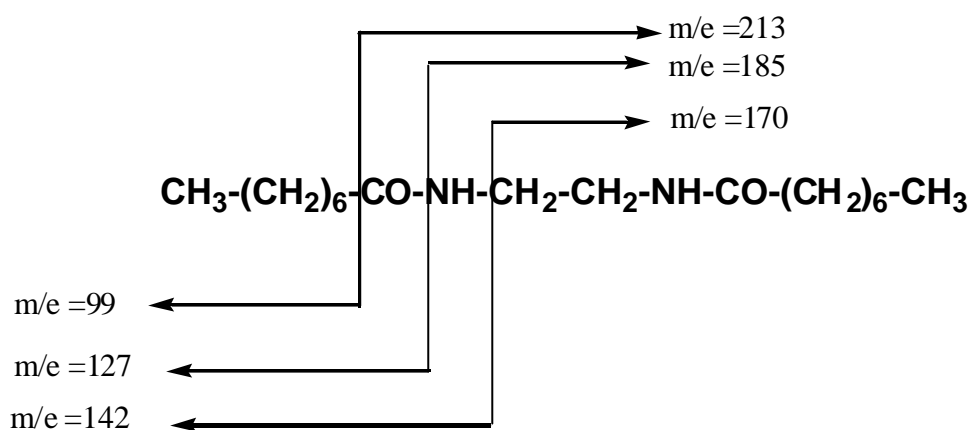


a b c d f e

ä(ppm)	0.95	1.3	1.6	2.2	3.45	6.4
nombre de H	3	8	2	2	2	1
multiplicité	t	s	quintuplet	t	s	s
attribution	a	b	c	d	e	f

Tableau 11: RMN du proton du composé **1e**Spectre de masse

L'analyse a été effectuée par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en mode ionisation chimique.

Analyse élémentaire

	%C	%H	%N
% théorique	67.60	11.26	9.85
% expérimental	67.68	11.42	9.98

Tableau 12: analyse élémentaire du composé **1e**

Les analyses spectroscopiques des produits obtenus confirment clairement la structure des diamides correspondants.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

D'après la littérature, la synthèse des 2-alkyl-imidazolines à partir des diamines et de leurs dérivés sur les amides, les thioamides, les imines, les sels d'oxazolinium, les nitriles, les acides carboxyliques et leurs dérivés a donné des rendements faibles.

Ces rendements faibles en imidazoline ont été aussi obtenus avec les amidines sur d'autres réactifs.

En 1988, Pews a élaboré la réaction de cyclisation à partir de 1,3-diamino propane et les acides carboxyliques légers

Vu le bon rendement obtenu par Pews, nous nous sommes basés sur sa méthode pour synthétiser les 2-alkyl-imidazolines. Nous avons remplacé la 1,3-diamino propane par l'éthylène diamine et cela afin de tenter de préparer un cycle à cinq et non à six atomes. Les acides utilisés sont: l'acide acétique, l'acide propanoïque, l'acide butanoïque, l'acide pentanoïque et l'acide octanoïque

Il s'avère qu'au cours de nos expériences, le produit escompté, le 2-alkyl-imidazoline n'a pas été obtenu, c'est à dire que la réaction de cyclisation n'a pas eu lieu. Par contre, les analyses spectroscopiques montrent clairement que l'action des acides légers sur l'éthylène diamine conduit essentiellement aux diamides correspondants. Les rendements de ces derniers sont élevés.

A notre avis, la synthèse des 2-alkyl-imidazolines n'a pas été réalisée pour les deux raisons suivantes:

- La cyclisation exige des températures élevées, par contre la réaction de condensation donnant les diamides est favorisée dans les conditions de réaction que nous avons utilisées.

- La nucléophilie des azotes de l'éthylène diamine favorise la réaction intermoléculaire qui empêche la cyclisation, ainsi la formation des diamides est favorisée par réaction de condensation.

BIBLIOGRAPHIE

[1]- Schwartz A. M.; Surface Active Agents and Detergents; Robert E.Knieger, Publishing company Huntington New York; 1977

[2]- Ueno, M.; Imaizumi, K.; Sugita, T.; Takata, T.; Takahashi, M. *Int. J. Immunopharmacol.* 17, 597-603. **1995**

[3]- Schorderet, M. In *Pharmacologie : Des concepts Fondamentaux aux Applications Thérapeutiques*; Frison-Roche : Paris, pp 130-153. **1992**

[4]- (a) Blancafort, P. *Drugs Future*, 3, 592. **1978**; (b) Serradell, M. N.; Castañer, J. *Drugs Future*, 6, 470. **1986**

[5]- Vizi, E. S. *Med. Res. Rev.*, 6, 431-449. **1986**

[6]- Li, H. Y.; Drummond, S.; De Lucca, I.; Boswell, G. A. *Tetrahedron*, 52, 11153-11162. **1996**

[7]- Wang, X.; Rondu, F.; Lamouri, A.; Dokhan, R.; Marc, S.; Touboul, E.; Pfeiffer, B.; Manchez, D.; Renard, P.; Guardiola-Lemaitre, B.; Godfroid, J.-J.; Ktorza, A.; Penicaud, L. *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, 278, 82-89. **1996**

[8]- Rondu, F.; Le Bihan, G.; Wang, X.; Lamouri, A.; Touboul, E.; Dive, G.; Bellahsene, T.; Pfeiffer, B.; Renard, P.; Guardiola-Lemaitre, B.; Manchez, D.; Penicaud, L.; Ktorza, A.; Godfroid, J.-J. *J. Med. Chem.*, 40, 3793-3803. **1997**

[9]- Pele-Tounian, A.; Wang, X.; Rondu, F.; Lamouri, A.; Touboul, E.; Marc, S.; Dokhan, R.; Pfeiffer, B.; Manchez, D.; Renard, P.; Guardiola-Lemaitre, B.; Godfroid, J.-J.; Penicaud, L.; Ktorza, A. *Br. J. Pharmacol.*, 124, 1591-1597. **1998**

[10]- Le Bihan, G.; Rondu, F.; Pele-Tounian, A.; Wang, X.; Lidy, S.; Touboul, E.; Lamouri, A.; Dive, G.; Huet, J.; Pfeiffer, B.; Renard, P.; Guardiola-Lemaitre, B.; Manchez, D.; Penicaud, L.; Ktorza, A.; Godfroid, J.-J. *J. Med. Chem.*, 42, 1587-1603. **1999**

[11]- Chan, S. *Clin. Sci.*, 85, 671-677. **1993**

- [12]- R. et J. Riebsomer, *chem.*, rev, 54, 593- 613, **1954**
- [13]- Kratby, Zdenec, *Ropa Uhlie*, 14, 12, 650- 2, **1972**
- [14]- Hofmann *Ber.* **1888**, 21, 2332.
- [15]- Ladenburg A. *Ber.* **1894**, 27, 2952.
- [16]- Hofmann *Ber.* **1935**, 23, 2432
- [17]- Chitwood H. C., Reid E. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 2424.
- [18]- Riebsomer J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 1629
- .
- [19]- Pachter I. J., Riebsomer J. L. *J. Org. Chem.* **1950**, 15, 909
- [20]- Bier ugel H., Plemp R., Pandit U. K. *Heterocycles* **1980**, 14, 947. Bier ugel H., Plemp R., Pandit U. K. *Tetrahedron* **1983**, 39, 3987.
- [21]- Baumgartner H., O'Sullivan A. C. *Tetrahedron* **1997**, 53, 2775
- [22]- Melander B. O., Askelf E. E. *Swedish Patent* 121,537. *Chem Abstr.* **1949**, 43, 3467.
- [23]- Bristow N. W. *J. Chem. Soc.* **1957**, 513. Singh H., *J. Ind. Chem.* **1986**, 25b, 81.
- [24]- Dauwe C., Buddrus J. *Synthesis* **1995**, 171.
- [25]- Short W. F., Oxley P. *Chem Abstr.* **1949**, 43, 5049.
- [26]- Houlihan W. J., Boja J. W., Parrino V. A., Kopajtic T. A., Kuhar M. J. *J. 17-Oxley P., Short W. F. J. Chem. Soc.* **1947**, 497.

- [27]- Oxley. P. , Short, W.F.L.; J.Chem.Soc.; 497-505 ;(1947)
- [28]- Landor S. R., Landor P. D., Fomum Z. T., Mpango G. W. B. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1979**, 2289; *Med. Chem.* **1996**, 39, 4935.
- [29]- Marsura A., Luu-Duc C., Gellon G. *Synthesis* **1985**, 537.
- [30]- Gobbini M., Giaconi P., Stradi R. *Synthesis* **1983**, 940.
- [31]- Malnati M. L., Stradi R., Rivera E. *J. Heterocyclic Chem.* **1981**, 18, 921.
- [32]- Oi R., Sharpless K. B. *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 999.
- [33]- Hiyama T., Koide H., Fujita S., Nozaki H. *Tetrahedron* **1973**, 29, 3137.
- [34]- Fujita S., Hiyama T., Nozaki H. *Tetrahedron* **1970**, 26, 4337.
- [35]- Kohn H., Jung S. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 4106.
- [36]- Pews, *Hétérocycles*, vol.27, N° 8, **1988**.
- [37]- C.Henry, Chitwood et E. Emmet Reid., 57, 2424-2426, **1935**

III. I- INTRODUCTION

Les 2-alkyl-imidazolines gras sont utilisés comme précurseurs dans la synthèse des tensioactifs cationiques du type imidazolium.

III. 2- LES DIFFERENTES METHODES DE SYNTHESE DES 2-ALKYL -IMIDAZOLINES GRAS

III. 2a- Rappels bibliographiques sur la synthèse des 2-alkyl-imidazolines gras

D'après la bibliographie du chapitre II, la synthèse des 2-alkyl -imidazolines **légers** à partir des diamines et de leurs dérivés sur les amides, les thioamides, les imines, les nitriles, les sels d'oxazolinium, les acides carboxyliques et leurs dérivés, a donné des rendements faibles.

Au niveau de notre laboratoire, nous avons tenté d'élaborer une méthode de synthèse de ces composés à partir d'acides légers et de l'éthylène diamine par la méthode de Pews. Il s'est avéré que la réaction de cyclisation n'a pas eu lieu, donc le produit escompté 2-alkyl -imidazolines, n'a pas été obtenu.

Dans la littérature, les 2-alkyl -imidazolines **gras** peuvent être obtenus à partir des acides carboxyliques [1], des esters [2], nitriles [3- 8], orthoesters [9], hydroxyamides [10] et mono ou disubstitué (chlorodicyanovinyl) benzène [11].

III. 2b- A partir des acides carboxyliques

Waldmann et Chwala [12] ont synthétisé les 2-alkyl-imidazolines gras à partir d'acide gras et de l'éthylène diamine selon la réaction suivante:

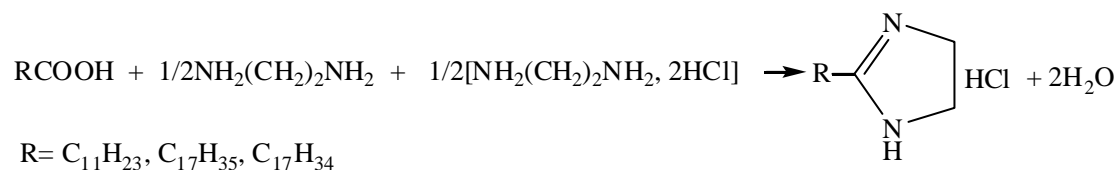


Schéma 1

L'utilisation de l'éthylène diamine sous forme de chlorhydrate bloque la réactivité d'un deux atomes d'azote et cela favorisera la réaction de cyclisation.

Le tableau suivant illustre les conditions opératoires de cette réaction :

<i>R</i>	<i>Temps de réaction (h)</i>	<i>Température (°C)</i>
$C_{11}H_{23}$	3	300
$C_{17}H_{35}$	3	300
$C_{17}H_{34} (=)$	3	300

Tableau 1: conditions opératoires de la réaction

En 1954 Naudet étudia la réaction de l'éthylène diamine sur l'acide palmitique dans le but de synthétiser des monoamides gras [13]. Il s'est avéré qu'au cours de ces tentatives, les monoamides ne sont pas obtenus. Le tableau 2 suivant illustre les résultats de cette réaction:

<i>RCOOH</i> (nbredemoles)	<i>E. D.A. (nbre de moles)</i>	<i>tps de réaction (h)</i>	<i>Temp. (°C)</i>	<i>Imdazoline (%)</i>	<i>Diamide (%)</i>	<i>E.D.A. (%)</i>
200	100(dihydraté)	6	200	24.1	62.6	12.8
200	100(anhydre)	6	200	48.4	36.2	15
100	100(anhydre)	6	200	9.4	33.1	57.0
100	50(anhydre) 50(chlorhydrat)	6	200	39.6	23.6	36.5

Tableau 2 : Condition opératoires de la réaction

Nous constatons que les rendements en imidazolines restent faibles.

La synthèse des 2-alkyl -imidazolines à partir des nitriles et de l'éthylène diamine en présence de différents catalyseurs (Schéma 2) ont été faites par plusieurs chercheurs.

III. 2c- A partir des nitriles

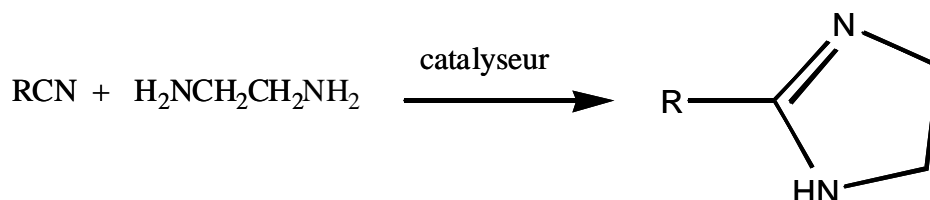


Schéma 2

Les inconvénients de cette réaction sont illustrés dans le tableau 3

catalyseurs	Inconvénients
Sans catalyseur [5]	- Température de réaction élevée
H ₂ S [4]	- Durée de la réaction longue (4 jours)
HCl/ EtOH [6]	- Rendement faible - Durée de réaction longue (12h. à 24h.) - Plusieurs étapes
CuCl/ MeOH [5]	- Durée de réaction longue - Rendement faible - Grande quantité de catalyseur
CS ₂ [8]	- Rendement faible - Température de réaction élevée

Tableau 3 : Les inconvénients de cette réaction

Toutes ces méthodes de synthèse présentent les inconvénients suivants:

- temps de réaction lent,
- rendements faibles,
- difficulté de purification des produits.

- obtention d'un mélange de produits à savoir les amides, les diamides et les imidazolines.

III. 2d- A partir des dérivés diaminés

La réaction des acides gras sur les dérivés diaminés a fait l'objet de plusieurs travaux. Le tableau ci-dessous résume les conditions opératoires, les réactifs utilisés ainsi que les rendements en imidazoline.



<i>Année</i>	<i>RCOOH</i>	<i>Réactifs</i>	<i>Températ. de réact. (°C)</i>	<i>tps de réact. (h)</i>	<i>Rdt.(%)</i>
1940 [14]	Laurique	$\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-NH-(CH}_2\text{)}_2\text{-NH}_2$	250-290	8	65
1951 [15]	oléique	$\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-NH-(CH}_2\text{)}_2\text{-OH}$	225-250	16	77
1976 [16]	stéarique	$(\text{H}_2\text{N-C}_2\text{H}_4)_2\text{-NH}$	180-250	8- 12	86
1976 [17]	oléique	$(\text{H}_2\text{N-C}_2\text{H}_4)_2\text{-NH}$	150	Non ment.	85
1981 [18]	oléique	$\text{NH}_2\text{- (CH}_2\text{)}_2\text{- NH- (CH}_2\text{)}_2\text{- X;}$ $\text{X= (NH}_2\text{; OH)}$	210	24	92
1983 [19]	C ₁₂ -C ₁₈	Diéthylène triamine (DETA)	150	8	92
1984 [20]	C ₁₂ -C ₁₈	Diéthylène triamine (DETA)	150	8	92

Tableau 4 : conditions opératoires de la réaction.

III. 3- REACTION DES COMPOSES DIAMINES SUR LES ACIDES GRAS

III. 3a- Réaction du 1,2-diamino propane sur les acides gras (réaction de Domanska A. et Ropuszynski s.)

Etant donné que les réactions de cyclisation avec les acides légers n'a pas eu lieu, nous nous sommes basés sur les travaux de Domanska A. et Ropuszynski S. [21] qui ont synthétisé les 2-alkyl-imidazolines à partir d'acides gras avec un excès de la 1, 2 - diaminopropane. Les réactifs sont portés à reflux dans l'o- xylène pendant une dizaine d'heures. Le mélange réactionnel est traité par le n- butanol. Après filtration le produit est recristallisé dans l'éthanol/ éther avec un rendement intéressant. Il est important de noter que le diamide est inévitablement formé. Le schéma suivant illustre la réaction.

