

*République Algérienne Démocratique et Populaire*

*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*

**Université M'hamed Bougara de Boumerdes**

**Faculté des Hydrocarbures et de la chimie**

Département : **Génie des procédés Chimiques et pharmaceutique**

Laboratoire : **Synthèse Pétrochimie**

Mémoire présenté pour l'obtention du diplôme de  
**Magister en Pétrochimie**

Par  
**M<sup>elle</sup> Amal BENHATHAT**

Thème

---

**Synthèse des Tensioactifs de la classe  
des Imidazolines**

---

Soutenu publiquement devant le jury composé de :

Mr. M.N.MOULAY	Professeur CU de Médéa	President
Mr. M.HAMADI	Professeur de l'Université de Boumerdes	Examineur
Mr. O.KADDOUR	MC de l'Université de Boumerdes	Examineur
Mr. B.HAMADA	Professeur de l'Université de Boumerdes	Rapporteur

**Boumerdes - 2006-**

## *Remerciement*

Dans mon imaginaire, l'écriture de cette page était loin de représenter autant de chose: la joie immense d'avoir mené ce projet à bien mais aussi la tristesse qui se cache toujours derrière le mot Fin. Rien n'aurait été possible seule. Par cette simple phrase, cette page prend ici tout son sens et la peur d'oublier quelqu'un qui aurait pu, ne serait ce que par un mot, changer le cours des choses, devient réelle. A tout ceux là, MERCI.

Je tiens à exprimer, en premier lieu, tous mes plus vifs remerciements au Professeur. **B. Hamada**, Directeur de laboratoire de recherche en Synthèse Pétrochimique à la Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie, Université de Boumerdes ; pour avoir accepté de diriger ce mémoire, pour toutes les heures qu'il m'a consacré pour bien mener ce travail mais aussi et surtout pour ses qualités humaines et scientifiques toujours en toute modestie, sa passion du métier qu'il sait rendre contagieuse et la confiance qu'il a bien voulu m'accorder tout au long de cette recherche.

Je tiens à remercier vivement mon fiancé M<sup>r</sup>. M. Garmat, pour avoir su me supporter dans les moments de doute comme dans les moments d'allégresse, pour son enthousiasme permanent et ses implications humaines.

J'exprime toute ma gratitude à M<sup>r</sup> MOULAY, Professeur du CU de Médéa, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury en gardant, dans la bonne humeur, le souci constant du protocole.

C'est avec plaisir que je salue et remercie M<sup>r</sup> O. KADDOUR, MC de l'Université de Boumerdes ; pour m'avoir fait l'honneur de rapporter ce travail ainsi que pour ses remarques constructives.

Mon plaisir n'est pas moins grand à remercier M<sup>r</sup> Hamadi, Professeur de la Faculté des Sciences, Université de Boumerdes ; pour m'avoir fait l'honneur de rapporter ce travail.

Je tiens à remercier plus particulièrement

- M<sup>r</sup> A. Amrani, Ingénieur de Laboratoire de Synthèse Pétrochimique, d'avoir mis à ma disposition les moyens expérimentaux nécessaires à son bon déroulement.
- M<sup>r</sup> M. Hachemi, pour les coups de main à combien précieux qu'il m'a apporté, je le remercie profondément.
- M<sup>me</sup>. L. Bournissa, Secrétaire de direction au Laboratoire de Synthèse Pétrochimique, pour, son soutien, sa disponibilité, sa compétence et sa bonne humeur, qu'elle reçoit ici toute mon amitié.
- M<sup>r</sup> SACI, Professeur à l'Université de Tiaret, pour m'avoir accueillie au sein du Laboratoire de Chimie, pour certains essais d'applications.
- Les résultats de la partie expérimentale de ce mémoire n'aurait sans doute pas été les mêmes sans la participation du Dr. CHIKHAOUI, pour avoir mis à ma disposition ses appareils très précieux ; je le remercie énormément.
- M<sup>me</sup> C. Benamara, F. Tibaoui, C.R.D Sonatrach, pour les analyses spectrale IR, avec toutes mes amitiés. M<sup>r</sup> A. Gana, Chef de service corrosion, C.R.D Sonatrach, pour certains teste d'application.
- M<sup>r</sup> Madjide, Université des Sciences de Technologie Houari Boumediene, pour son aide et sa gentillesse.
- M<sup>elle</sup>. F. Louafi, Département de Chimie, Université de Constantine, pour les analyses spectral RMN.
- M<sup>r</sup>F.Larachi, Université du Canada, pour les articles intéressant qu'il m'a envoyer.
- M<sup>r</sup>.A.Khadraoui, Responsables des appareils et produits de laboratoires, pour sa disponibilité constante.
- M<sup>r</sup> Ighilamer Kassi, Responsable à la Bibliothèque des Hydrocarbures et de la chimie, pour sa disponibilité, sa patience et surtout sa gentillesse.
- M<sup>me</sup> GOUGAM, professeur à la faculté des sciences, pour son aide et de m'avoir permis d'utilisé son laboratoire.
- Tous ceux qui travail au laboratoire de chimie à la faculté des science de l'ingénieur, pour leur gentillesse et disponibilité.

Parce que cette synthèse est aussi une grande aventure humaines, je tiens à remercier les nombreuses personnes que j'ai côtoyées, qui ont bien voulu m'intégrer et avec qui j'ai passé ces dernières et agréables années, qu'il

soient : magistère, ingénieur, DEUA, doctorant, enseignant et administratif.

Enfin, les mots les plus forts étant les plus simples, j'adresse ici toute mon affection à ma mère, mon père, ma grand-mère (que dieu la soulage de ses souffrances), mon frère, mes sœurs, mes beaux frères, mes neveux et mon adorable petite nièce Sabine. Malgré mon éloignement depuis de trop nombreuses années, leur confiance, leur tendresse, leur amour n'ont cessé de me porter et de me guider, est ce le meilleur endroit pour vous dire ce genre de chose, je n'en connais, en tout cas, pas de mauvais. Je vous aime.

## *Synthèse des tensioactifs de la classe des imidazolines sous ultrasons*

### Résumé

L'imidazoline et ses dérivées sont utilisés dans plusieurs domaines, plusieurs de ces composés ont été reconnus biologiquement chimiquement actifs. Notre travail s'inscrit dans le cadre de la valorisation d'un plus grand nombre de ces composés hétérocycliques et de leur synthèse par différentes méthodes afin d'améliorer leur rendement, ainsi que leur purification, en diminuant le temps des réaction ; ces méthodes s'inscrivent dans la synthèse sous chauffage conventionnelle et celle sous ultrasons.

Dans ce cadre nous avons entrepris une étude sur la synthèse du 2octadécyle 2imidazoline et du 2dodécyle 2imidazoline ; les produits de synthèse qui sont caractérisé par IR et  $H^1$  RMN ont fait l'objet d'une étude d'inhibition de corrosion.

**Mots clés :** Tensioactifs, Imidazoline, Hétérocycle azoté, Ultrason, Inhibiteur de corrosion.

### ملخص

يستعمل الايميدازولين و مشتقاته في عدة مجالات و العديد من هذه المركبات يعرف كمواد حيوية بيولوجيا و كيميائيا .

هذا العمل يندرج في اطار تثمين العديد من هذه المركبات رباعية الدورة و استخلاصها بعدة طرق من اجل تحسين مرد وديتها و كذا نقاوتها مع تقليص مدة التفاعلات .

هذه الطرق تتمثل في الاستخلاص بالتسخين التقليدي و الاستخلاص باستخدام الأشعة ما فوق الصوتية .

في هذا الإطار تم استخلاص ٢ اكتاديسيل ٢ ايميدازولين و ٢ دوديسيل ٢ ايميدازولين . هذه المركبات المستخلصة و التي تم التعرف عليها بمختلف طرق التحليل الكيميائي و الكروماتوغرافي . كانت موضوع دراسة تثبيط التآكل .

كلمات مفتاحية مُنشطات السطح ، إيميدازولين، حلقة غير متجانسة نيتروجينية، مافوق الصوت، مثبط التآكل .

## **Abstract**

The imidazoline and its by-products are used in several domains; some of these compounds were biologically and chemically recognized active. Our work joins within the framework of the valuation of a bigger number of these heterocyclic compounds and their synthesis by various methods to improve their return, as well as their purification, by decreasing the time of the reactions; these methods join the synthesis under conventional heating and that under ultrasounds.