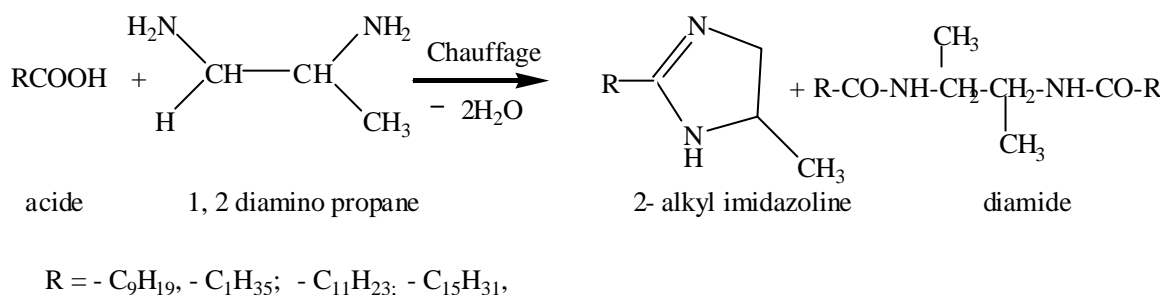


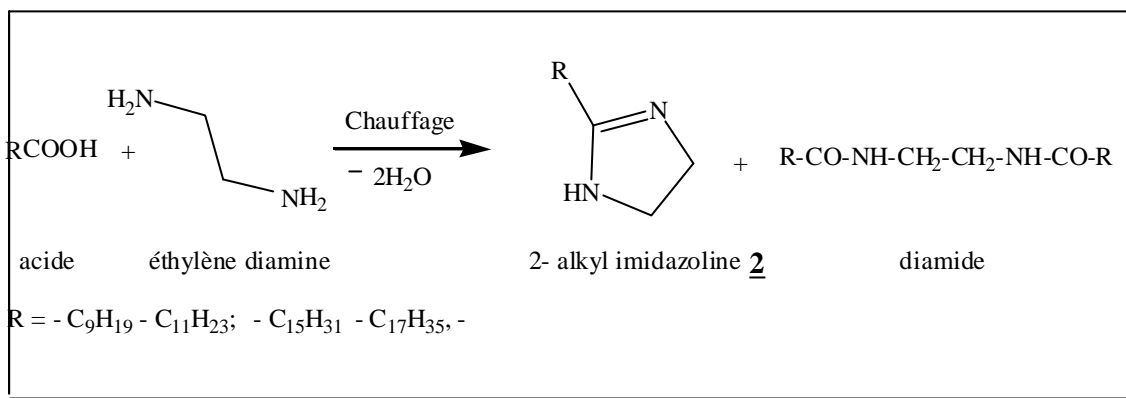
Schéma 3

Nous avons donc retenu cette méthode qui présente un bon rendement pour synthétiser les 2-alkyl- imidazolines gras.

III. 3b- Etude de la réaction de l'éthylène diamine sur les acides gras

- Réaction

Nous avons remplacé la 1,2- diamino- propane par l'éthylène diamine



Schéma

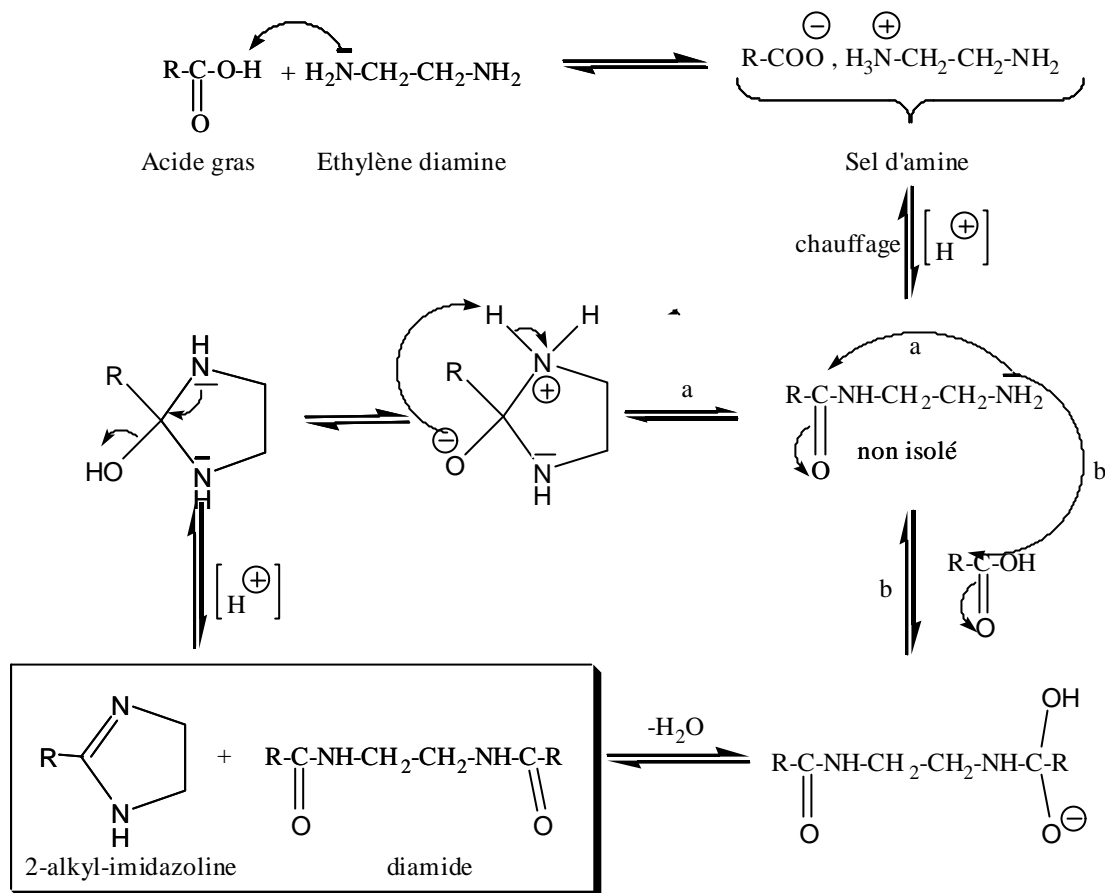
Résultats

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

R	tps de réaction	<u>Diamide</u>			<u>Imidazoline</u>		
		P.f.°C _{exp}	P.f.°C _{th.} [22].	Rdt.%	P.f.°C	P.f.°C _{th.} [22].	Rdt exp.%
C ₉ H ₁₉	15h	164.6	165.1	51.4	71.9	71.4	43.2
C ₁₁ H ₂₃	15h	158.8	159.2	60.6	74.8	75.6	26.13
C ₁₅ H ₃₁	15h	154.3	154.8	48.9	85.8	86.8	35.72
C ₁₇ H ₃₅	15h	151.0	151.6	56.2	94.3	94.5	39.40

Tableau5: Quelques propriétés physiques des produits

Mécanisme de la réaction :



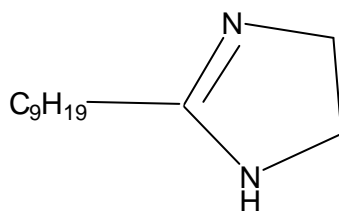
Mode opératoire

Dans un ballon, 20,11ml (0,3moles) d'éthylène diamine est chauffée sous agitation dans 60ml d'o-xylène, 10g (0,05moles) d'acide laurique sont ajoutés par petites quantités. Le montage est équipé d'un Dean-Stark qui sert à récupérer l'eau formée au cours de la réaction par entraînement azéotropique.

La réaction a été suivie par couche mince. Le solvant et l'excès de l'éthylène diamine sont éliminés par évaporation. Le résidu obtenu est traité par le n-butanol dans lequel le diamide est insoluble. Après filtration et évaporation du solvant, le produit est cristallisé dans l'éthanol.

III. 4 - ETUDES SPECTROSCOPIQUES

III. 4a-Analyse du 2-nonyl-imidazoline 2a

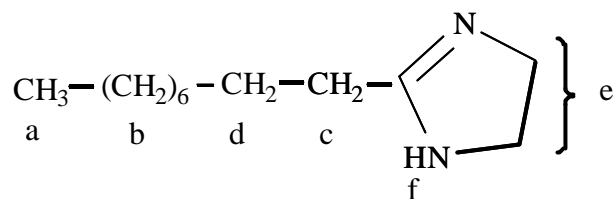


Spectre infrarouge

Le spectre a été révélé dans une pastille de KBr et présente une bande principale.

- 1610cm⁻¹ absorption correspondante à la bande N - C = N du cycle

Spectre R M N ¹H



Les spectres R M N du proton ont été réalisés dans CDCl₃. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au T.M.S en accord avec la littérature [23]

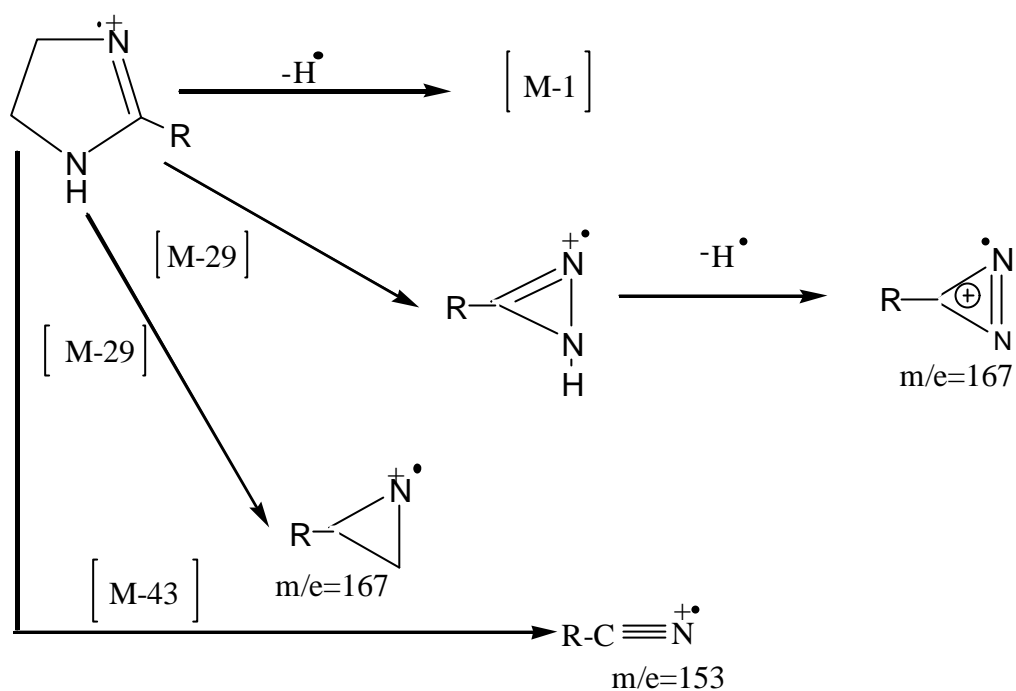
ä(ppm)	0.85	1.25	1.6	2.2	3.56	3.80
nombre de H	3	12	2	2	4	1
multiplicité	t	s	t	quintup	s	s
attribution	a	b	c	d	e	f

Tableau 6: RMN du proton du composé **2a**

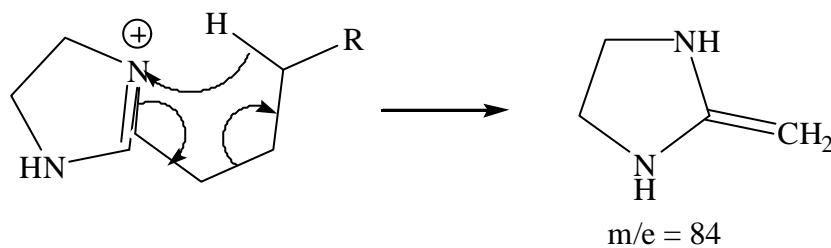
Spectre de masse

L'analyse a été effectuée par chromatographie gaz couplée à la spectroscopie de masse -en mode ionisation chimique.

Résultats de la fragmentation du 2-nonyl-imidazoline $R=C_9H_{19}$, $m/e=196$



Signalons que le pic de base pour identifier l'imidazoline correspond à $m/e=84$. Nous illustrons la fragmentation correspondante :

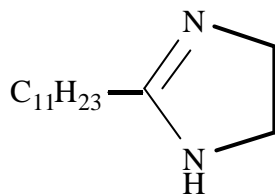


Analyse élémentaire

	%C	%H	%N
% théorique	7.46	12.24	14.28
% expérimental	73.35	12.33	14.22

Tableau 7: Analyse élémentaire du composé **2a**

III. 4b-Analyse du 2-undécyl-imidazoline **2b**

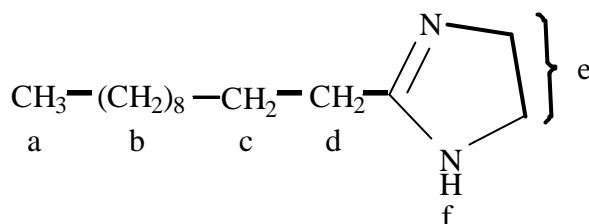


Spectre infrarouge

Le spectre a été révélé dans une pastille de KBr et présente une bande principale .

- 1610cm^{-1} absorption correspondante à la bande N - C = N du cycle

Spectre R M N ^1H



Les spectres R M N du proton ont été réalisés dans CDCl_3 . Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au T.M.S.

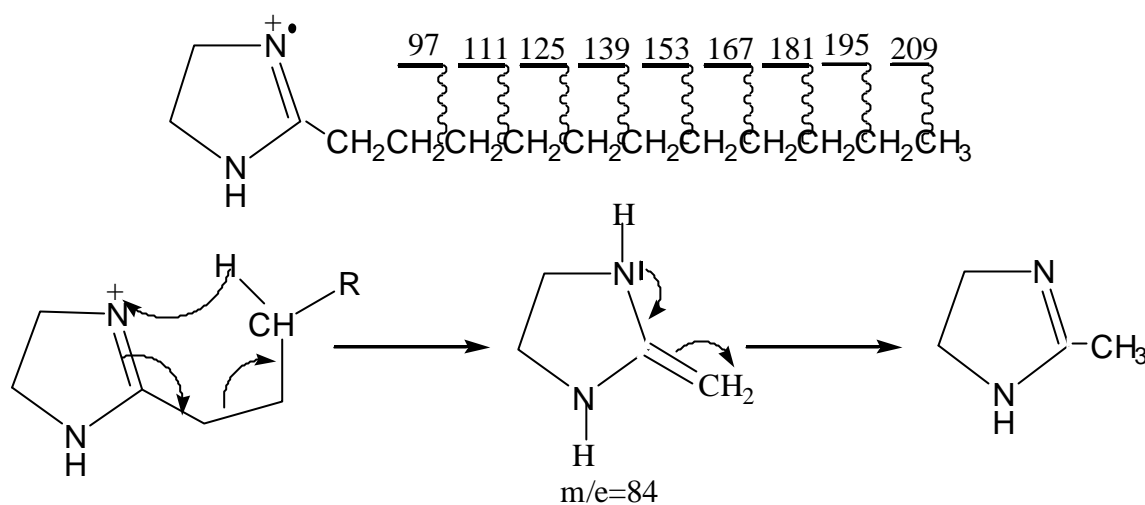
δ(ppm)	0.85	1.25	1.6	2.25	3.56	6.85
nombre de H	3	16	2	2	4	1
multiplicité	t	s	quintup.	t	s	s
attribution	a	b	c	d	e	f

Tableau8: RMN du proton du composé **2b**

Spectre de masse

L'analyse a été effectuée par chromatographie gaz couplée à la spectroscopie de masse-en mode ionisation chimique.

Fragmentation du 2-undécyl-imidazoline $R=C_{11}H_{23}$, $m/e=224$



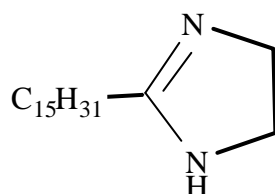
Le pic de base de l'identification de l'imidazoline est représenté par le pic correspondant à $m/e=84$ en accord avec la littérature [24]

Analyse élémentaire

	%C	%H	%N
% théorique	75	12.5	12.5
% expérimental	74.6	12	11.8

Tableau 9: analyse élémentaire du composé **2b**

III. 4c- Analyse du 2-pentadécyl-imidazoline **2c**



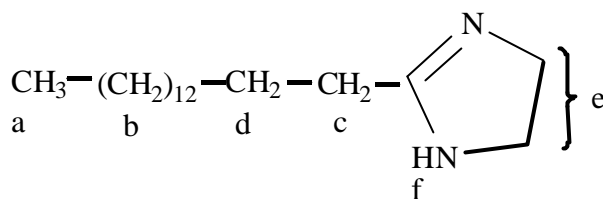
Spectre infrarouge

Le spectre a été révélé dans une pastille de KBr et présente une bande principale .

- 1610cm^{-1} absorption correspondante à la bande N - C = N du cycle

Spectre R M N ^1H

Les spectres RMN du proton ont été réalisés dans CDCl_3 . Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au T.M.S.

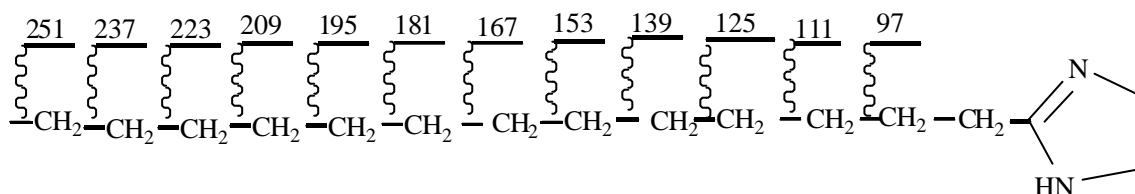


ä(ppm)	0.85	1.25	1.6	2.1-2.4	2.8	3.7
nombre de H	3	24	2	2	4	1
multiplicité	t	s	t	q	s	S
attribution	a	b	c	d	e	F

Tableau 10: RMN du proton du composé **2c**

Spectre de masse

L'analyse a été effectuée par chromatographie gaz couplée à la spectroscopie de masse -en mode ionisation chimique.

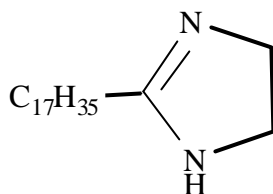


L'identification de l'imidazoline est représenté par le pic correspondant à $m/e = 84$.

Analyse élémentaire

	%C	%H	%N
% théorique	77.07	12.93	9.98
% expérimental	76.4	12.23	9.50

Tableau 11: analyse élémentaire du composé **2c**

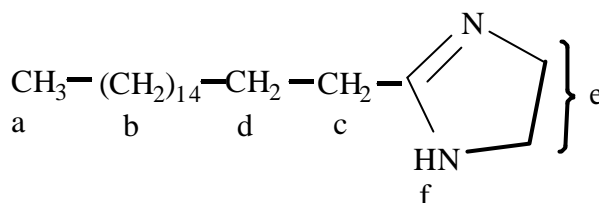
III. 4d- Analyse du 2-héptadécyl-imidazoline 2dSpectre infrarouge

Le spectre a été révélé dans une pastille de KBr et présente une bande principale .