So we began a study on the synthesis of the 2octadecyle 2imidazoline and the 2dodecyle 2imidazoline; the synthetic products which are characterized by IR and RMN, there are the object of a study of inhibition of corrosion.

**Keywords:** Surfactants, Imidazoline, Nitrogenous Heterocycls, Ultrasound, Inhibitor of corrosion.



3. Mécanisme de la réaction .....	43
3.1. Mécanisme de la réaction proposé.....	43
3.2. Réaction de substitution biomoléculaire nucléophile.....	45
4. Application des 2-imidazolines.....	46
4.1. Les diamines vicinales.....	46
4.2. L'ouverture du cycle par hydrolyse.....	47
4.3. Les imidazoles.....	50
4.4. Les acides organiques .....	52
4.4.1. Commentaires sur l'identité chimique .....	53
4.4.2. Composants principaux d'acide gras .....	53
5. Fonctionnalisation de l'imidazoline .....	55
5.1. Additifs pour lubrifiant et carburant .....	55
5.2. Comme inhibiteur de corrosion des systèmes de production de pétrole .....	55
5.2.1. Synthèse du 1-éthyl-2-imidazoline.....	58
5.2.2. Synthèse du 1-benzyl-2-imidazoline.....	58
5.2.3. Synthèse du (1-Alkyl-2-imidazoline) chloro (cycloocta-1,5-diene) rhodium (I).....	58
5.2.4. Synthèse du Trans-(1-Alkyl-2-imidazoline) dichloro (triéthylephosphine) platinum(II).....	58
5.2.5. Réactions de Cyclopropanation .....	59
5.3. Investigations spectrométriques de l'ionisation des inhibiteurs de corrosion d'imidazoline en pétroles bruts .....	59
5.4. Imidazolines en tant que remplacements de lien d'amide .....	60

## CHAPITRE IV

## Les Ultrasons

1. Généralité .....	61
1. a. Les ultrasons dans l'industrie .....	61
1. b. Les ultrasons a la maison .....	61
2. Introduction.....	61
3. Technologie.....	62
4. Les mécanismes induits par les ultrasons.....	63
4.1. Ultrasons de faible puissance.....	63
4.2. Ultrasons de forte puissance.....	63
4.2. a- Milieu solide.....	64
4.2. b- Milieu liquide .....	64
4.2. c- Milieu gazeux.....	64
5. Ultrasons et Fluide.....	65
5.1. Cavitation.....	65
5.2. La cavitation acoustique.....	65
5.3. Sonoluminescence.....	67
5.4. Les applications potentielles.....	68
6. Sonochimie.....	69
6.1. Généralité.....	71
6.2. Introduction.....	71
6.3. Cavitation ultrasonore .....	71
6.4. Applications de la sonochimie .....	73
6.4.1. Réactions sonophysiques.....	73
6.4.2. Réactions sonochimiques.....	73
6.5. Quelques réactions sonochimiques .....	73
7. La génération d'aérosols.....	75

## PARTIE EXPERIMENTALE

### CHAPITRE V

1 Synthèse de l'imidazolines et dérivées.....	77
1.1. Appareil et réactifs .....	78
1.2. Synthèse de 2.imidazoline.....	78
2. Synthèse du 2 octadécyle 2 imidazoline sous chauffage conventionnel.....	79
2.1. Mode opératoire.....	79
1. a. Synthèse de l'ester méthylique de l'acide stéarique.....	79
1. b. Synthèse de l'imidazoline substitué.....	80
2.3. Résultats et discussion.....	80
2.3. Réaction de synthèse .....	82
3. Synthèse du 2 Doadécyle 2 imidazoline sous chauffage conventionnel.....	83
3.1. Mode opératoire.....	84
3.2. Résultats et discussion.....	84
3.3. Réaction de synthèse .....	85
3.4. Schéma de l'installation.....	85
4. Synthèse des imidazolines sous ultrasons.....	86
4.1. Objectifs.....	86
4.2. Dispositifs expérimentaux.....	86
5. Synthèse du 2 octadécyle 2 imidazoline sous ultrasons.....	87
5.1. Mode opératoire.....	87
5.2. Séparation et purification .....	88
5.3. Interprétation des résultats.....	88
6. Synthèse du 2 Doadécyle 2 imidazoline sous ultrasons.....	89
6.1. Mode opératoire.....	89
6.2. Séparation et purification.....	89
6.3. Etude comparative.....	90
Conclusion.....	91
7. Un nouvel itinéraire synthétique de l'Imidazoline.....	92
Introduction.....	92
7.1. Partie expérimentale.....	93
1* synthèse du: 2-phenyl-4,5-dihydro-imidazole.....	93
2* synthèse du 2,2 – phénylène – bis (4,5- dihydroimidazole).....	94
7.2. Interprétation des résultats.....	94
8. Études théoriques et expérimentales de l'efficacité des structures et d'inhibition des dérivés d'imidazoline.....	99
Introduction.....	99
8.2. Résultats de calcul.....	101
8.2.1. Propriété des structures moléculaire.....	101
8.2.2. Énergie d'adsorption chimique.....	101
8.2.3. Conception d'aide.....	102
8.3. partie expérimentale.....	102
8.3.2. Méthode de perte de poids.....	103
Mode opératoire.....	103
8.3.3. Méthode de la courbe de polarisation .....	104

8.4. Discussion.....	105
8.4.1. Système de conjugaison .....	105
8.4.2. Résultats expérimentaux .....	106
Conclusions.....	107

## **CONCLUSION GENERALE**

## **INDEX DES TABLEAUX ET DES FIGURES**

## **SOURCES BIBLIOGRAPHIQUES**

## **ANNEXES**

# Partie Théorique

*Partie Théorique*

---

---

## **INTRODUCTION**

Les propriétés des tensioactifs sont influencées par plusieurs facteurs, d'une part la nature des molécules, d'autre part la formulation globale dans laquelle se trouve le tensioactif, et enfin la température.

On a réalisé cette étude afin d'essayer de relier les propriétés physiques à la constitution chimique des composés tensioactifs. La longueur de la chaîne lipophile et la nature du groupement hydrophile sont des facteurs très importants. La symétrie de la molécule dépendant de la longueur de la queue hydrophobe et pouvant être modifiée par ramification, a également une influence.

En raison de leur structure, les tensioactifs de la classe des imidazolines permettent la valorisation de diverses matières premières. Les alkyles imidazolines occupent une place importante dans le domaine des tensioactifs.

La plus part des opérations de l'industrie pétrolière, du forage au raffinage nécessite l'utilisation d'agents de surface de toute nature et parmi eux l'imidazoline et ses dérivés qui sont utilisés dans plusieurs domaine d'application: comme inhibiteur de corrosion (avec des chaînes de C<sub>12</sub> à C<sub>18</sub>), Martin et Valone en 1985 ont examiné la composition chimique des inhibiteurs de corrosion commerciaux de type imidazoline, leur étude a montré que le cycle imidazoline est hydrolysé en amide ; dans la détergence, le domaine cosmétique comme shampoing en raison de leur basse irradiation primaire ; dispersant , additifs pour huiles lubrifiantes, fluide de forage, ... Les imidazolines sont très fréquemment utilisées dans les systèmes huile-eau.

Les imidazolines constituent un groupe important de corps tensioactif qui a été très étudié, ce sont des hétérocycles azotés obtenus à partir de synthèses diverses, cela ce fait selon leur

application et leur nature c'est-à-dire selon le groupement hydrophile inclus dans l'hétérocycle ; généralement soit cationique ou amphotère.

La synthèse des alkyles imidazoline se réalise à des températures très élevées à des conditions sévères qui engendrent la formation de produits secondaires qui sont souvent difficile à éliminer. Afin d'y remédier nous avons pensé à remplacer le mode de chauffage classique par celui de l'irradiation par ultrason c'est une méthode de synthèse respectueuse de l'environnement et très perspicace. Dans notre partie expérimentale nous avons synthétisé le octadécylimidazoline à partir de l'ester méthylique de l'acide stéarique et l'éthylènediamine, une autre dérivée le dodécylimidazoline à partir du N-dodécyl-N-éthylènediamine et l'acide acétique ainsi que le chlorodicyano-vinyle benzène qui réagit avec de l'éthylènediamine pour donner 2-phenyl-2-imidazoline. Les deux réactions premières ont été réalisées sous chauffage classique et sous ultrason d'où on a pu obtenir pratiquement de meilleurs résultats: un gain de temps de quelques heures à quelques minutes, un meilleur rendements (85 :90) % avec une diminution considérable en produits auxiliaires.

Ce travail s'inscrit dans le domaine de synthèse du type imidazoline qui se réalise en trois étapes : synthèse des dérivées d'imidazoline sous chauffage classique, synthèse de ces dernières sous ultrason et la caractérisation des produits obtenus; suivis par une étude comparative des deux méthodes de synthèse pour finir avec une application du produit synthétisé autant qu'inhibiteur de corrosion.

CHAPITRE I  
LES TENSIOACTIFS

## 1. INTRODUCTION

Les tensioactifs ou agents de surface sont des molécules d'origine naturelle ou synthétique possédant d'une part une chaîne à caractère lipophile (ou queue hydrophobe) et d'autre part un groupement à caractère hydrophile (aussi appelé tête polaire) Ces composés sont dits amphiphiles.

Il existe quatre grandes classes de tensioactifs : les anioniques, les non ioniques, les cationiques et les amphotères. Quel que soit le groupement hydrophile de la molécule, la queue hydrophobe est constituée par une chaîne alkyle dite chaîne grasse. Si la tête polaire liée de façon covalente à la queue hydrophobe du tensioactif porte une charge négative (-COO-, -SO<sub>3</sub>-, -SO<sub>4</sub>-, etc.), le tensioactif est dit anionique. Les savons, les alkyl benzènes sulfonates, les sulfates d'alcool gras, sont anioniques. Si la tête polaire porte une charge positive, l'agent de surface est cationique. Les sels d'ammonium quaternaire constituent un exemple de cette catégorie. Les tensioactifs non ioniques sont constitués d'une tête polaire non ionisable en solution aqueuse. La formation de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et certaines fonctions du groupement hydrophile les rendent solubles. Dans cette catégorie, se retrouvent principalement les alcools éthoxylés, les alkylpolyglycosides, les esters de sucre et les alcanolamides. Les amphotères sont des composés ayant une molécule formant un ion dipolaire, c'est le cas des tensioactifs à base d'acides aminés par exemple.

La classe des tensioactifs anioniques est la plus importante, elle représente 60 % de la Production mondiale. Les tensioactifs non ioniques, sur le plan du tonnage, sont moins importants, environ 30 %, mais comprennent une variété infiniment plus grande d'espèces chimiques. Quant aux deux autres classes, amphotère et cationique, elles représentent de plus faibles volumes. Ces chiffres sont rappelés dans le tableau 1.

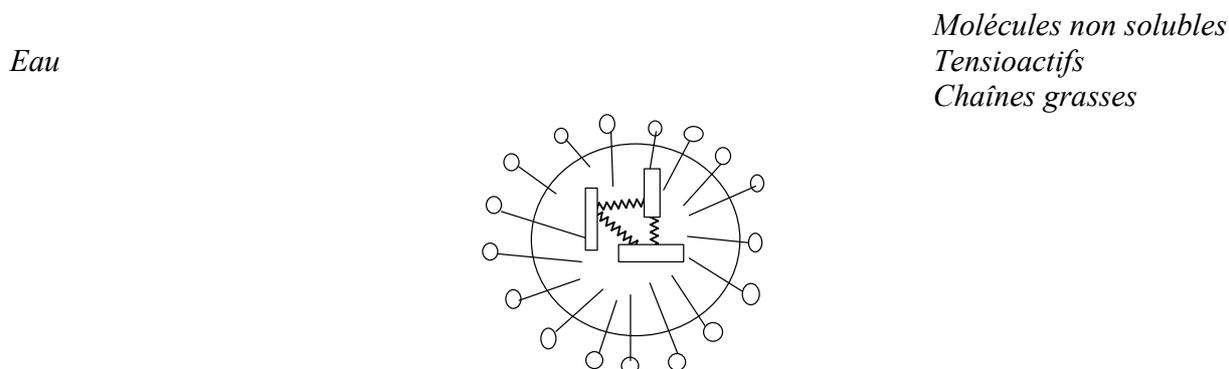
**Tableau 1 :** Répartition des différentes classes de tensioactifs en Europe et dans le monde en 1999 (Statistiques CESIO, 1999 et Dolkemeyer, 2000)

Classes	Volume de production en Europe (103 tonnes)	Pourcentage en Europe	Pourcentage dans le monde
Anioniques	970	40 %	> 60 %
Non Ioniques	1 245	51 %	30 %
Cationiques	179	7 %	< 10 %
Amphotères	57	2 %	
<b>Total</b>	<b>2 451</b>	<b>100 %</b>	<b>100 %</b>

La structure amphiphile détermine les propriétés des tensioactifs. Ils présentent principalement des pouvoirs mouillant, solubilisant, détergent et émulsifiant.

Leur pouvoir d'adsorption préférentielle en surface et aux interfaces provoque un abaissement de la tension interfaciale. Ceci se traduit concrètement par un pouvoir mouillant qui favorise l'étalement d'un liquide sur une surface.

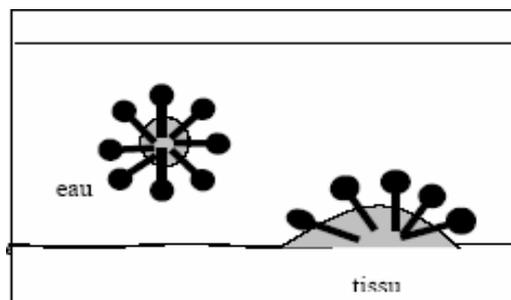
Les tensioactifs peuvent également augmenter la solubilité de certaines matières organiques pratiquement insolubles dans l'eau. Ce phénomène, appelé solubilisation, est dû à l'incorporation de ces matières organiques dans les micelles des tensioactifs tel qu'illustré sur la figure n°1. La formation de ces micelles n'intervient qu'à partir d'une certaine concentration en tensioactifs, elle est appelée concentration micellaire critique ou CMC.



**Figure1** : Solubilisation de molécules insolubles dans les micelles

La capacité d'un agent tensioactif à diminuer la tension interfaciale et la solubilisation induit des propriétés de détergence. Pour obtenir une bonne détergence, il est nécessaire non seulement d'abaisser la tension interfaciale mais aussi d'augmenter la concentration en actifs pour former des micelles.

Les détergents possèdent la propriété de diminuer les forces de tension superficielle car ils contiennent des agents tensioactifs. Exemple : les molécules d'agent tensioactif entourent les gouttes d'huile et se fixent à celles-ci par leur partie hydrophobe. L'ensemble goutte d'huile-molécules d'agent tensioactif forme une micelle. Sur la périphérie de la micelle se trouvent les parties hydrophiles qui rendent l'ensemble soluble dans l'eau. La micelle peut ainsi être éliminée au cours du lavage. Les micelles étant chargées électriquement, elles se repoussent, ce qui permet leur dispersion dans l'eau. En abaissant les forces de tension superficielle, le détergent facilite le mouillage des matériaux, et donc la pénétration de l'eau et du détergent lui-même à l'intérieur.



**Figure 2** : la détergence et la solubilisation

La notion de solubilisation est à distinguer de celle d'émulsification. Il s'agit de la dispersion de particules liquides dans une autre phase liquide non miscible. Une émulsion intervient à l'échelle microscopique alors que la solubilisation intervient à l'échelle moléculaire, ce phénomène d'émulsification est illustré sur la figure n°3. Le pouvoir émulsionnant est étroitement lié à la polarité de la molécule. Cette polarité est définie par la balance hydrophile/lipophile (HLB) dont les valeurs représentent une échelle arbitraire. Un composé faiblement hydrophile a une HLB faible et inversement.

Ces propriétés sont influencées par plusieurs facteurs, d'une part la nature des molécules, d'autre part la formulation globale dans laquelle se trouve le tensioactif, et enfin la température.

Des études ont été réalisées pour essayer de relier les propriétés physiques à la constitution chimique des composés tensioactifs. La longueur de la chaîne lipophile et la nature du groupement hydrophile sont des facteurs très importants. La symétrie de la molécule dépendant de la longueur de la queue hydrophobe et pouvant être modifiée par ramification, a également une influence. Il est généralement admis que :

- les chaînes courtes, de 8 et 10 atomes de carbones, confèrent à la molécule des propriétés mouillantes,
- les chaînes moyennes, de 12 à 16 atomes de carbone, confèrent à la molécule des propriétés mouillantes et détergentes,
- les chaînes longues, de 18 à 22 atomes de carbone, confèrent à la molécule des pouvoirs émulsionnants et adoucissants.