- 1610cm⁻¹ absorption correspondante à la bande N - C = N du cycle

Spectre R M N ¹H

Les spectres R M N du proton ont été réalisés dans CDCl₃. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au T.M.S.

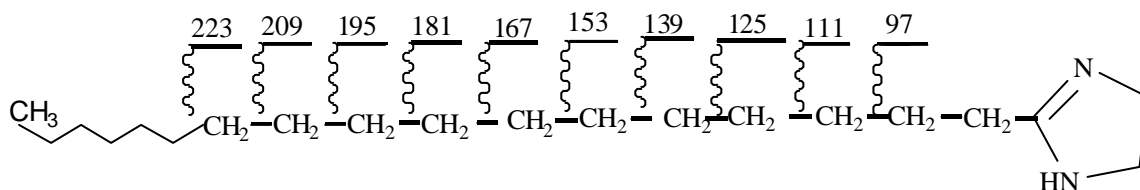


ä(ppm)	0.85	1.25	1.6	2.25	2.85	3.80
nombre de H	3	28	2	2	4	1
multiplicité	t	s	t	q	s	s
attribution	a	b	c	d	e	f

Tableau 12: RMN du proton du composé 2d

Spectre de masse

L'analyse a été effectuée par chromatographie gaz couplée à la spectroscopie de masse -en mode ionisation chimique.



L'identification de l'imidazoline est représenté par le pic correspondant à m/e= 84

Analyse élémentaire

	%C	%H	%N
% théorique	77.92	12.98	9.09
% expérimental	76.9	12.1	8.97

Tableau 13: analyse élémentaire du composé **2d****III. 5- CONCLUSION**

Dans la littérature, beaucoup de chercheurs se sont intéressés à la synthèse des 2-alkyl-imidazolines, mais très peu de travaux ont été faits en utilisant l'éthylène diamine comme réactif. Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la réaction de l'éthylène diamine sur les acides gras et cela afin de compléter, entre autres, cette étude.

Vu le bon rendement obtenu par Domanska et ses collaborateurs, nous avons utilisé leur méthode en remplaçant la 1, 2- diamino propane par l'éthylène diamine. Nous avons fait réagir une série d'acides gras sur l'éthylène diamine. C'est une réaction de condensation suivie d'une réaction de cyclisation.

Comparativement au chapitre II, où la synthèse n'a donné que des diamides et cela se traduit par une double condensation acide carboxylique- éthylène diamine, réaction intermoléculaire; la réaction des acides gras avec l'éthylène diamine a engendré des imidazolines.

Ce résultat se traduit par une réaction de condensation suivie d'une réaction de cyclisation.

BIBLIGRAPHIE

- [1] Vorbruggen, H.; Krolikiewiz, K. Tetrahedron Lett. , 22,4471-4474 (1981)
- [2] Neef, G.; Eder, U.; Sauer, G. J. Org. Chem., 46, 2824-2826 (1981)
- [3] Korshin, E.E.,Sabirova, L.L.;Akhmadulin, A.G.; Levin, Y. A. Russ. Chem. Bull. 43, 431-438 (1994)
- [4] Levesque, G.; Gressier, J-C. ; Proust, M. Synthesis , 963-965, (1981)
- [5] Oxley. P. ; Short, W.F.L. J.Chem.Soc. 497-505 (1947)

- [6] German, A. Patent 616,227, 1935; Chem. Abstr. 30, 478, 4313 (1978)
- [7] Rousselet, G. ; Capdevielle, P. ; Maumy, M. Tetrahedron Lett., 34, 6395-6398 (1993)
- [8] Corbel, J. C.; Uriac, P.; Huet, J. ; Martin, C. A. E. ; Advenier, C. Eur. J. Med. Chem. 30,3-13 (1995)
- [9] Hill, A. J.; J.; Johnston, J. V. J. Am. Chem. Soc. 76, 922-923, (1954)
- [10] Boland, N.A.; Casey, M.; Hyenes, S. J.; Matthews, J. W.; Smyth, M. P. J. Org. Chem., 67, 3919-3922 (2002)
- [11] Shin, G. I.; Lee, J. I.; Kim, J. H. Bull. Korean Chem. Soc., 17, 29-33 (1996)
- [12] Waldmann, E. Chwala ,A. U.S.Patent 2,155,877. (1939)
- [13] Naudet, j. Baldy et Desnuelle .Lab. National des matières grasses Faculté des sciences. Marseille 1167-1173, (1954)
- [14] Ackley, R. U.S.Patent. 2,200,815 (1940)
- [15] Dobozy, O. K. ; Tenside 5 : 145 (1951)
- [16] Butler, R. N.; O'Regan, C. B. and Moynihan, P. J. Chem. Soc. Perkin trans. I, 386-389 (1976)
- [17] Reginal, L. Wakeman., U.S.Patent. 3,951,878. (1976)
- [18] Moynihan, P. J. Chem . Research 84-85 (1981)
- [19] Bistline , Raymond C. et coll. JAOCS, Vol 60, N°4 (1983)
- [20] Linfield, Warner M. JAOCS, vol.61, N°2, 439-442 (1984)
- [21] Domanska, A.; Ropuszynski, S. Tenside detergents, 17, 6, 300-303 (1980)
- [22] Butler, R. N. O'Regan, C. B. and Moynihan, P. Tetrahedron Lett., (1979) .3117
- [23] Gogoi, P. and Konwar, D. Tetrahedron Letters 47 79-82 (2006)
- [24] Ohashi, M.; Ohno, N. and Kakisawa, H. Organic Mass Spectrometry, vol.1, 703-712 (1968)

INTRODUCTION

Les tensioactifs dérivant de l'imidazoline constituent le dope, qui ajouté au bitume, lui confère une adhésion efficace et durable sur les agrégats [1,2].

En plus de cette application et sachant que dans l'industrie chimique, il est très fréquent que les matériaux soient soumis à des environnements agressifs et notamment en milieux acides, ces tensioactifs sont très utilisés comme inhibiteurs de corrosion [3, 4].

Le problème de corrosion a pris de nos jours une importance économique considérable, étant donné l'utilisation de plus en plus grande des matériaux et alliages dans la vie moderne.

Dans un rapport publié par le département of Trade and industry [5], T.P.HDAR a évalué à trois milliards de Dollars par année, le coût de la corrosion au U.S.A., ce qui représente 3,5 %, du produit national brut.

Les chercheurs dans ce domaine, sont amenés à étudier de plus près les problèmes engendrés par la corrosion appliquée en particulier à un couple matériau- environnement bien déterminé et d'essayer de trouver des méthodes de protection adéquates.

Le développement de la connaissance des relations entre l'activité et la structure des molécules organiques permet, aujourd'hui, de rationaliser la recherche de structures moléculaires nouvelles.

IV.1- LES TENSIOACTIFS CATIONIQUES

IV. 1a- Propriétés des composés tensioactifs cationiques

La synthèse des premiers produits remonte à 1905 mais ils n'ont pris de l'importance qu'à partir du moment où leurs propriétés bactériostatiques ont été découvertes.

Actuellement, ils sont extrêmement utiles pour leurs propriétés particulières car ils possèdent deux propriétés tout à fait exceptionnelles.

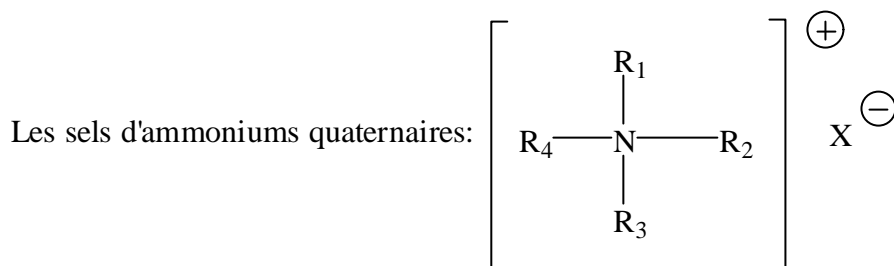
- D'une part leur charge positive leur permet de s'adsorber très facilement sur des substrats chargés négativement comme le sont la plupart des substrats naturels à pH neutre. Cette propriété en fait des agents antistatiques et des adoucissants pour produits de rinçage du linge, des cheveux et des textiles en général. Ceux sont aussi des collecteurs de flottation et des inhibiteurs de corrosion. La charge positive leur confère à la surface sur laquelle ils

s'adsorbent, 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....

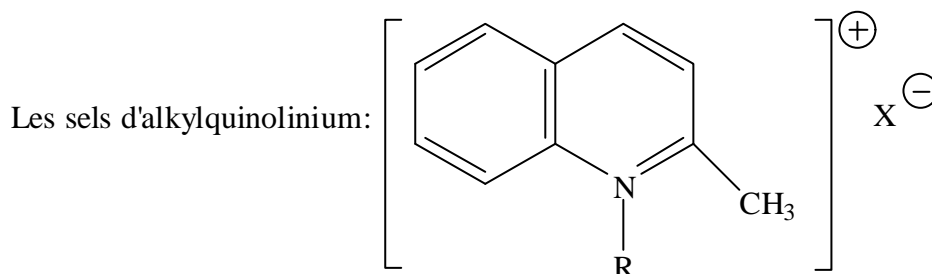
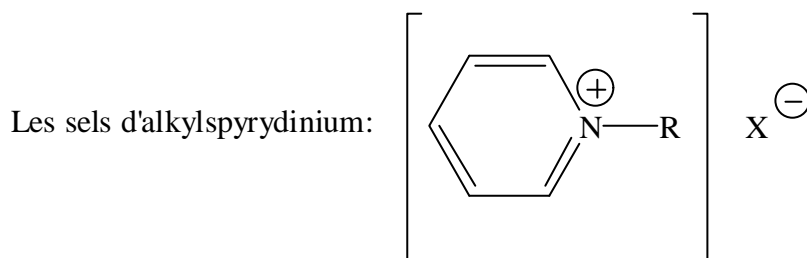
- D'autre part, beaucoup d'entre eux possèdent des propriétés bactéricides. On les utilise dans des désinfectants chirurgicaux, dans des désinfectants- antiseptiques pour produits domestiques et dans des produits pour rinçage stérilisant dans l'industrie alimentaire en particulier l'industrie laitière. On pulvérise des solutions diluées (0,5 %) de surfactants cationiques pour stériliser les instruments des emballages pharmaceutiques et alimentaires.

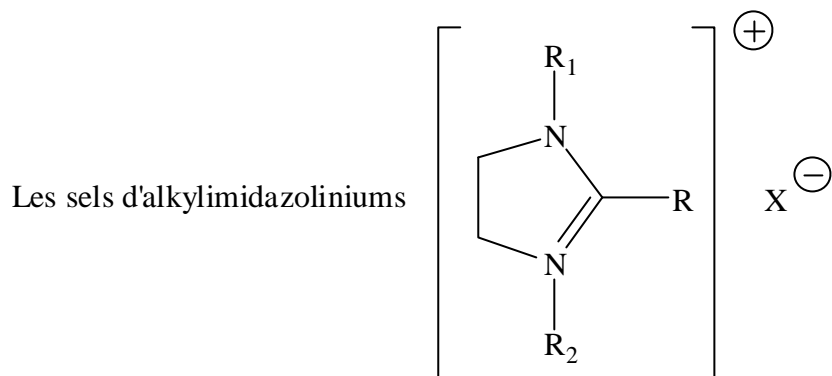
Vu l'importance de cette nouvelle catégorie, nous nous sommes intéressés à la synthèse de nouveaux produits susceptibles d'avoir des applications originales (voir introduction).

IV. 1b- Différents types de tensioactifs cationiques :

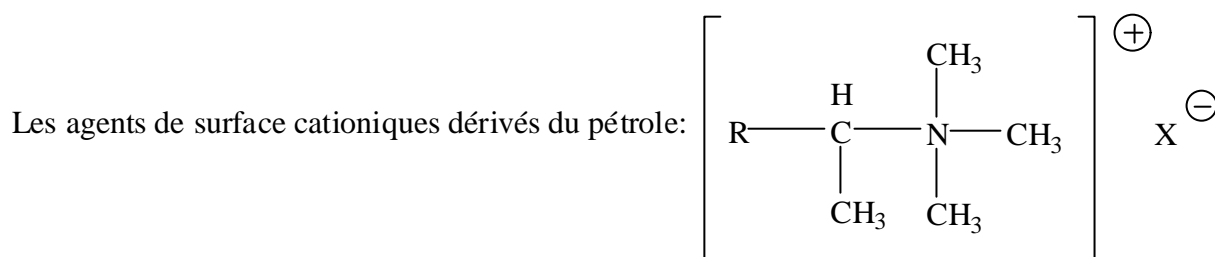
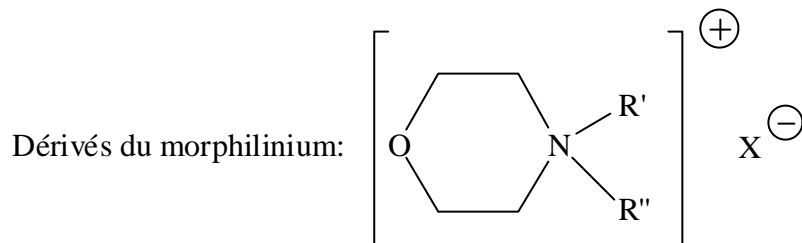
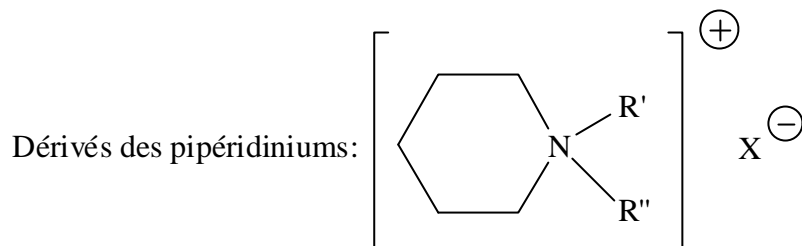


R_1, R_2, R_3, R_4 : hydrogène, chaîne d'alkyl ou chaîne d'alkyl grasse_v



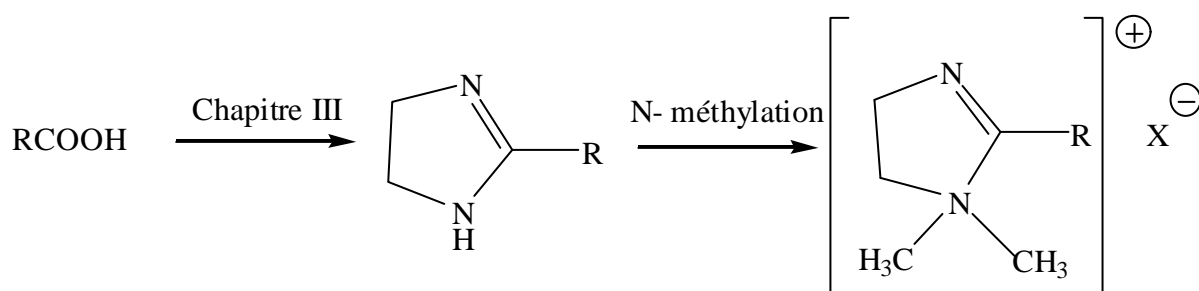


R_1, R_2 : CH_3 , chaîne d'alkyle ou chaîne d'alkyle grasse



Parmi ces surfactants cationiques, le tensioactif qui peut être synthétisé à partir de l'acide gras, avec le minimum d'étapes réactionnelles est celui dérivant de l'imidazoline.

Le schéma suivant illustre les différentes étapes que nous avons utilisées dans le cadre de ce travail.



IV. 2- ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA N-METHYLATION

Dans la littérature, beaucoup d'agents d'alkylation ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherche.

- Le diazométhane est un agent de méthylation très puissant qui réagit aisément avec la majorité des composés aminés [6,]. Le schéma suivant illustre un exemple :

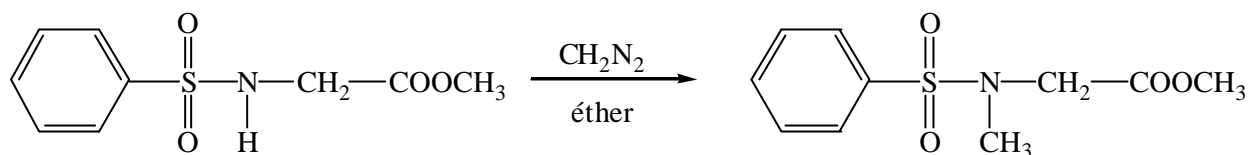


Schéma 1

- Les halogénures d'alkyl [7- 11]

Ce sont aussi de bons agents de N-méthylation

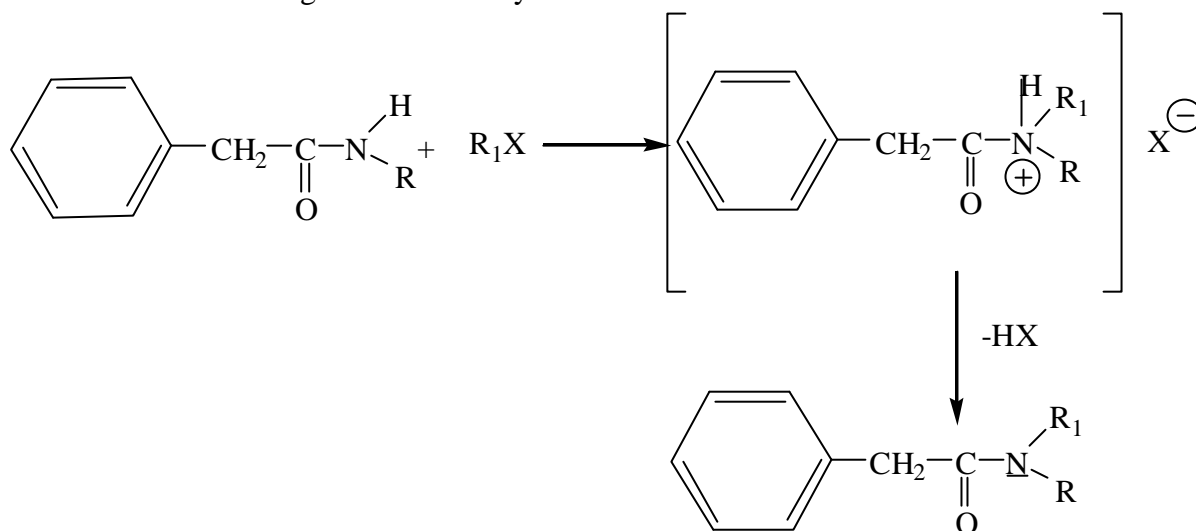


Schéma 2

Un autre exemple de N-alkylation

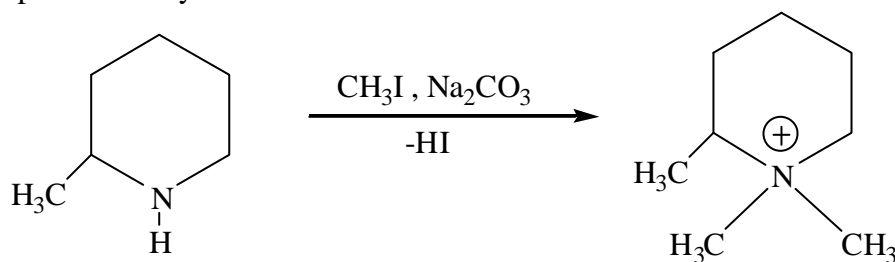


Schéma 3

- Le chlorocarbonate d'éthyle [12].

Ce sont aussi de bons agents d'alkylations

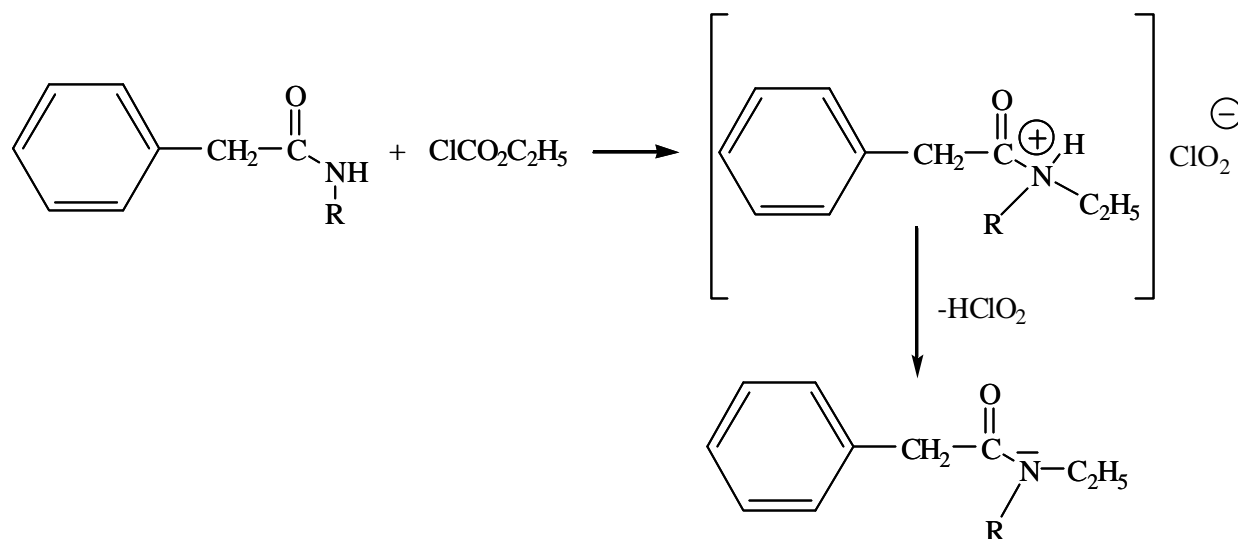


Schéma 4

- Les sulfates de dialkyle [13- 17].

Les sulfates de dialkyle ont montré une grande efficacité comme agents de N-alkylation .

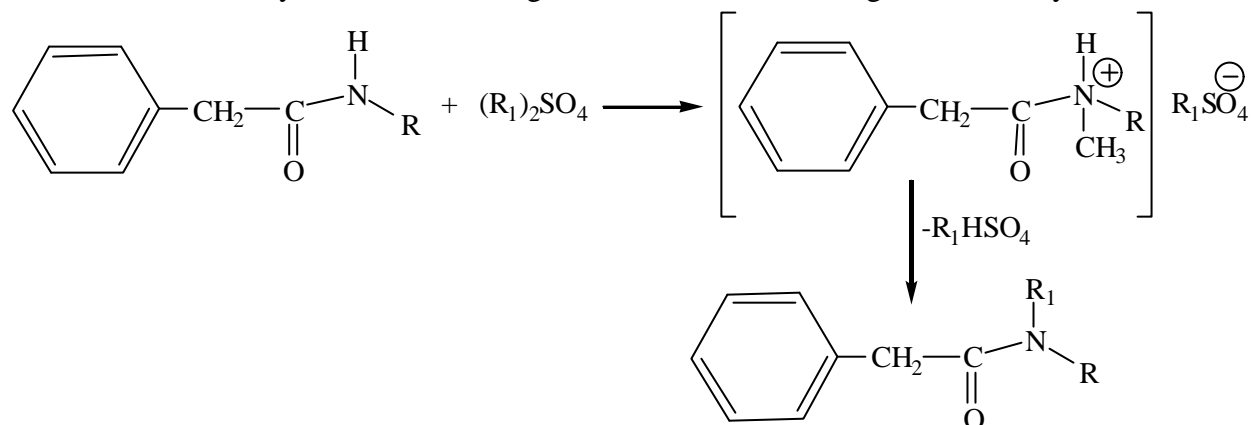


Schéma 5

- Les sels de trialkyloxonium (appelés sels de MEERWEIN) [18- 21].

Les sels de trialkyloxonium sont de puissants agents d'alkylation

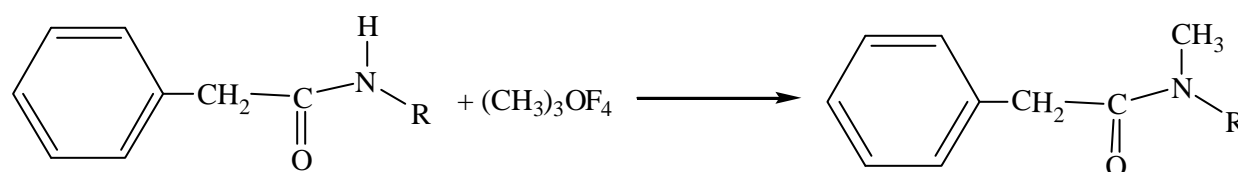


Schéma 6

- Les fluorosulfonates d'alkyle [22-24].

Ce sont aussi de bons agents de N-alkylation. Le trifluorométhane sulfonate de méthyl réagit avec un amide selon la réaction suivante.

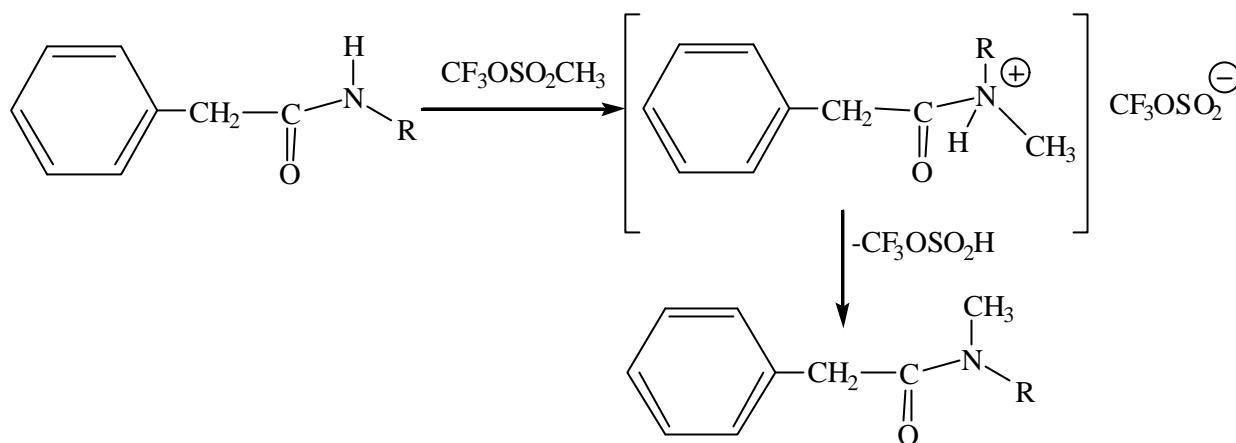


Schéma 7

- Les alcools en milieu acide fort (acide méthane sulfonique, acide trifluoroéthanesulfonique, ou complexe d'acide tétrafluoroborique-éther) [25].

- La O- alkyl- N, N'- dicyclohexyl isourée [26]

Comme pour les amines acycliques, les amines cycliques donnent différents composés avec plusieurs agents d'alkylation, nous citons par exemple :

-la réaction du 1-hydroxyéthyl-2-alkyl-imidazoline sur les halogénures d'alkyles selon le schéma suivant [1]

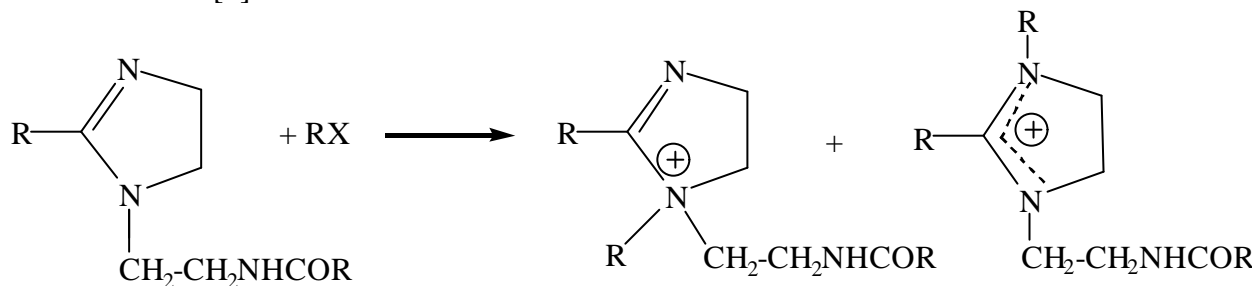


Schéma 8

-la réaction du 1-(alkyl amido)- 2-alkyl-imidazoline sur le diméthyl sulfate selon la réaction suivante :

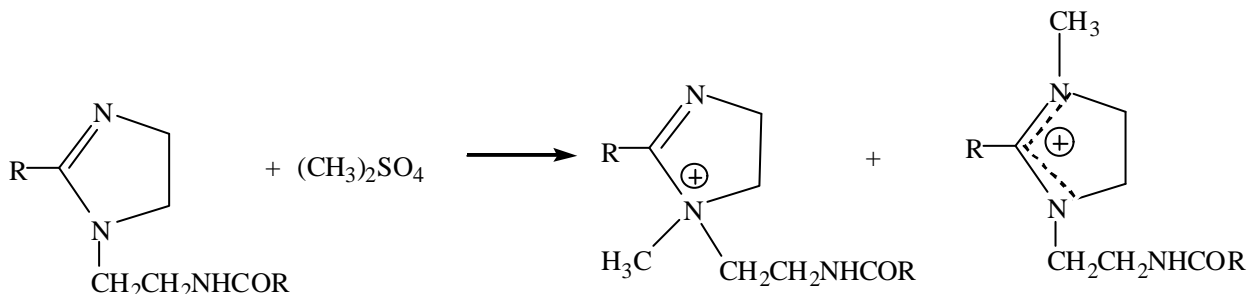


Schéma 9

les méthodes suivantes d'alkylation sur les composés contenant l'azote donne un mélange de mono, de di et de trialkylation sur l'azote.

IV. 3- REACTION

Dans le cadre de ce travail, les composés du type 2- alkyl imidazolines sont utilisés comme précurseurs pour la synthèse de ces tensioactifs.

Nous avons tenté la N- méthylation sur le 2- nonyl imidazoline par le diméthyl sulfate selon la schéma réactionnel suivant:

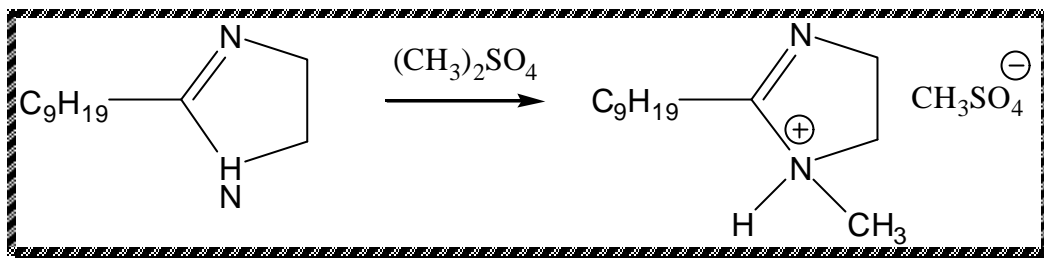
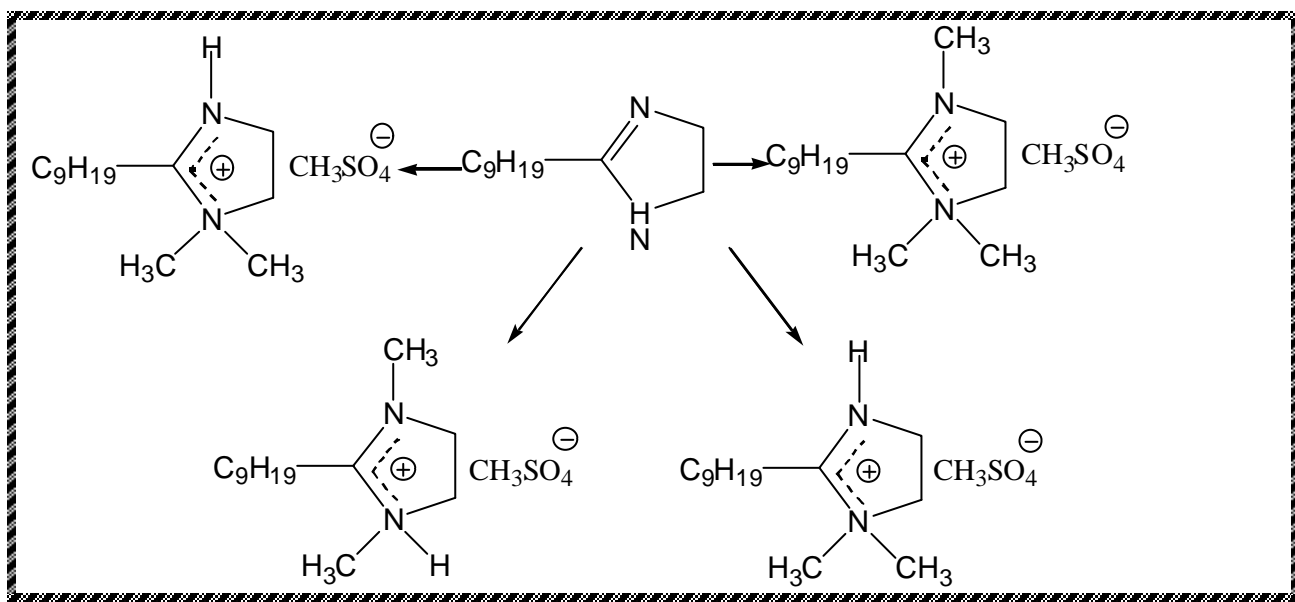


Schéma 10

IV. 4- RESULTATS

Il s'avère qu'au cours de nos travaux, un mélange de cinq produits a été obtenu. Nous observons une mono et di- méthylation. Le schéma suivant illustre les différents produits obtenus.



IV. 5- TENTATIVE DE PURIFICATION

Les produits obtenus ont été purifiés par chromatographie sur colonne. Cette méthode de purification, s'est avérée insatisfaisante.

IV. 5- MODE OPERATOIRE DE LA N- METHYLATION DE LA 2-NONYL-IMIDAZOLINE

Dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, d'un septum et d'une ampoule à addition, le tout sous argon et séché à la flamme. On introduit 1.2gr. (0.03moles) de NaH à 60% dans l'huile de paraffine. Cet hydrure est lavé plusieurs fois avec de l'hexane afin d'enlever toute l'huile. Le dernier lavage se fait avec le tétrahydrofurane.

On introduit goutte-à-goutte 3.12gr. (1.03moles) de la 2- nonyl imidazoline dissoute dans le THF. On observe un dégagement gazeux.

Une fois l'imidazoline ajoutée, on laisse agiter pendant 30 mn. Ensuite 2.8ml (0.03moles) de diméthyl sulfate sont ajoutés goutte-à-goutte.

La réaction a été suivie par chromatographie sur couche mince.

- Phase fixe: des plaques en gel en silice

- Phase mobile: butanol/ acide/ eau dans les proportions suivantes (8/ 2/ 2).

-La révélation est faite avec les vapeurs d'iode,

Cette analyse révèle la présence d'un mélange de produits.

La spectroscopie de masse révèle la présence du produit

Le même agent de méthylation $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ a été essayé sans base NaH sur la même imidazoline.

La spectroscopie de masse révèle la présence d'un mélange de produits mono, di et triméthylé.