## 2. APPLICATION DES TENSIOACTIFS

Les domaines d'application des tensioactifs sont multiples. Ils jouent le rôle soit de matière première de base pour la formulation de produits détergents, cosmétiques et autres, soit de produits auxiliaires dans les procédés de fabrication de l'industrie textile, des métaux, du cuir, du pétrole, etc. Principalement trois grands secteurs d'activités, à savoir les secteurs de la détergence, de la cosmétique et des usages industriels sont distingués. Ces secteurs n'ont pas le même poids en terme de volumes d'application, la répartition apparaît dans le tableau 2.

**Tableau 2 : Segmentation du marché mondial des tensioactifs suivant les débouchés**

<b>Applications</b>	<b>Volume mondial de production (103 tonnes)</b>	<b>Pourcentage (%)</b>
<b>Détergence ménagère</b>	6 160	56
<b>Marché des industries techniques et agricoles</b>	2 970	27
<b>Détergence industrielle</b>	990	9
<b>Hygiène corporelle et cosmétique</b>	880	8

### **2.1. Le secteur de la détergence :**

Les tensioactifs entrent dans la formulation de tous les détergents, ils représentent en moyenne 20 % de leur composition (Parant, 1999). Le tensioactif est adapté à l'usage et à l'aspect souhaité pour le détergent, il peut se présenter sous forme de poudre ou de liquide.

Il faut distinguer la détergence ménagère et la détergence professionnelle. Cette dernière concerne spécifiquement les industries et les institutions (écoles, hôpitaux, etc.). L'industrie agroalimentaire très préoccupée par les problèmes d'hygiène et de désinfection, représente le plus gros marché. La détergence ménagère, quant à elle, regroupe plusieurs grandes classes de produits : les lessives, les adoucissants, les produits vaisselle et les produits d'entretien. Les secteurs des lessives sont les plus gros consommateurs de tensioactifs, il représente plus de 50 % du marché.

### **2.2. Le secteur de la cosmétique :**

Il faut distinguer deux grands domaines d'application : la cosmétique rincée et la cosmétique blanche. La cosmétique rincée englobe les produits d'hygiène lavant tels que les shampooings, gels douches et dentifrices. Dans ce domaine la propriété détergente du tensioactif est recherchée. La cosmétique blanche concerne les produits de beauté en général, c'est-à-dire, les crèmes, les laits, les maquillages et autres produits de soins. Les tensioactifs sont principalement utilisés pour générer des émulsions, leur pouvoir adoucissant est également fortement sollicité.

### **2.3. Le secteur des usages industriels et agricoles :**

De nombreux domaines sont concernés : les industries des additifs alimentaires, des céramiques, du cuir, des matières plastiques, métallurgique, minière, du papier, des peintures, du pétrole, routière, textile... Les produits phytosanitaires et les engrais sont également de gros consommateurs de tensioactifs. Ci-après sont donnés quelques exemples d'utilisation technique dans les industries :

- du cuir : les diverses opérations effectuées au cours du traitement du cuir nécessitent l'utilisation des différentes propriétés des tensioactifs (mouillante et détergente), notamment lors de la préparation des peaux au tannage pour mouiller le cuir.
- des matières plastiques : les tensioactifs interviennent dans différentes opérations, notamment au cours des synthèses réalisées par polymérisation en émulsion, dans la formulation des plastisols PVC pour en modifier les caractéristiques rhéologiques, et enfin, comme antistatiques.
- métallurgique : les tensioactifs sont utilisés pour le nettoyage et le dégraissage des matériaux mais également dans les formulations mises en oeuvre pour les opérations de formage, d'emboutissage et de découpage fin.
- minière : les tensioactifs sont employés pour la flottation des minerais, technique utilisée lors de l'enrichissement du minerai. La partie noble du minerai à extraire est concentrée dans les mousses de surface obtenues en présence de tensioactifs.
- des peintures : les tensioactifs permettent de stabiliser les formulations, de favoriser le mouillage des pigments et de les maintenir en suspension. Ils donnent également leur caractère hydrophobe aux antirouilles.
- pétrolière : la plupart des opérations de l'industrie pétrolière, du forage au raffinage nécessite l'utilisation d'agents de surface de toute nature (anioniques, non ioniques, cationiques).
- des produits phytosanitaires et des engrais : les tensioactifs permettent de conditionner les engrais sous forme de granulés pour éviter leur agglomération. Ils sont également utilisés pour mettre en suspension les principes actifs phytosanitaires en faisant appel à leurs propriétés mouillantes et dispersantes.
- textile : de larges quantités de tensioactifs sont consommées, essentiellement au cours de l'opération d'ensimage, ou lubrification des fibres, mais aussi au cours du lavage ou de la teinture en fonction du type de fibre traitée.

## **3. DES TENSIOACTIFS PETROCHIMIQUES**

### **Un bref historique**

Le savon semble être le premier tensioactif connu. Le premier produit s'y apparentant est apparu dès l'antiquité. Il était initialement issu d'un mélange de graisses animales et de cendres.

Pendant plusieurs millénaires et jusqu'au siècle dernier, il a été le seul tensioactif disponible pour toutes les applications traditionnelles : l'hygiène corporelle, la lessive et les industries techniques. Ce n'est qu'au début du 20ème siècle que le premier tensioactif synthétique a fait son apparition. Pour pallier le manque de matière première naturelle durant la

première guerre mondiale, les allemands ont mis au point un procédé industriel de fabrication de tensioactifs utilisant des matières premières synthétiques. Avec le développement de l'industrie

chimique, l'industrie des tensioactifs s'est largement diversifié notamment grâce à l'utilisation de sulfates d'alcool dans les détergents. En Europe en 1942, démarre la première unité de production de ces tensioactifs (Dolkemeyer, 2000).

Suite à la seconde guerre mondiale, le développement de l'industrie pétrochimique a conduit à l'élaboration de nouveaux produits tels que les alkylbenzènes branchés. Ceux-ci sont les premiers tensioactifs de commodité mais présentent un mauvais impact sur l'environnement. Pour répondre à des besoins spécifiques, la diversité des produits n'a alors cessé de s'accroître. L'alkylbenzène linéaire (LAB), plus respectueux de l'environnement que son prédécesseur, lui vient en substitution. Tous ces produits prennent peu à peu la place des savons car ils permettent de respecter des contraintes de lavage en eaux dures. Apparaisent ensuite, les alcools gras éthoxylés et leurs dérivés sulfatés utilisés pour le lavage des fibres synthétiques à basse température. Pour la fabrication de ces produits, les deux sources de matières premières, fossiles et renouvelables, sont interchangeable. De nombreux autres produits ont ensuite vu le jour pour des volumes de production sont plus faibles.

La majorité des tensioactifs produits aujourd'hui sont issue de l'industrie pétrochimique.

### 3.1. Voies de production des tensioactifs synthétiques

Les tensioactifs sont fabriqués à partir des produits de base tels que l'éthylène, le propylène, les benzènes et les paraffines comme illustré sur la figure n°10. La chaîne carbonée lipophile peut être synthétisée à partir d'éthylène via les procédés SHOP (Shell's Higher Olefin Process) et Ziegler, ou bien être obtenue directement à partir d'oléfines linéaires extraites des paraffines via le procédé Oxo. Ainsi sont obtenus majoritairement des alcools gras à chaîne moyenne (12 et 14 atomes de carbone). Pour former le tensioactif, un groupement hydrophile, sulfate, sulfonate ou éthoxylate, est ensuite greffé

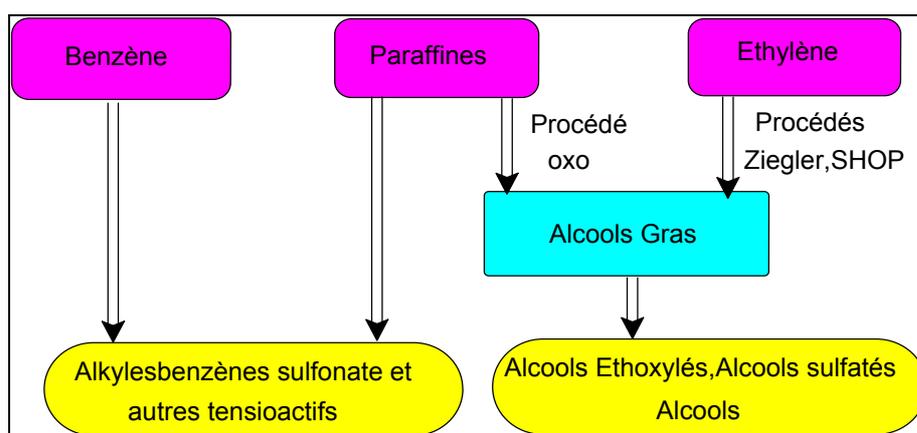
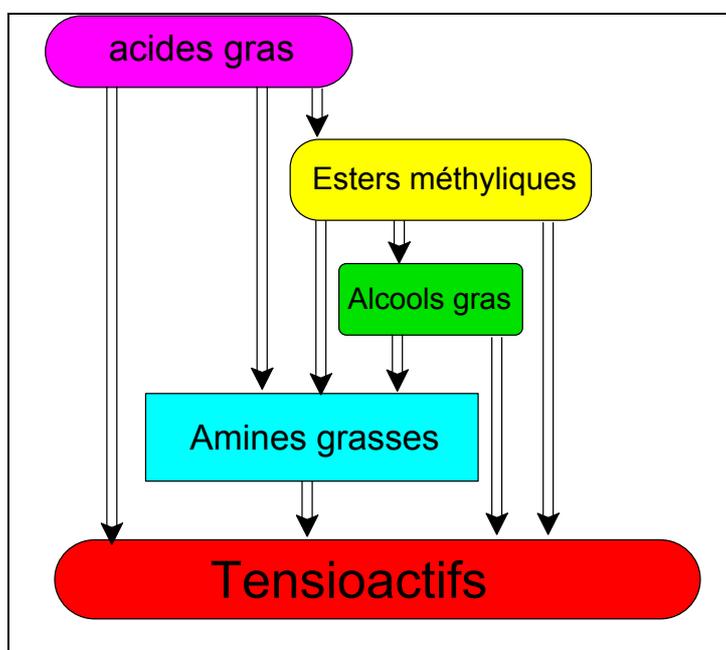


Figure3 : Voie de synthèse des tensioactifs synthétiques

Les alkyl benzènes sulfonâtes sont les tensioactifs les plus utilisés, à raison d'environ 50 % de la production totale (Parant, 1999). Les tensioactifs issus d'alcools gras représentent également une part importante (environ 40 %). Les alcools gras constituent un intermédiaire chimique également synthétisé. Les intermédiaires, molécules de bases plus ou moins complexes qui doivent ensuite réagir avec d'autres molécules pour former le tensioactif.

Les intermédiaires chimiques de base utilisés pour la synthèse des tensioactifs sont principalement les acides gras, les esters méthyliques, les amines grasses et les alcools gras tel qu'illustré sur la figure n°11. En effet, avant 1980, environ 90 % de ces dérivés étaient produits en Europe, en Amérique du Nord et au Japon. Aujourd'hui, l'industrie **oléochimique** est marquée par un développement rapide en Asie, en particulier en Malaisie.



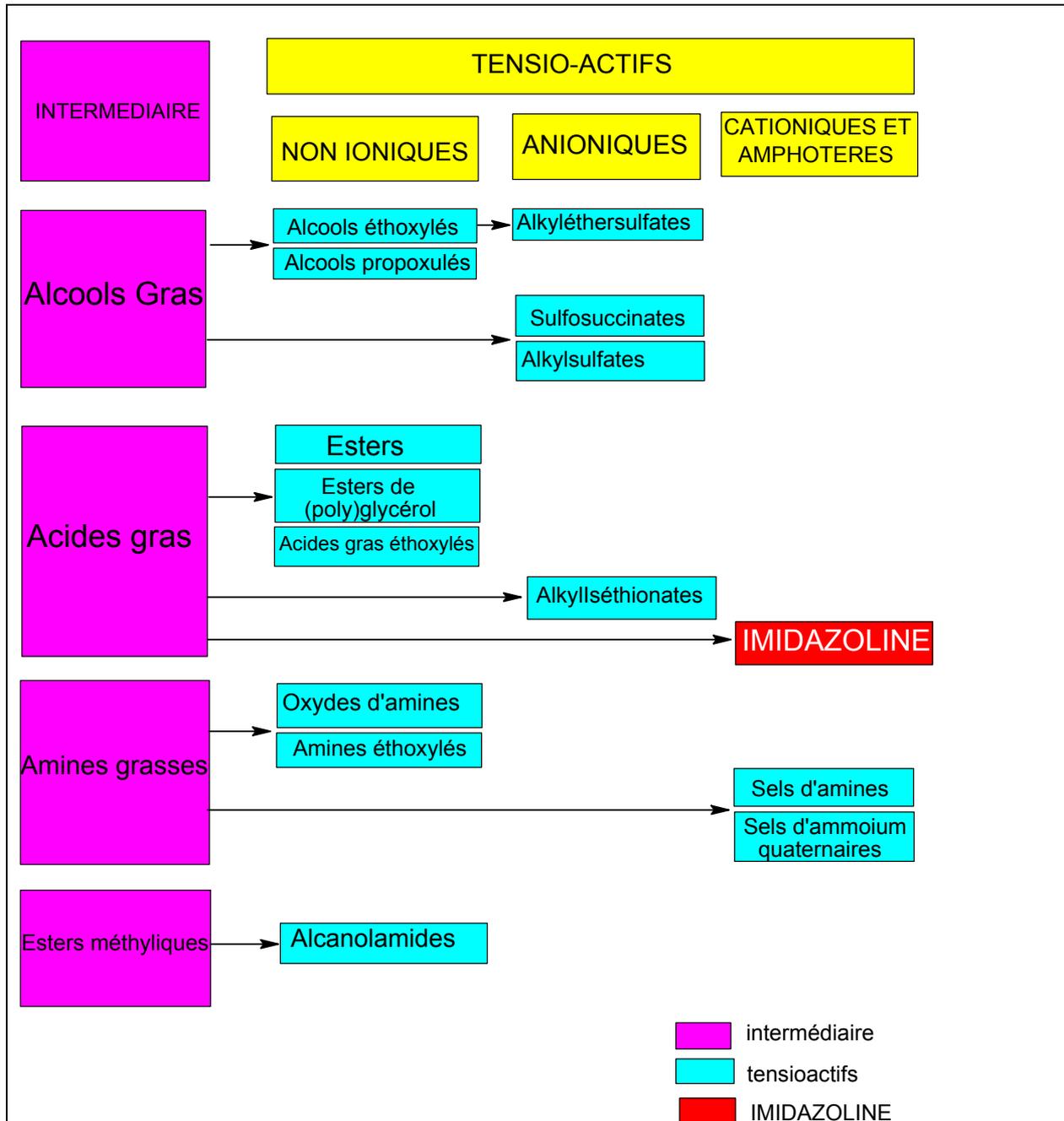
**Figure 4 :** Les intermédiaires de la synthèse de tensioactifs

Le volume mondial de production de tensioactifs est aujourd'hui de 11 millions de tonnes et de 2,4 millions pour l'Europe. Les dérivés d'origine pétrochimique, compétitifs en terme de prix, dominent le marché, en raison de leur structure, les tensioactifs de la classe des imidazolines permettent la valorisation de diverses matières premières (objet de l'étude).

La plus part des opérations de l'industrie pétrolière, du forage au raffinage nécessite l'utilisation d'agents de surface de toute nature et parmi eux l'Imidazoline et ses dérivés qui sont utilisés dans plusieurs domaine d'application, exemple : comme inhibiteur de corrosion, détergent, dispersant, additif...