IV. 6- CONCLUSION

Une étude de réactivité sur l'alkylation de l'azote de l'imidazoline par certains agents d'alkylation tel que le diméthyl- sulfate, le méthyl- bromo-acétate chloro- éthyl-acétate, la O-alkyl isourée et les halogénure d'alkyl est en cours de réalisation. Cependant, une tentative de la N- méthylation du -nonyl imidazoline par le diméthyl- sulfate a été tentée, un mélange de produits de N- méthylation a été obtenu. La spectrométrie de masse et la résonance magnétique nucléaire du proton confirme la N méthylation. La séparation des produits est en cours de réalisation.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Richardson F.B.; Spec. Publ. R. Soc. Chem. ; 107; 161- 83; **1992**

[2] Mikeska L. A.; U.S. Patent 2,361,488; Chem. Abstracts 39, 2190; **1945**

- [3] Meakins R.J.; Proc Roy Aust Chem Inst; 38; 797; **1971**
- [4] El Morsi M.A., Surface and Coatings Technology; 31; 389-99; **1987**
- [5] Hdar T.P., institution of corrosion technology; vol. 32; 1; 19-22. **1972**
- [6] Case F.M. Hill A.J.; J. Amer. Chem. Soc.; 52; 1536; **1930**
- [7] Johnson T. B., Clapp S. H.; J. Bio. Chem.; 5; 49; **1908**
- [8] Challis B. C.; Reaction of the Carboxamide Group. In The Chemistry of Amidines and Imidates (Edited by S. J. Zabicky); Interscience, New York; **1970**
- [9] Kantlehner W; Adv. Org. Chem. Rev. 179; **1961**
- [10] Brederick H., Gompper R., Theilig G.; Chem. Ber.; 87; 537; **1954**
- [11] Petrovic S. D, Stojanovic N. D, Stojanovic O. K, J.Serb.Chem.Soc. 53, 633, **1988**
- [12] Suydam F. H., Greth W. E., Langerman N. R.; J. Org. Chem. 34, 292, **1969**
- [13] Scannell J.P., M. ; Allen F.W.; Biochem. Biophys. Acta.;32; 406; **1956**
- [14] Brederick H., Effenberger F., Simchen G.; Chem. Ber. 96; 1350; **1963**
- [15] Brederick H., Effenberger F., Beyerlin H. P.; Chem. Ber. 97; 1834; **1964**
- [16] Brederick H., Effenberger F., Beyerlin H. P.; Chem. Ber. 97; 1076; **1964**
- [17] Petrovic S. D., Stojanovic N. D., Kobilarov N. L., J.Serb.Chem.Soc. 55, 575, **1990**
- [18] Meerwein H., Battenberg E.; Willfang G.; J. Prakt. Chem.; 154; 83; **1939**
- [19] Meerwein H., Borner P., Sasse H. J., Shrodt H.; Chem. Ber. 89; 2060; **1956**
- [20] Meerwein H., Florian W., Stopp G.; Justus Liebigs Ann. Chem. 641; 1; **1996**
- [21] Antonovic D. G., Mijin D. Z., Jeremic Lj. A J. Serb. Chem. Soc. 59, 967, **1994**
- [22] Ahmed M. G., Alder R. W., Sinnott M. L.; Chem. Comm.;165; 33; **1968**
- [23] Beak P., Lee J. K., McKinnie B. G.; J. Org. Chem.; 43; 1367; **1978**

[24] Antonovic D. G., Mijin D. Z., Jeremic Lj. A J. Serb. Chem. Soc. 59, 967, 1994

[25] Badet B., Julia M., Ramirez M.; Synthesis 926; **1980**

[26] Inoue Y., Taguchi M., Hashimoto H.; Bull. Chem. Soc. Jpn.; 58; 2721; **1985**

L'objectif initial de ce travail était de réaliser la synthèse d'une série de composés du type 2- alkyl -imidazoline, qui sera suivie d'une réaction de N- alkylation. Cette dernière permettra ainsi l'obtention des composés tensioactifs cationiques du type imidazolium. Ces produits seront utilisés comme dope d'adhésivité dans le revêtement routier.

En 1988, Pews a mis au point la réaction de cyclisation à partir du 1, 3-diamino propane et des acides carboxyliques légers. Vu le bon rendement qu'il avait obtenu, nous nous sommes basés sur sa méthode pour synthétiser les 2- alkyl -imidazolines. Nous avons remplacé la 1,3-diamino propane par l'éthylène diamine et cela afin d'obtenir un cycle à cinq et non à six atomes.

Nous avons utilisé deux séries d'acides carboxyliques, les acides légers de un à sept atomes de carbone et les acides gras à partir de neuf atomes de carbone

- Avec les acides légers, il s'avère qu'au cours de nos expériences, le produit escompté, le 2- alkyl imidazoline, n'a pas été obtenu, c'est à dire que la réaction de cyclisation n'a pas eu lieu. Par contre, les analyses spectroscopiques montrent clairement que l'action des acides légers sur l'éthylène diamine donne essentiellement des diamides correspondants. Les rendements de ces derniers sont élevés. A notre avis, la synthèse des 2-alkyl -imidazolines n'a pas été obtenue pour les raisons suivantes:

- La cyclisation exige des températures et des pressions élevées, par contre la réaction de condensation donnant les diamides est favorisée dans les conditions de réaction que nous avons utilisées.

- La présence de l'eau formée au cours de la réaction, dans le milieu réactionnel, empêche entre autres, la réaction de cyclisation.

Etant donné que la réaction de cyclisation avec les acides légers n'a pas eu lieu par la méthode de Pews ; pour les acides gras, nous avons retenu la méthode de Domanska A. et Ropuszynski S.. Ils ont obtenu avec un bon rendement, les 2- alkyl -imidazolines à partir d'acides gras et la 1, 2- diaminopropane.

Avec cette méthode, la réaction a été faite à reflux et l'eau formée pendant la réaction a été éliminée par entraînement azéotropique. La réaction de cyclisation a eu lieu, avec obtention des 2-alkyl-imidazolines. Des rendements faibles ont été obtenus et cela à cause de la difficulté de purification des produits.

Une tentative de N-alkylation avec le diméthylsulfate sur le 2-nonyl-imidazoline a été tentée. Un mélange de produits de mono, di, et tri, N-méthylation a été obtenu. La spectroscopie de masse et la résonance magnétique nucléaire du proton confirme la présence du produit escompté. La séparation des produits est en cours de réalisation.

Dans nos travaux ultérieurs, pour la synthèse des 2-alkyl-imidazolines, et cela afin d'optimiser les rendements et de favoriser la réaction de cyclisation, nous envisageons l'utilisation :

- des catalyseurs
- des dérivés diamminés substitués ayant des températures d'ébullition élevées

Une étude approfondie de la réaction de la N-alkylation des 2-alkyl-imidazolines permettant ainsi l'obtention des composés tensioactifs sera complétée.

Une étude détaillée des propriétés de surface telle que la détermination de la concentration micellaire critique par la mesure de la tension superficielle et par conductimétrie sera réalisée sur les composés imidazoliniums.

Une étude mécanistique du pouvoir liant de ces surfactants (dopes) dans le bitume sur les agrégats est envisagée.

Le mélange de composés tensioactifs obtenus dans le cadre de ce travail sera testé en tant qu'inhibiteur de corrosion dans les milieux acides classés parmi les plus nocifs et les plus agressifs. Ces tests se feront par des méthodes électrochimiques qui nous permettront de déterminer la vitesse de corrosion et le taux d'inhibition.

I- Etude de la réaction de l'éthylène diamine sur les acides carboxyliques légers**Mode opératoire :**

Dans un autoclave, on introduit 0,26 mole d'acide avec un excès de diamine (1,5 moles). Le mélange est agité à 225°C. La réaction a été suivie par chromatographie sur couche mince. Nous avons utilisé comme :

-Phase fixe: des plaques en gel de silice

- Phase mobile: Chloroforme/éthanol dans les proportions suivantes (2//10).

-La révélation est faite avec les vapeurs d'iode. Cette analyse a révélé la présence d'un produit. Les valeurs des Rf des composés obtenus sont regroupées dans le tableau suivant.

Composé	Rf
N,N'-diéthanoyl éthylène diamine	0,19
N,N'-dipropanoyl éthylène diamine	0,17
N,N'-dibutanoyl éthylène diamine	0,16
N,N'-dioctanoyl éthylène diamine	0,14

Une fois la réaction terminée, l'excès de diamine est évaporée. Le résidu obtenu est solubilisé dans l'o-xylène et ensuite mis à reflux afin d'éliminer l'eau formée par entraînement azéotropique. La fin de la réaction est décelée par l'arrêt d'élimination d'eau. L'o-xylène est évaporé, le résidu est traité par l'hexane dans lequel les produits secondaires sont solubles. Après filtration, le produit est recristallisé dans le toluène .

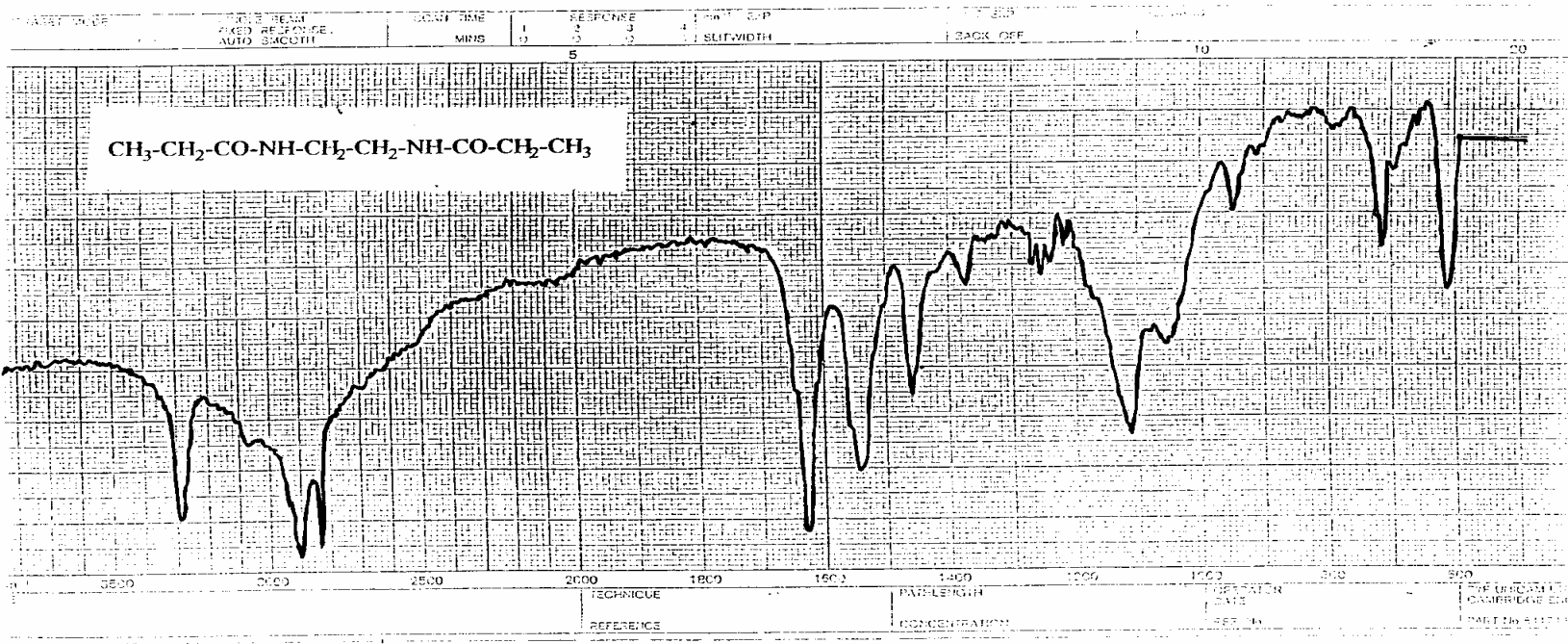
Pour tous les acides carboxyliques légers, nous avons utilisé le même mode opératoire.

Pour les rendements et les caractéristiques de ces composés voir chapitre II

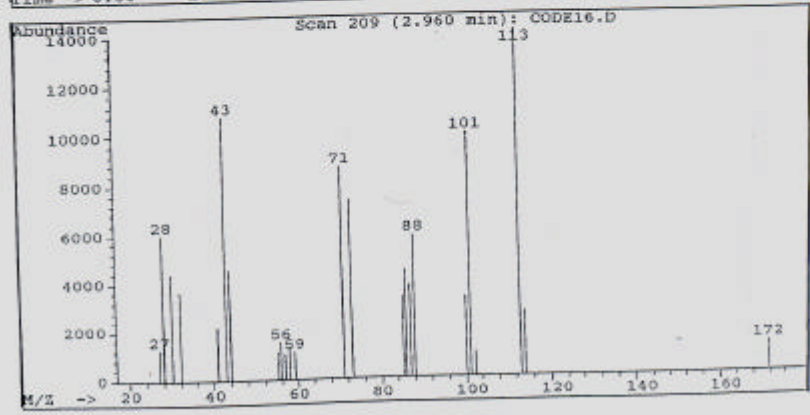
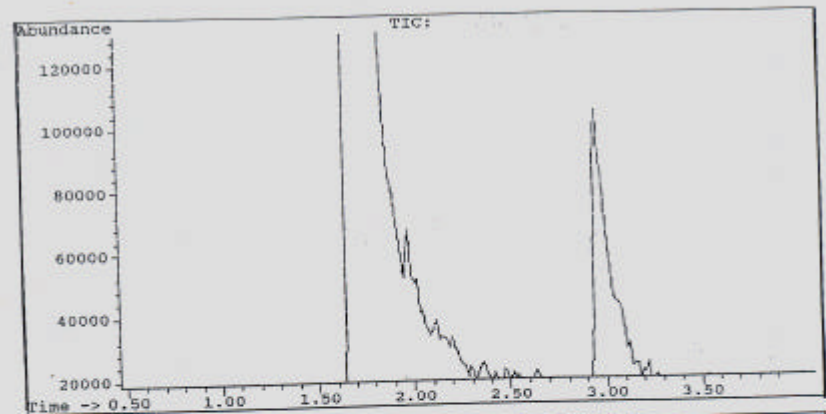
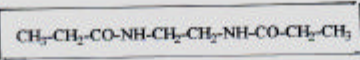
Dans les pages qui suivent, figurent les spectres I R, R M N du proton et spectroscopie de masse de masse couplée à la chromatographie gaz pour chacun des composés suivants :

- Le N,N'-dipropanoyl éthylène diamine.
- Le N,N'-dibutanoyl éthylène diamine.
- Le N,N'-dioctanoyl éthylène diamine.

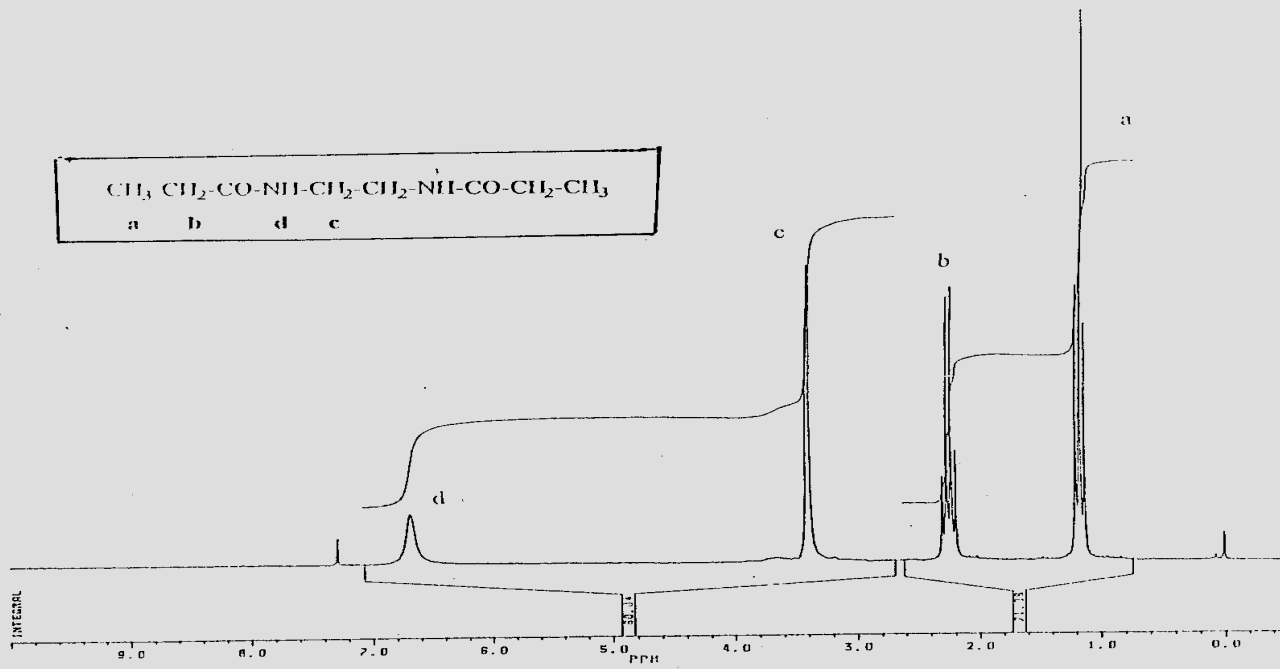
Les spectres ont été décrits dans la partie théorique (chapitre II)