La synthèse de différentes classes de tensioactifs est récapitulé dans le tableau suivant :

Tableau 3 : Tableau récapitulatif de la synthèse de différentes classes de tensioactif :



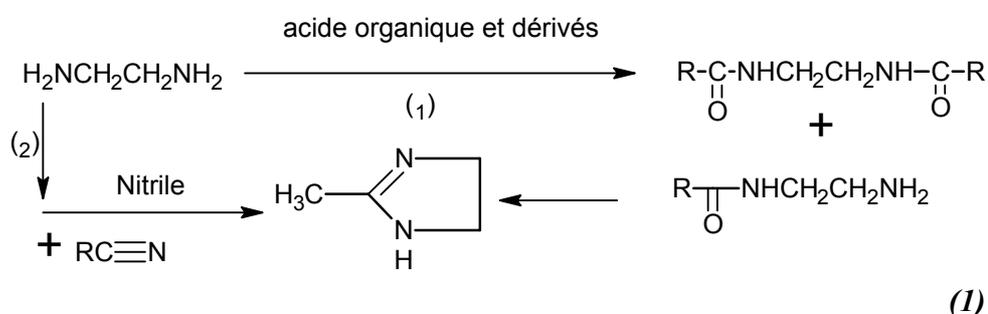
CHAPITRE II  
LES ALKYLES IMIDAZOLINES

## 1. Introduction

L'imidazoline est de la classe des composés hétérocycliques organiques contenant cinq membres insaturés de structure cyclique composé de trois atomes de carbone et de deux atomes d'azote aux positions non adjacentes. Le membre le plus simple de la famille de l'imidazoline est l'imidazoline lui-même, c'est un solide cristallin blanc avec une odeur faible d'amine ; soluble dans le  $\text{CHCl}_3$  et les alcools, fondes à  $89^\circ\text{C}$ , ébullitions à  $256^\circ\text{C}$ . L'imidazoline et ses dérivés sont largement répandus comme intermédiaire dans la synthèse des pharmaceutiques, des médecines, des agrochimies, des colorants, des produits chimiques photographiques, des inhibiteurs de corrosion et d'autres composés organiques. L'imidazoline et dérivée peuvent être obtenus à partir de plusieurs matières premières, cela dépend de leur application dans l'industrie, les tensioactifs de la classe des imidazolines permettent la valorisation de diverses matières premières.

Les éthylènes diamines réagissent avec l'acide, les esters, les acides anhydriques, ou des halogénures d'acyle pour former les amidoamines et les polyamides. Diverse diamide d'E.D.A sont préparés à partir de l'ester méthylique approprié ou de l'acide aux températures modérées. Les monoamides peuvent être cyclisés pour former des Imidazolines. Ceci peut être fait sans l'isolement du monoamide. [1]

Les nitriles aliphatiques d'anid ( $\text{RCN}$ ) et le cyanure d'hydrogène ( $\text{HCN}$ ) peuvent aussi être employés pour former l'Imidazoline (1)



## 2. Synthèse et Hydrolyse de l'imidazoline

Les imidazolines sont très fréquemment utilisées dans les systèmes huile – eau. Martin et Valone en 1985 ont examiné la composition chimique des inhibiteurs de corrosion commerciaux de type imidazoline, leur étude a montré que le cycle imidazoline est hydrolysé en amide. La conversion totale de l'imidazoline en amide s'effectue en six semaines environ.

Cet exemple montre, s'il le faut, à quel point la chimie des inhibiteurs de corrosion peut être complexe et la difficulté qu'il y'a à relier la structure chimique à l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion. [2]



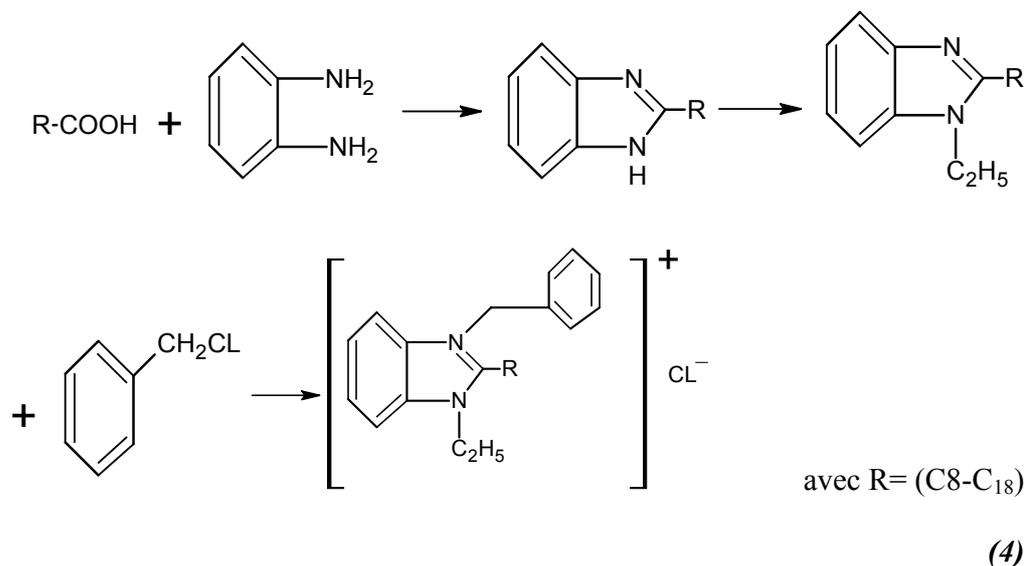
### 3.1 Tensioactif Cationique :

Il y'a une classe importante d'agents tensioactifs cationique qui sont utilisés presque exclusivement pour conférer l'imperméabilité aux tissus, les imidazolines, il peuvent être utilisés également pour le moussage, le mouillage, l'émulsion, etc. le produit qui possède la plus grande importance industrielle dans ce domaine présente une fonction amide comme liaison entre le groupement hydrophobe et le groupe ammonium quaternaire solubilisant, les produits possédant le radical n-octadécyle ou n-heptadécyl (provenant de l'acide stéarique C<sub>18</sub>) sont appliqués abondamment et avec succès dans le but d'imperméabilité des tissus. Les apprêts hydrofuges qu'elles donnent sont beaucoup plus résistants au lavage et au nettoyage. [3]

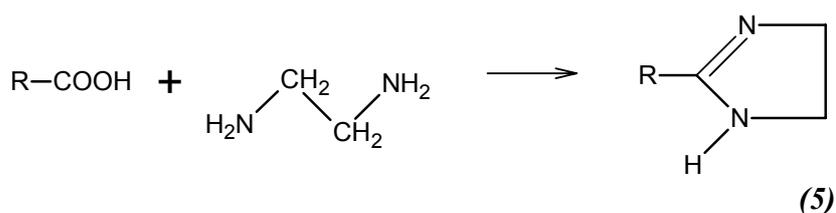
#### 3.1.1 Groupement hydrophile basique inclus dans un hétérocycle :

On distingue des composés hétérocycles dans lesquels la longue chaîne est directement liée à l'atome d'azote et ceux dans lesquels elle est fixée a un autre atome d'un hétérocycle azoté qui peuvent être présenté comme suites :

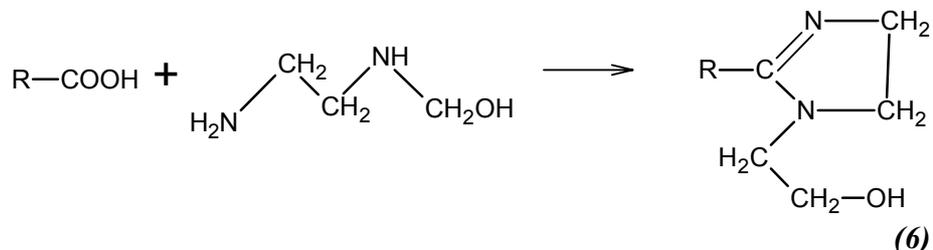
Les 2 alkyles benzimidazole dérivés décrit comme des détergents anioniques après sulfonation, sont aussi utilisés alkylés pour donner des amines solubles dans les acides et qui sont transformables par la suite en ammonium quaternaires. Les produits obtenus sont stables et donnent des solutions aqueuses moussantes. (fig.11)(4)



Les imidazoline portant des substituant à longue chaîne ont été très étudié.

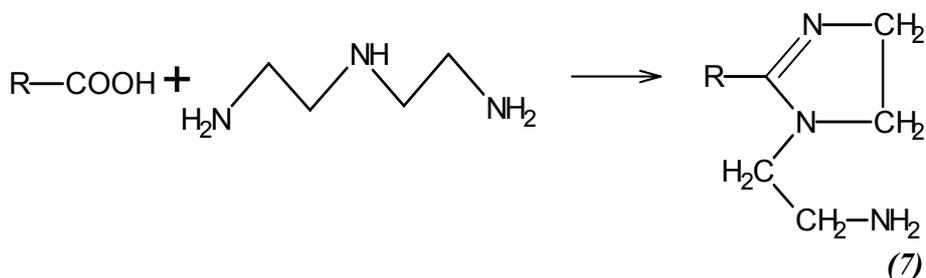


Les imidazoline peuvent être alkylées et transformées ensuite en sels d'ammonium quaternaire ; leurs dérivés N-hydroxyalkylés sont obtenus par condensation avec l'oxyde d'éthylène ou de propylène. Ces dérivés sont obtenus aussi par l'action des acides gras sur la 2-aminoéthyléthanolamine. (6)

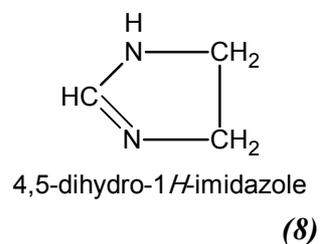


La N- hydroxyéthylimidazoline provenant de l'acide oléique a été fabriquée au USA sous l'appellation Cationic Amine 220. Les sels d'ammonium quaternaires sont tout à fait stables, fortement tensioactifs et ils sont doués de puissantes propriétés germicides.

Une B- aminoéthylimidazoline a été préparé par action d'un acide gras sur la diéthylénetriamine. (7)

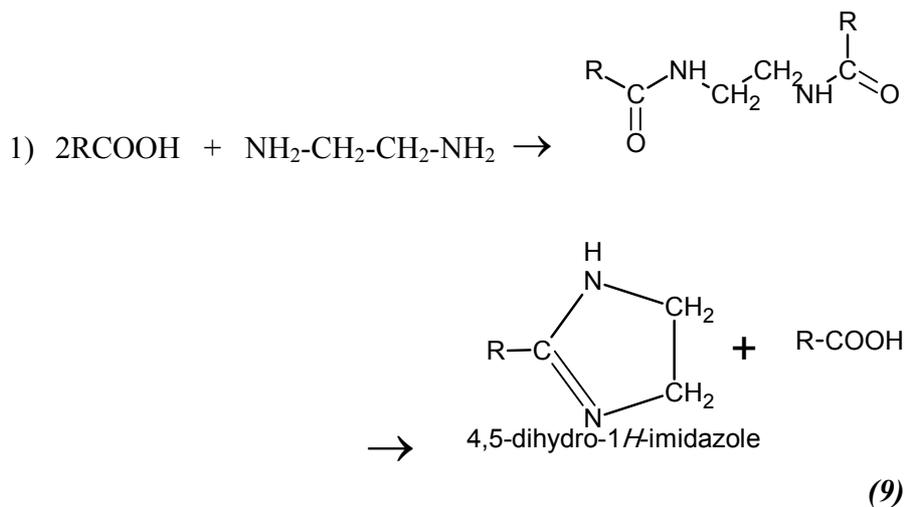


### 3.1.2. T.A. Cationiques a base d'imidazoline :

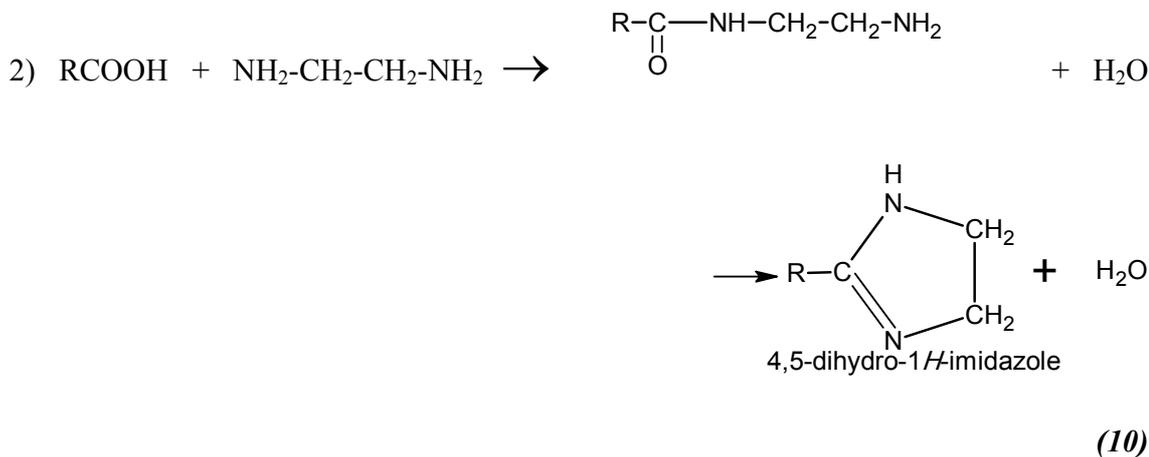


Comme matière première, on utilise les acides carboxyliques (C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>) et leur esters, nitriles, éthylène diamine, polyéthylène, polyamine. [4] Pratiquement, on obtient l'imidazoline par deux méthodes :

**a. Utilisation des acides carboxyliques :**



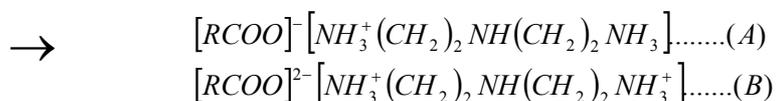
La réaction a lieu en présence de Mo, Zn, Na ou HCL à 270 – 350° C



Cette réaction s'effectue à t° : (260 – 300) °C

**b. Utilisation des esters**

L'utilisation des esters au lieu des acides permet de rabaisser la température de formation des aminoamides jusqu'à 100 : 215 °C et se cyclise à 225°C.

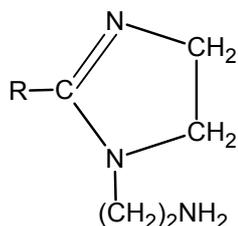


2<sup>o</sup>stade:  $t^\circ$ : 90 - 100°C

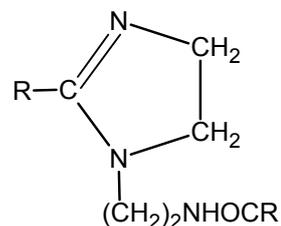
a- a partir de (A):  $\text{RCONH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)\text{NH}_2$

b- a partir de (B):  $\text{RCONH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)\text{NHOOCR}$

3<sup>o</sup> stade : cyclisation  $t^\circ$  : 140 - 260°C



(90 %)

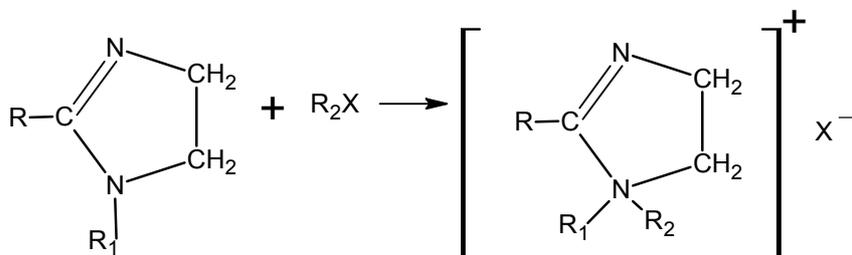


(10 %)

(11)

Rapport molaire (acide : amine) = 1 : (1,1 – 1,3) / T= (6 – 8) h.

Les alkyles imidazoline donnent avec les acides organiques ou inorganiques les alkyl halogénures des sels.



avec X : anion de l'acide

(12)

Les sels d'ammonium quaternaires de l'imidazoline sont des composés liquides, soluble dans l'eau, l'augmentation du radical R favorise la solubilité dans les solvants peu polaires. Les tensioactifs cationique a base d'imidazoline sont caractérisés par des propriétés tensioactifs.