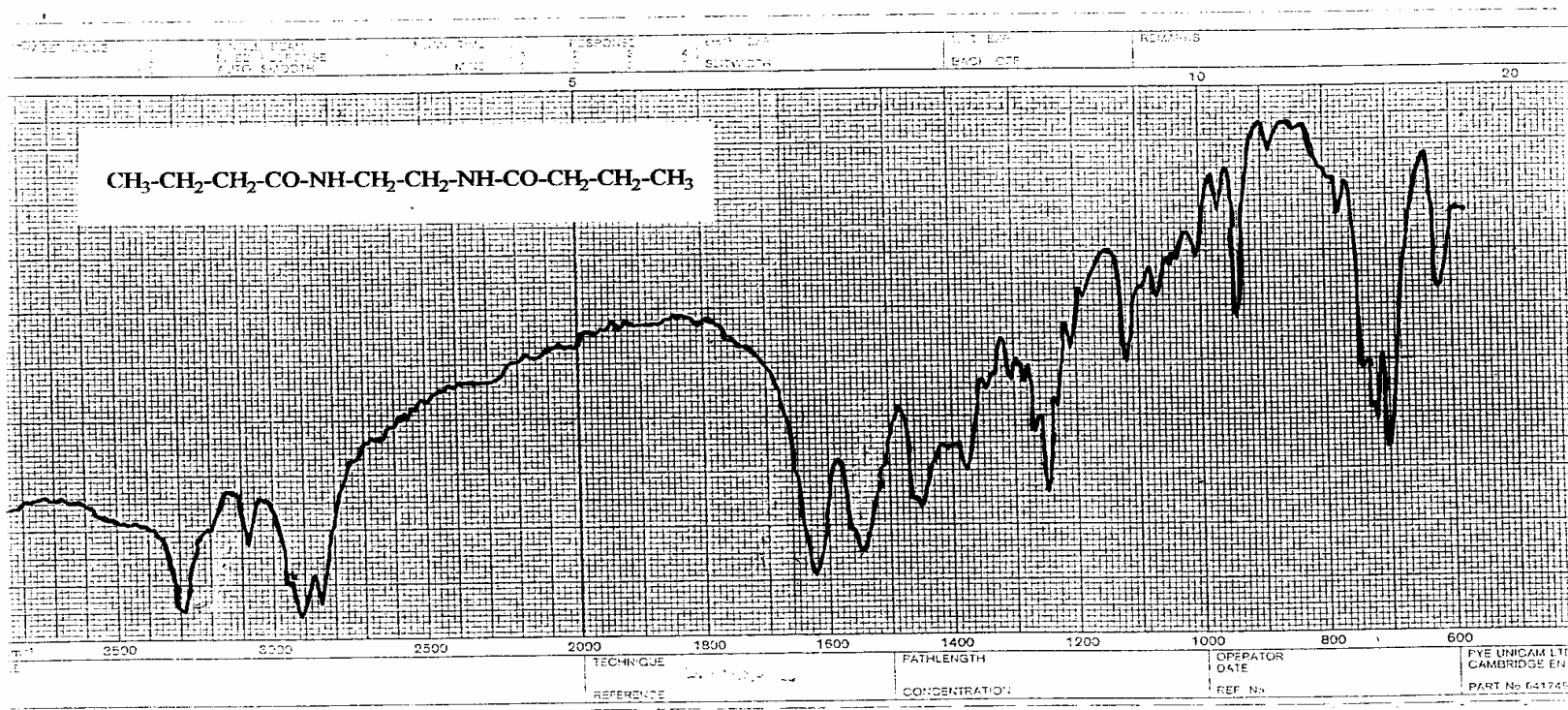
Spectre Infra rouge du composé N, N'-dipropanoyl éthylène diamine



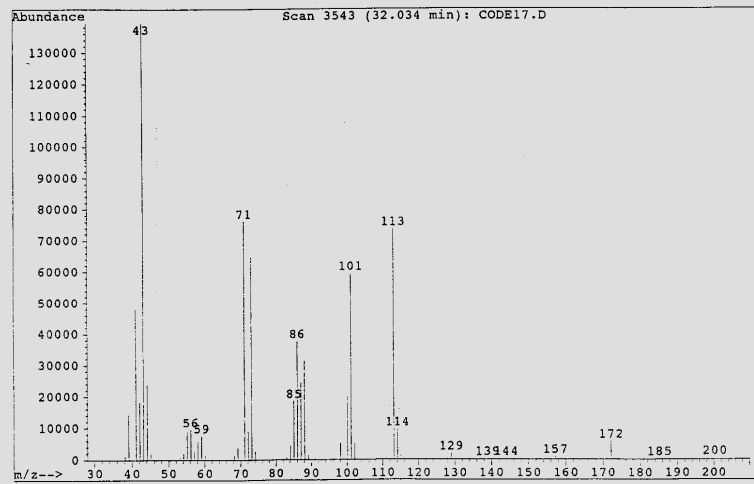
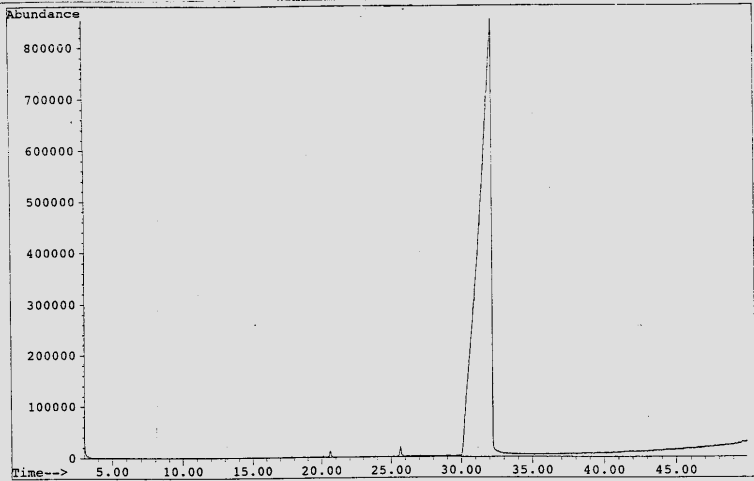
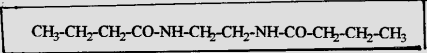
Spectre de masse du composé N, N'-dipropionyl éthylène diamine



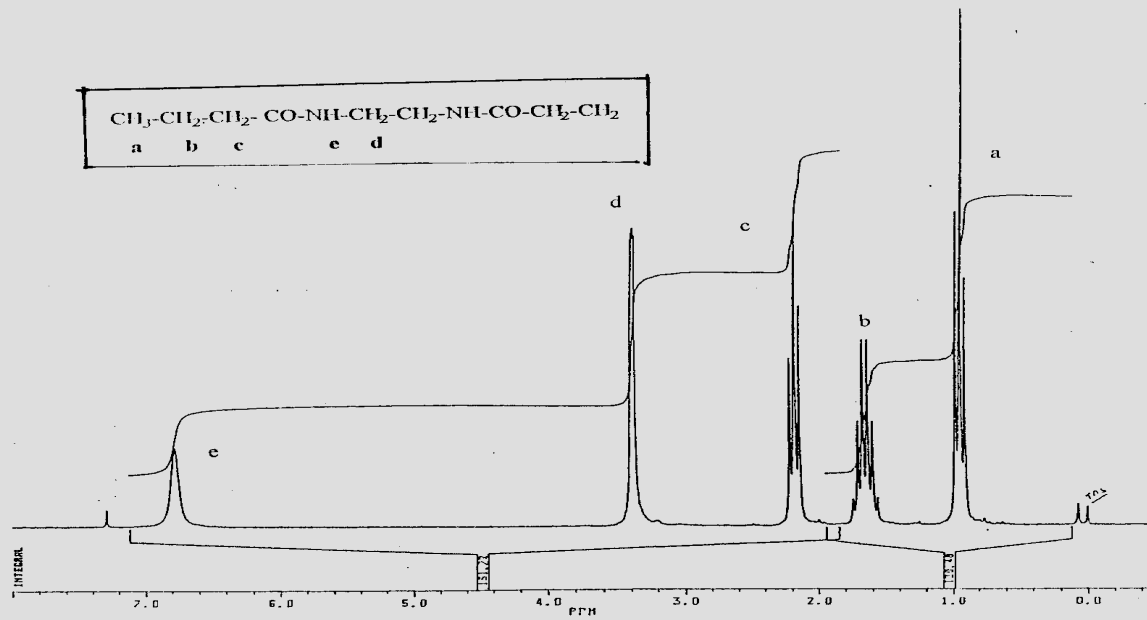
Spectre RMN du proton du N, N'-dipropionyl éthyène diamine



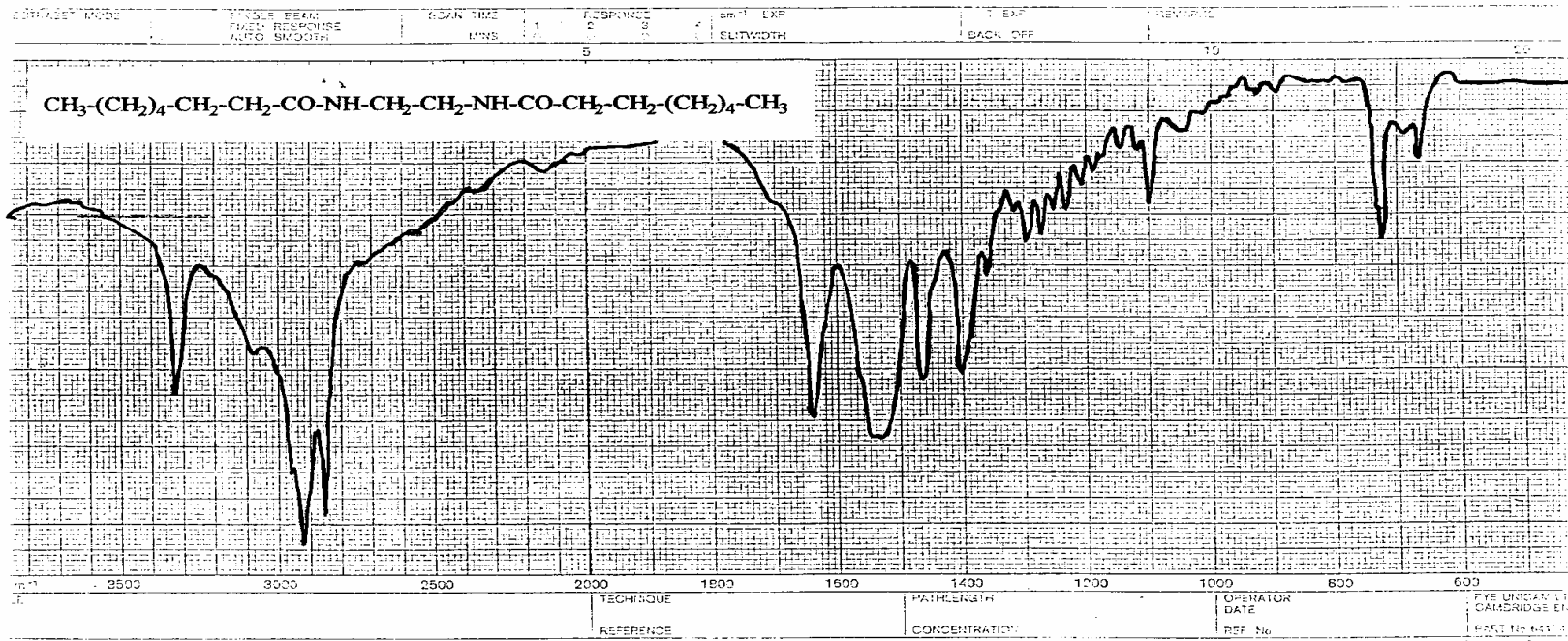
Spectre Infra rouge du composé N, N'-dibutanoyl éthylène diamine



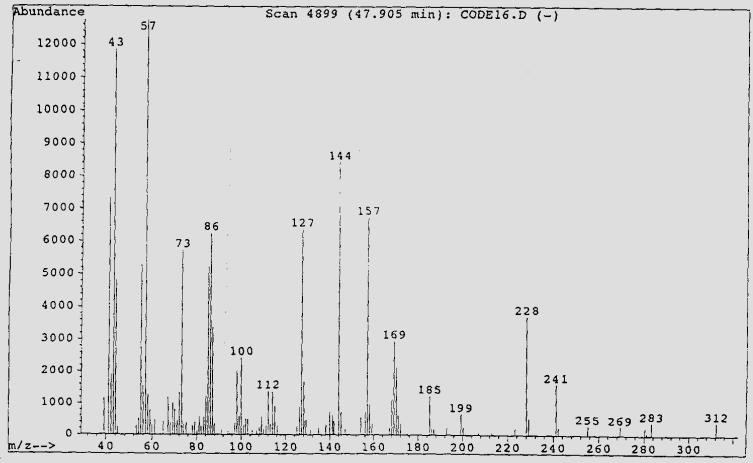
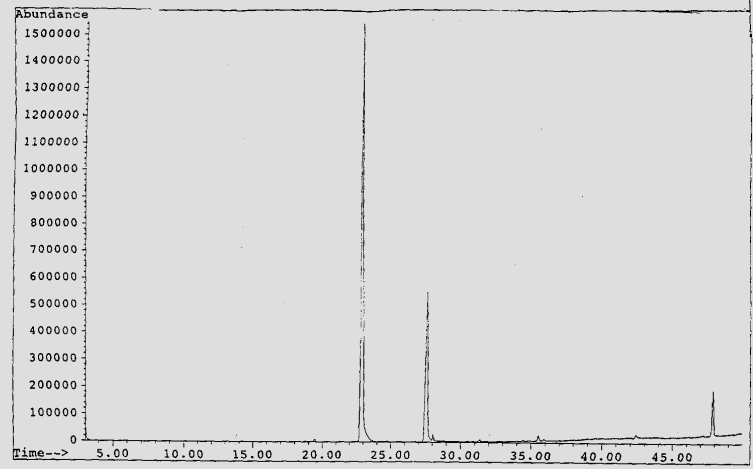
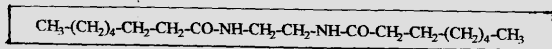
Spectre de masse du composé N, N'-dibutanoyl éthylène diamine



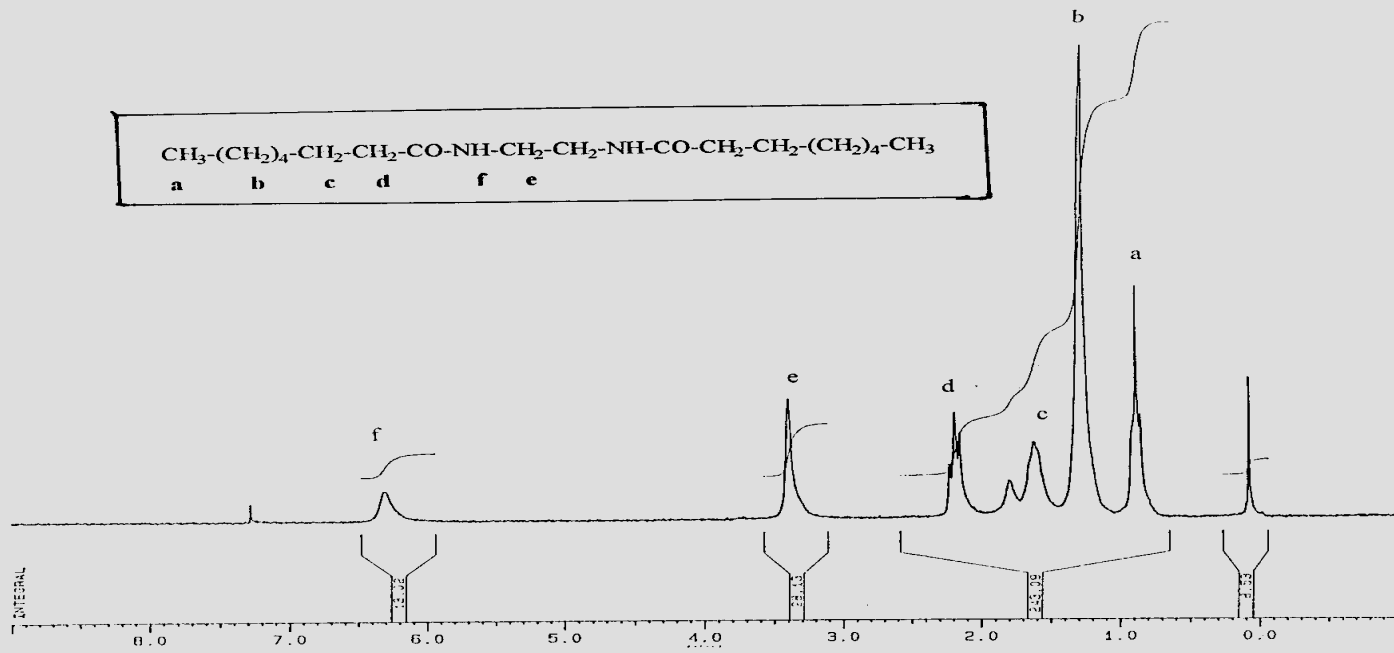
Spectre RMN du proton du N, N'-dibutanoyl éthylène diamine



Spectre Infra rouge du composé N, N'-dioctanoyl éthylène diamine



Spectre de masse du composé N, N'-dioctanoyl éthylène diamine



Spectre RMN du proton du N₂ N'-dioctanoyl éthylène diamine

II- Etude de la réaction de l'éthylène diamine sur les acides carboxyliques gras

Mode opératoire

Dans un ballon, 20,11 ml (0,3 moles) d'éthylène diamine sont chauffés sous agitation dans 60 ml d'o-xylène. 10g (0,05 moles) d'acides gras sont ajoutés par petites quantités au mélange réactionnel. Le montage de la réaction est équipé d'un Dean Stark qui sert à récupérer l'eau formée au cours de la réaction. La réaction a été suivie par chromatographie sur couche mince. Nous avons utilisé comme :

-Phase fixe: des plaques en gel en silice

- Phase mobile: Hexane/dioxane dans les proportions suivantes (16/4).

-La révélation a été faite avec les vapeurs d'iode. Cette analyse a révélé la présence de deux produits. Les valeurs des Rf des composés obtenus sont regroupées dans le tableau suivant.

Composés <u>2</u>	Rf
2-nonyl-imidazoline (2a)	0,22
2-undécyl-imidazoline (2b)	0,24
2-pentadécyl-imidazoline (2c)	0,26
2-hptadécyl-imidazoline (2d)	0,30

Nous avons jugé bon de donner les valeurs des Rf des diamides correspondants : Rf (du diamide correspondant à 2a) = 0,19 ; Rf (du diamide correspondant à 2b) = 0,20 ; Rf (du diamide correspondant à 2c) = 0,22 ; Rf (du diamide correspondant à 2d) = 0,27. Après quinze heures de réaction, le solvant et l'excès de diamine sont éliminés par évaporation. Le résidu obtenu est traité par le n-butanol dans lequel le diamide est insoluble. Après filtration est évaporation du solvant, le produit a été recristallisé dans l'éthanol

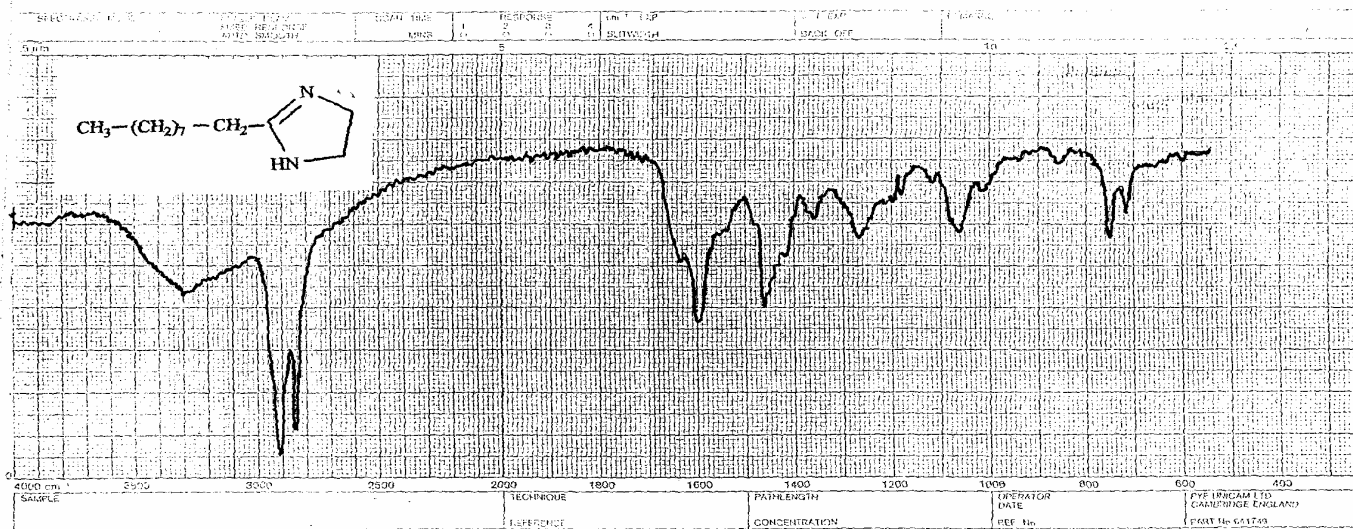
Pour tous les acides carboxyliques gras, nous avons utilisé le même mode opératoire.

Pour les rendements et les caractéristiques de ces composés voir chapitre III

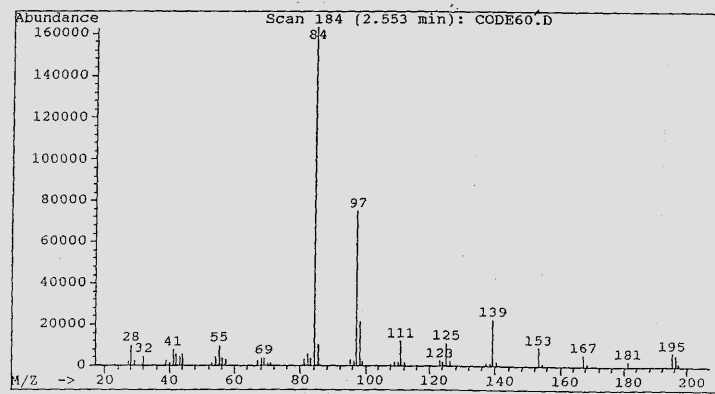
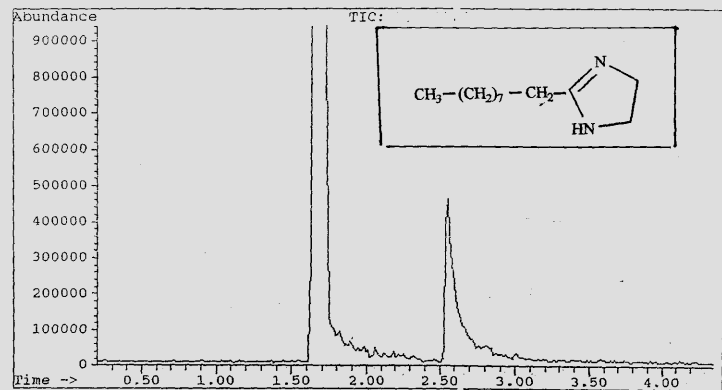
Dans les pages qui suivent, figurent les spectres I R, R M N du proton et spectroscopie de masse de masse couplée à la chromatographie gaz pour chacun des composés suivants :

- Le 2-nonyl-imidazoline.
- Le 2-undécyl-imidazoline.
- Le 2-pentadécyl-imidazoline.
- Le 2-héptadécyl-imidazoline.

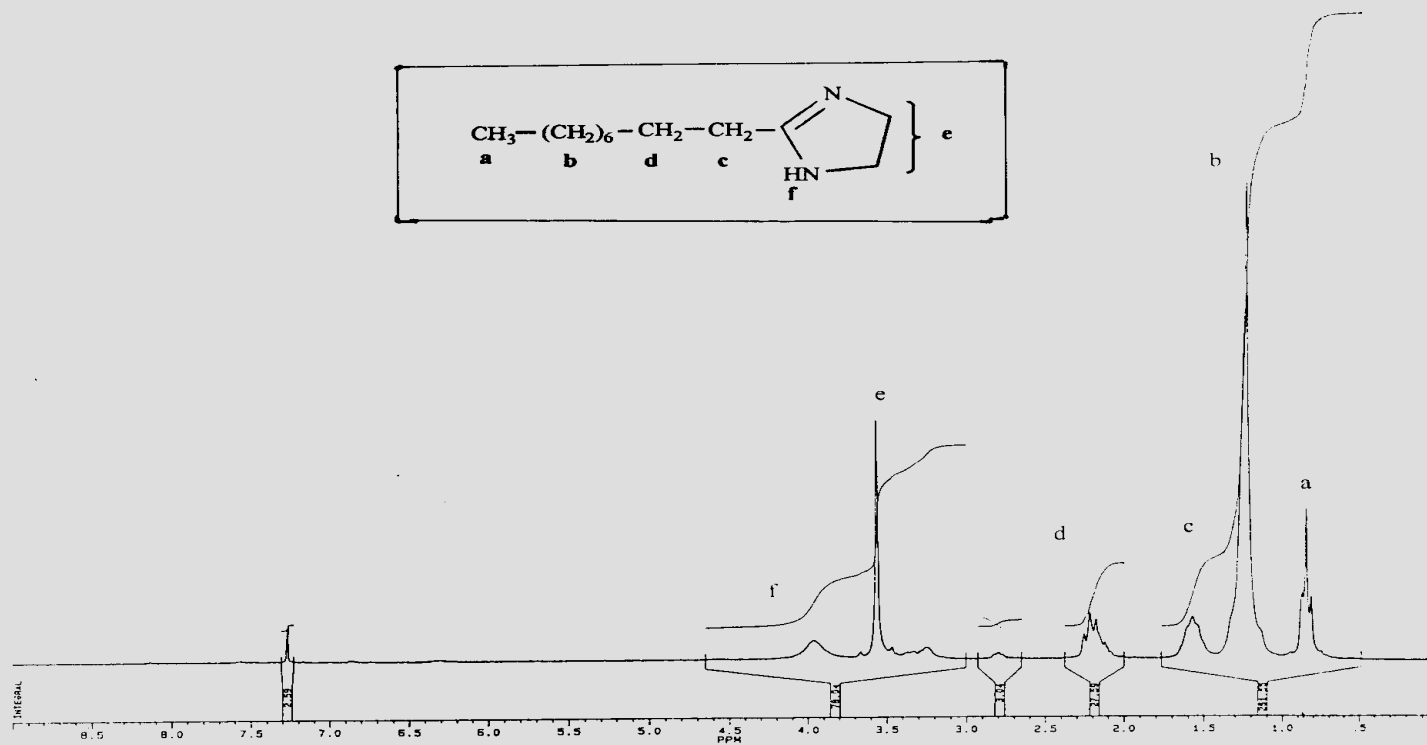
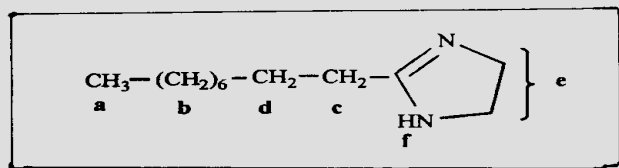
Les différents spectres ont été décrits dans la partie théorique (chapitre III).



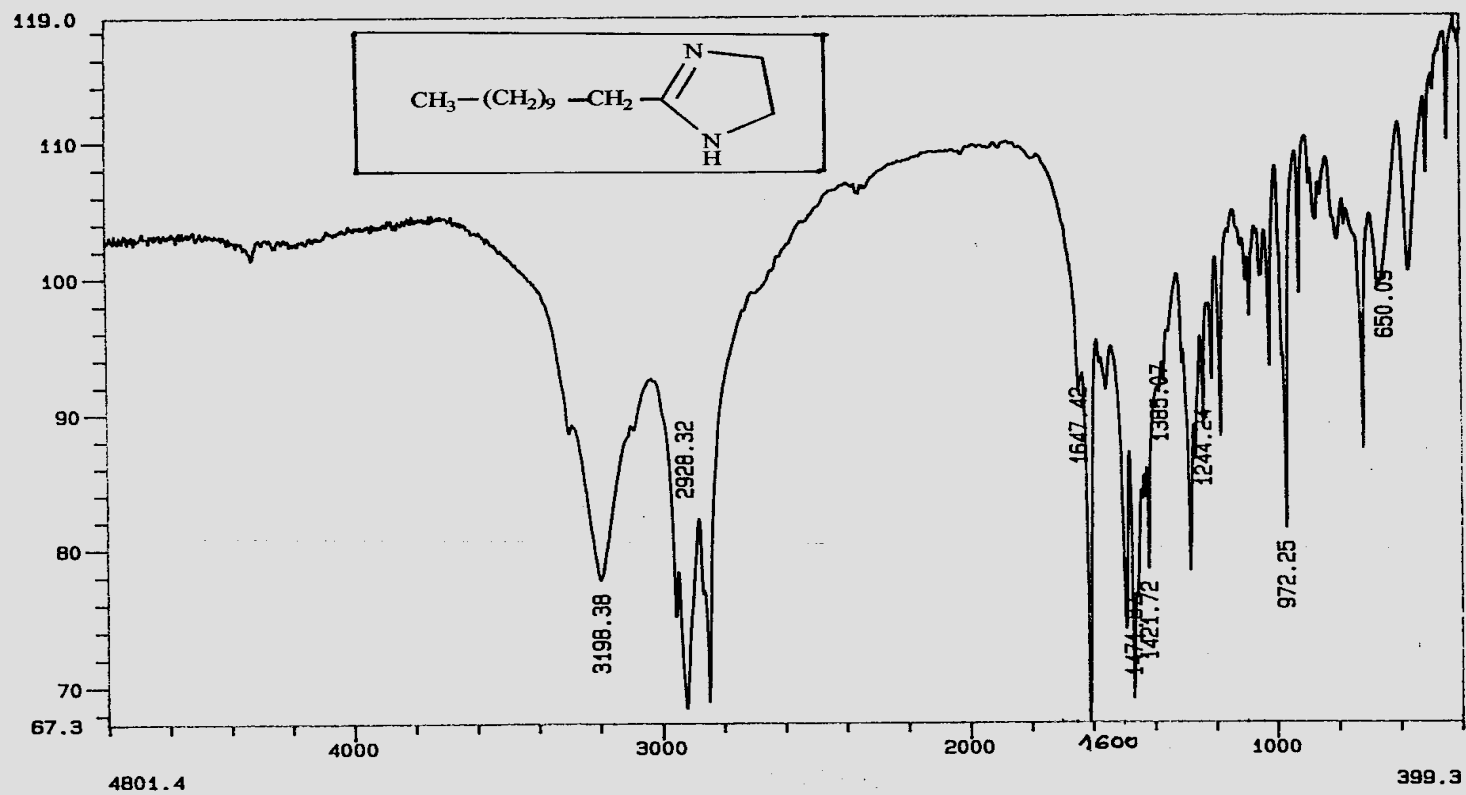
Spectre Infra rouge du 2-Nonyl -imidazole



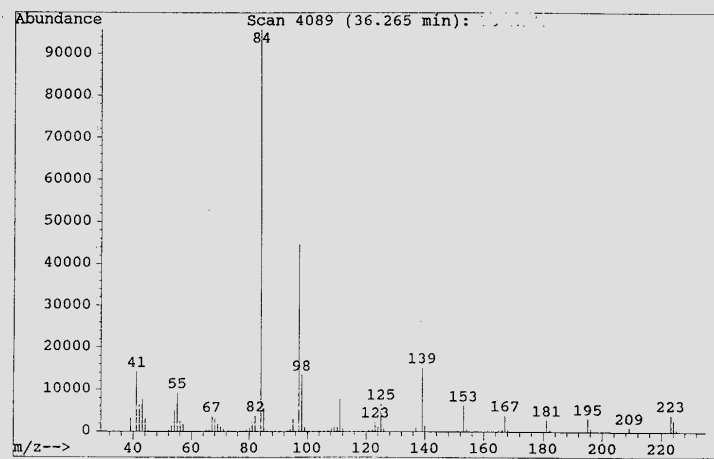
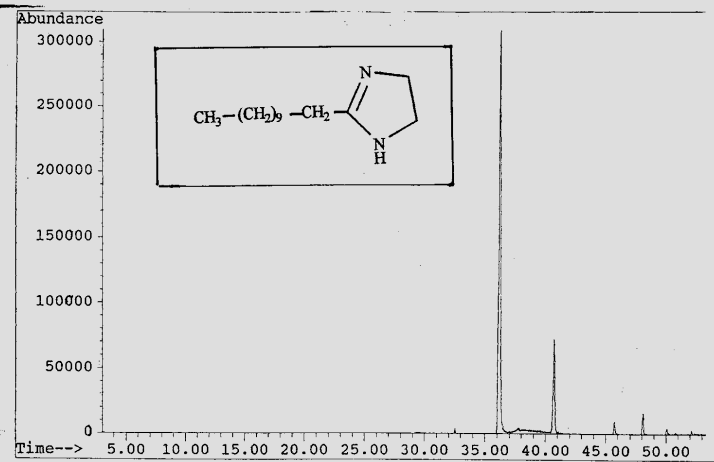
Spectre de masse du 2-Nonyl-imidazoline



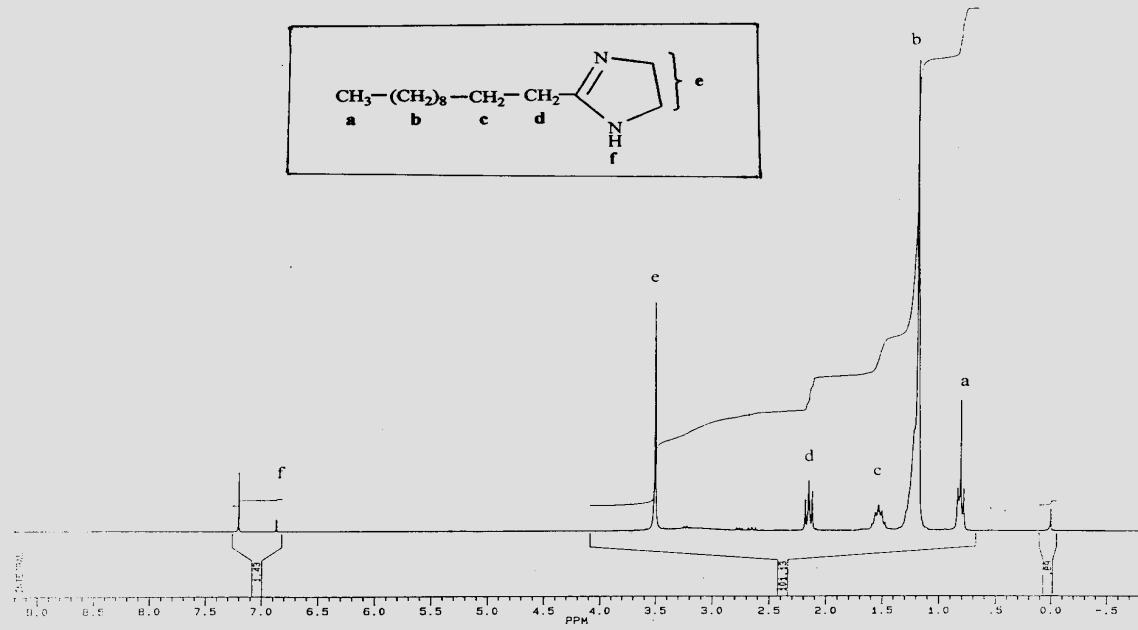
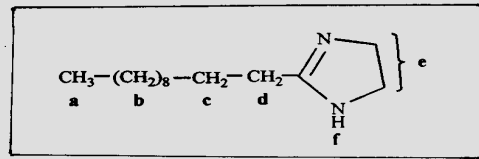
Spectre RMN du proton du 2- Nonyl -imidazoline



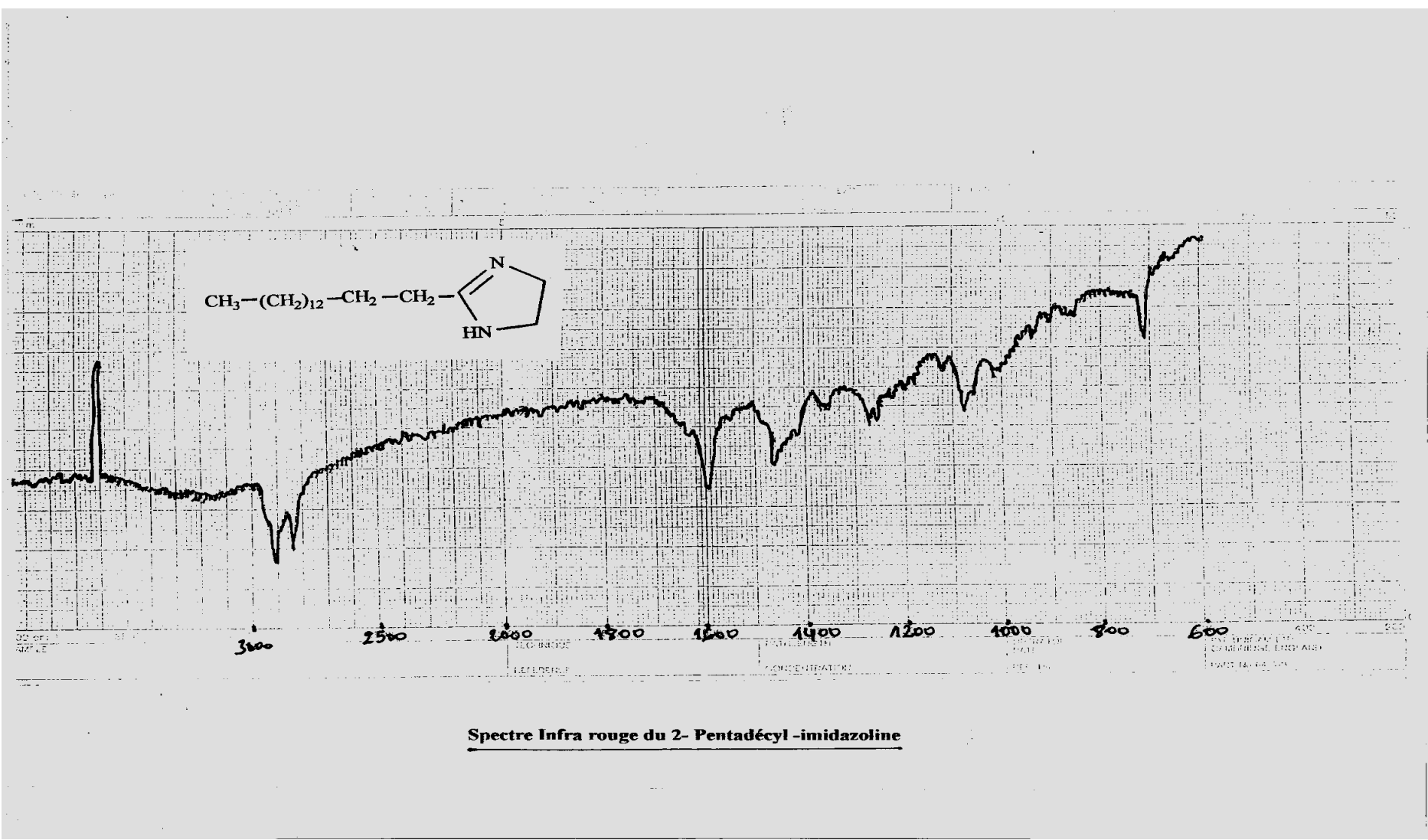
Spectre Infra rouge du 2- Undécyl -imidazoline

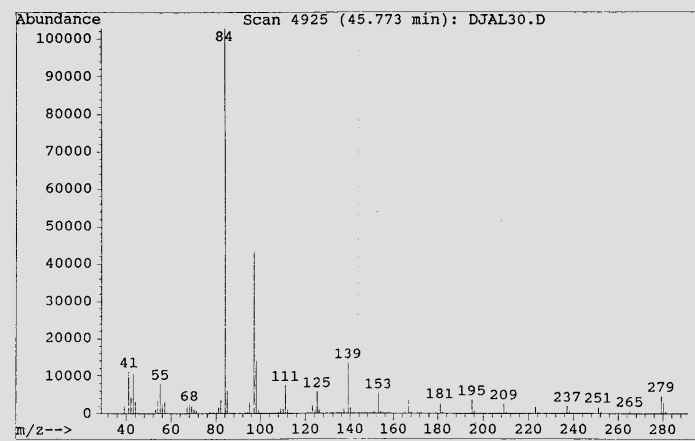
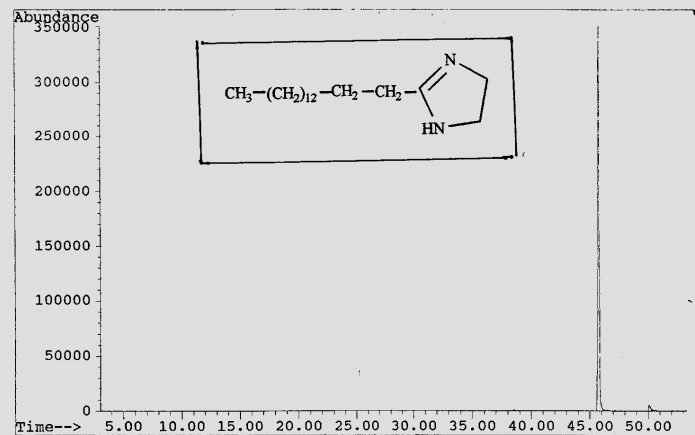


Spectre de masse du 2- Undécyl -imidazoline

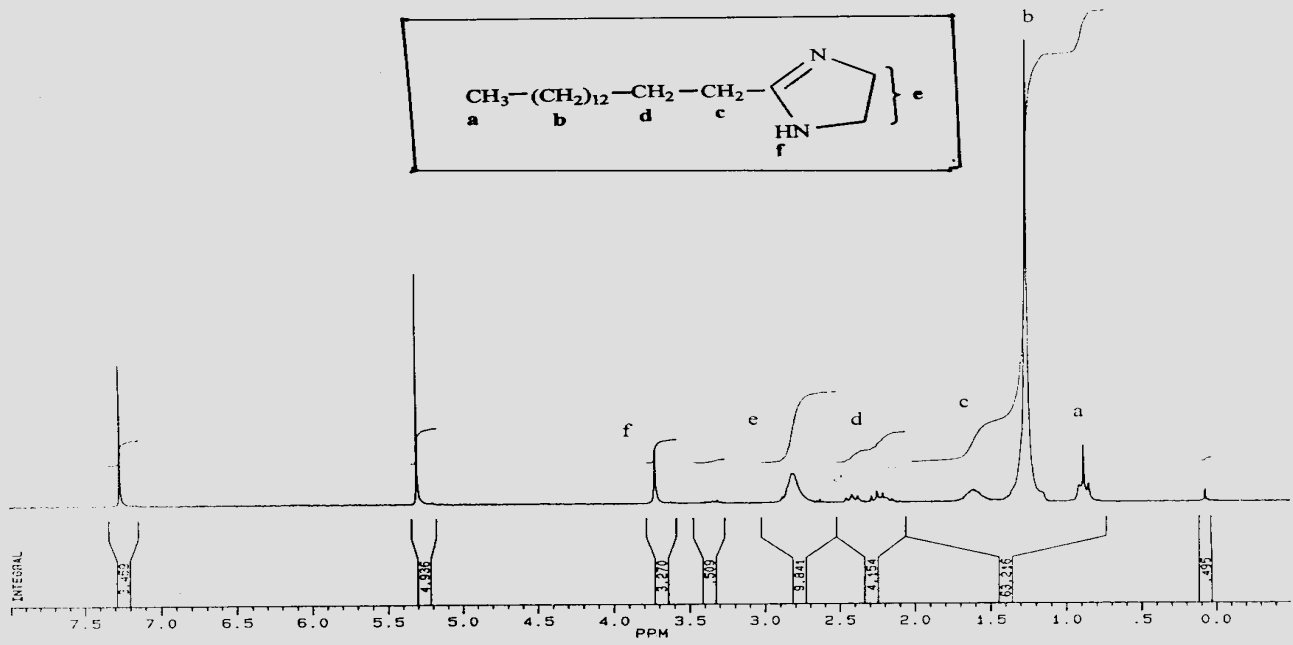
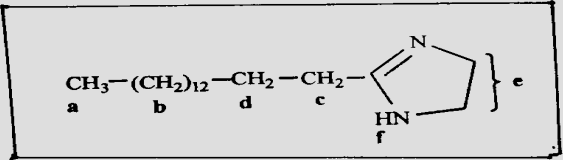


Spectre RMN du proton du 2- Undécyl -imidazoline

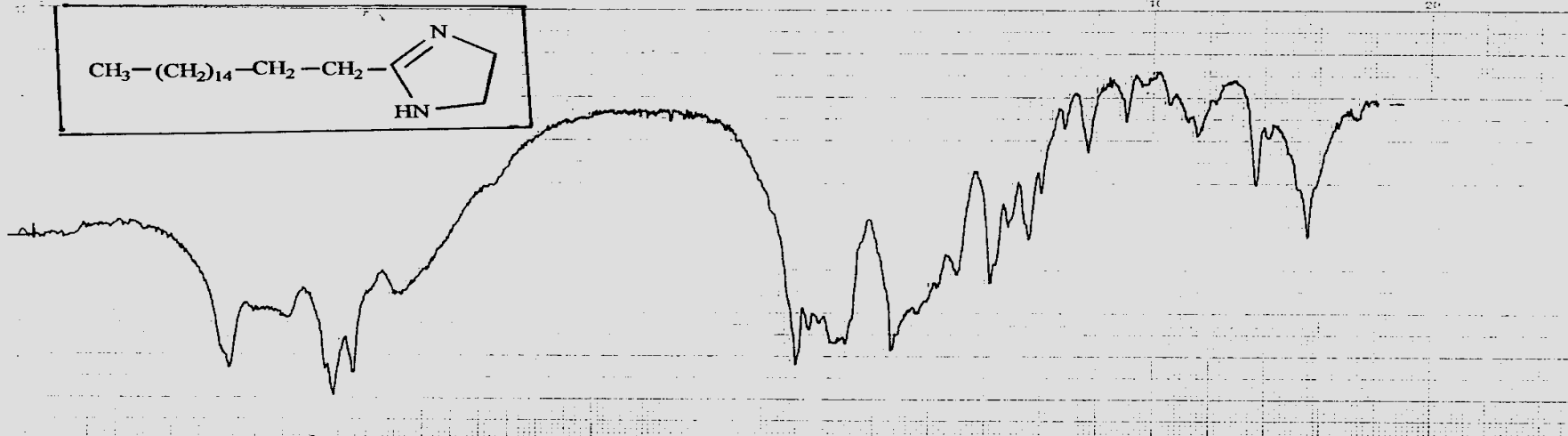
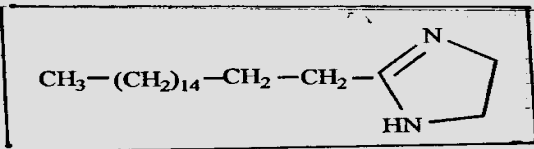




Spectre de masse du 2-Pentadécyl-imidazole

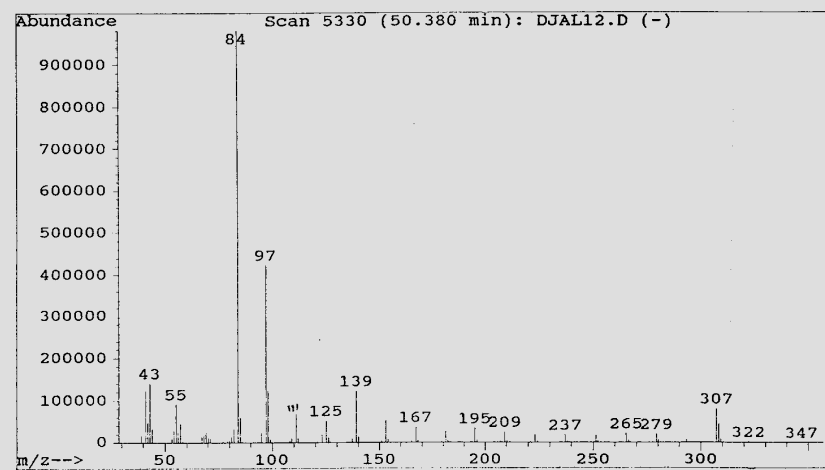
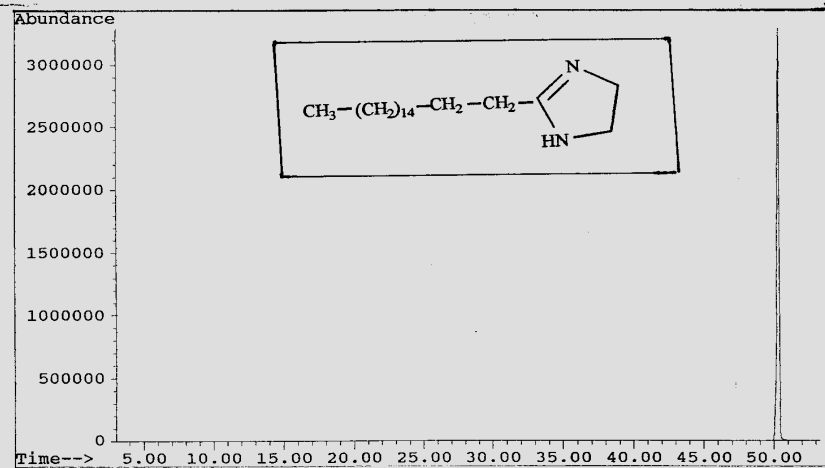


Spectre RMN du proton du 2- Pentadécyl -imidazoline

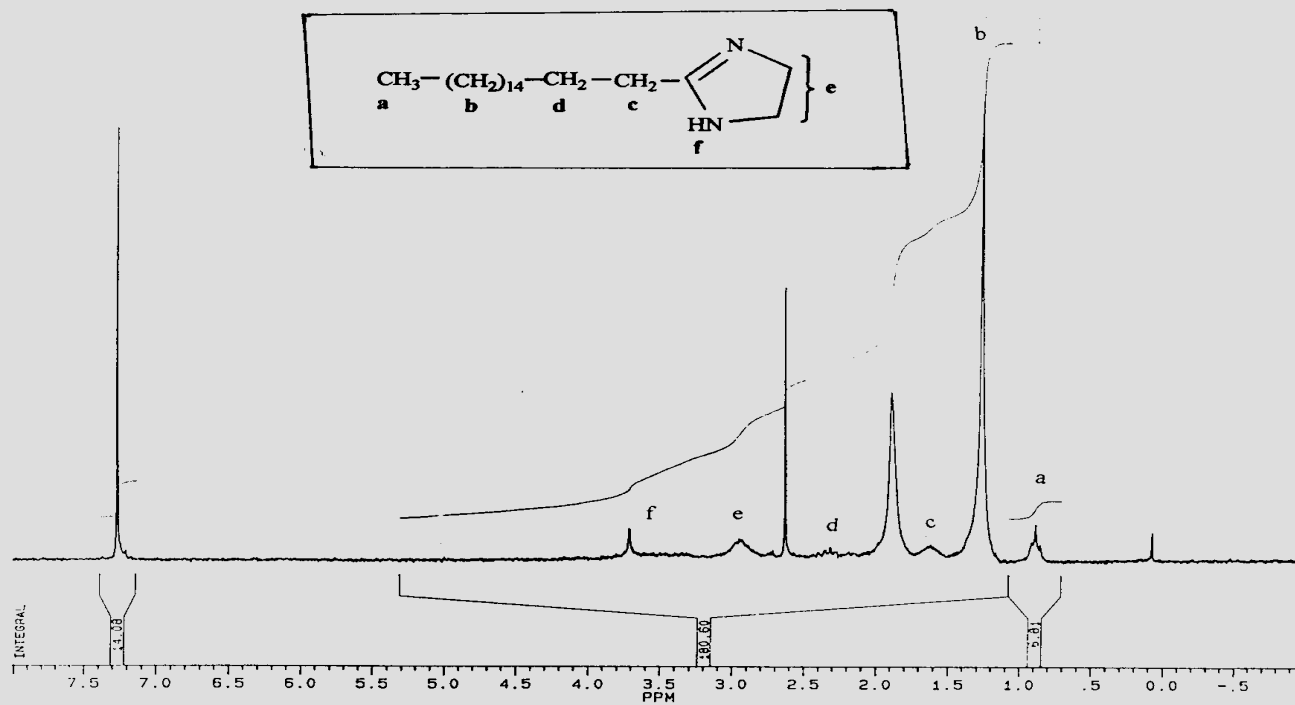


2100	1800	1500	1200	1000	800	600	400
TECHNIQUE	PATHLENGTH	OPERATOR	PYE UNICAM LTD.				
REFERENCE	CONCENTRATION	DATE	CAMBRIDGE ENGLAND				
		REF. No.	PART No. 6-1174D				

Spectre Infra rouge du 2- Heptadécyl -imidazoline



Spectre de masse du 2-Heptadécyl-imidazoline



Spectre RMN du proton du 2- Heptadécyl -imidazoline

ANNEXE

REFERENCES DES APPAREILS

I-INFRA ROUGE

Spectromètre Infra Rouge modèle 457 Perkin Elmer.

II-RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU PROTON ^1H 80 Mhz

Spectromètre Varian Gemini 200 à 300 Mhz

III-CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE COUPLEE A LA SPECTROPHOTOMETRIE DE MASSE (CG-SM) :

Appareil HP 5971 (MSD).

- potentiel d'ionisation 70 Ev
- colonne capillaire (HP5)
- température de la source
- isotherme 100°C (8min).
- programmation 2°C/ min jusqu'à 150°C.
3.5°C/ min jusqu'à 295°C.