3.1.3. Tableau 4 : Tableau récapitulatif des tensioactifs cationiques

<b>Tensioactifs cationiques (Tableau 4)</b>		
<i>Nom chimique et formule</i>	<i>Propriétés, Utilisations</i>	<i>Noms commerciaux</i>
<p>Sels d'ammonium quaternaire</p> <p>-Alkyltriméthylammonium</p> $\text{R}-\text{N}^+\begin{matrix} \text{Me} \\ \text{Me} \\ \text{Me} \end{matrix} \cdot \text{X}$ <p>avec R chaîne hydrocarbonée grasse (souvent en mélange) variable  <math>\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{MeSO}_4^-</math>                      Exemple : R= C<sub>16</sub>, X= Br. (bromure de cétyltriméthylammonium)                      R= C<sub>12</sub>, X= Cl, Br                      R= C<sub>18</sub>, X= Cl</p>	<p>Emulsifiant                      Mouillant                      Bactéricide                      Antistatique                      Dispersant</p>	<p>Noramium                      Synprolan                      Empigen                      Amonyl                      Bacfor</p>
<p>-Alkylbenzylidiméthylammonium</p> $\text{R}-\text{N}^+\begin{matrix} \text{Me} \\ \text{CH}_2\text{Ph} \\ \text{Me} \end{matrix} \cdot \text{X}$ <p>avec R chaîne hydrocarbonée grasse (souvent en mélange) variable                      Exemple : R = C<sub>12</sub>, C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub></p>	<p>Emulsifiant                      Bactéricide                      Antistatique                      Dispersant</p>	<p>Protectol                      Dodigen                      Empigen                      Rewoquat</p>
<p>-Sels d'amines</p> <p>Exemple : acétates  <math>\text{R}-\text{NH}^+_3, \text{CH}_3-\text{CO}_2^-</math>  <math>\text{R}-\text{NH}^+_2-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}^+_3, (\text{CH}_3-\text{CO}_2^-)_2</math>                      avec R chaîne hydrocarbonée grasse</p>	<p>Emulsifiant                      Bactéricide                      Dispersant</p>	<p>Noramac                      Dinoramac</p>
<p>-Sels d'ammonium d'amines grasses éthoxylées</p> $\text{R}-\text{N}^+\begin{matrix} (\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_n\text{H} \\ \text{Me} \\ (\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_m\text{H} \end{matrix}$ <p>avec                      n et m variables  <math>n=m=i</math> ou <math>n+m=2</math> à 50                      R : chaîne grasse (souvent en mélange)</p> <p>-Dialkyldiméthylammonium</p> $\text{R}-\text{N}^+\begin{matrix} \text{Me} \\ \text{R} \\ \text{Me} \end{matrix} \cdot \text{Cl}$	<p>Détergent                      Bactéricide                      Antistatique                      Dispersant                      Adoucissant</p>	<p>Noxamium                      Dodigen                      Prepagen                      Synprolam                      Noramium</p>
<p>-Sels d'imidazoline</p> $\begin{matrix} \text{H}_2\text{C} & - & \text{CH}_2 \\ & \diagdown & / \\ & \text{N} & \\ & / & \diagdown \\ \text{C} & & \text{N}^+\begin{matrix} \text{Me} \\ \text{R}_1 \end{matrix} \end{matrix}$ <p>avec R et R' chaîne grasse variable</p>	<p>Emulsifiant                      Mouillant                      Inhibiteur de corrosion                      Adoucissant</p>	<p>Empigen                      Rewoquat                      Sochamine</p>

### 3.2 Tension Actif Amphotères :

De nombreux brevets décrivant des agents tensioactifs contenant à la fois des fonctions basiques et acides dans la même molécule ou des composés à caractère ampholyte.

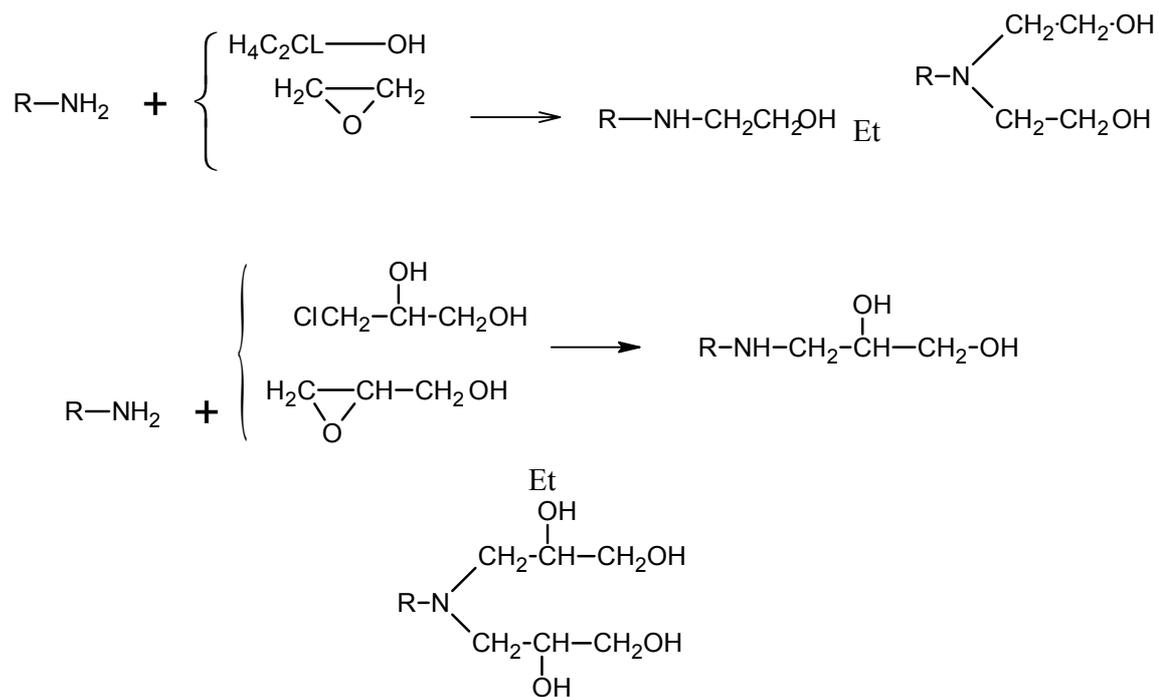
Les détergents ampholytes peuvent se grouper en catégories correspondantes à la nature du groupe formant l'anion. [5]

#### a. Ampholytes à fonction ester sulfurique ou sulfonique

Les agents Tensioactifs ampholytes dont le radicale hydrophile est un groupement ester sulfurique acide ont été préparés en sulfatant des amines hydrophobes possédant une double liaison ou un hydroxyle. [6]

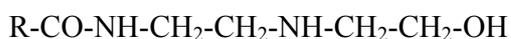
Les dérivés hydroxy-éthylés et dihydroxy-propylés des amines supérieures ont été préparés par action des amines sur les époxydes ou des halohydrines. -13-

Le 1-amino-octadécène-9 et le 9- ou 10- hydroxy-octadécylamine ont été sulfatés pour donner des tensioactifs ampholytes.

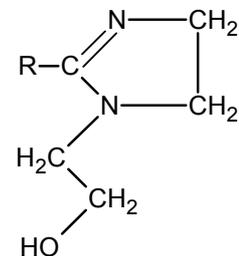


(13)

La N-hydroxyéthyl-diéthylénediamine a été sulfatée après acylation [5]



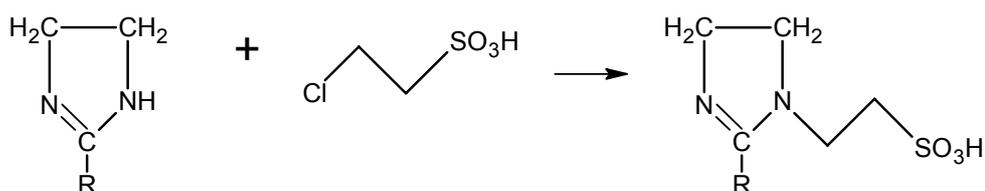
La cyclisation des dérivés acylés de la N-Hydroxyéthyl-Diéthylénediamine fournit des produits imidazolique acylés par des radicaux gras.



(14)

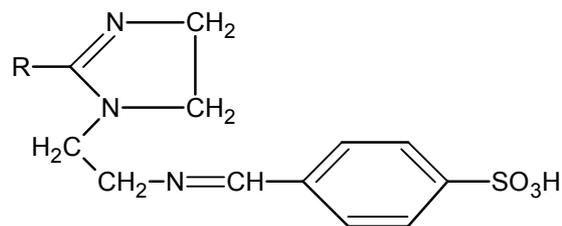
La sulfatation se fait sur le radical hydroxyle et sur le radical gras s'il contient une double liaison.

Dans la série des imidazolines, des produits ampholytes ont été préparés par action des imidazolines substituées sur des acides halogénosulfonique.



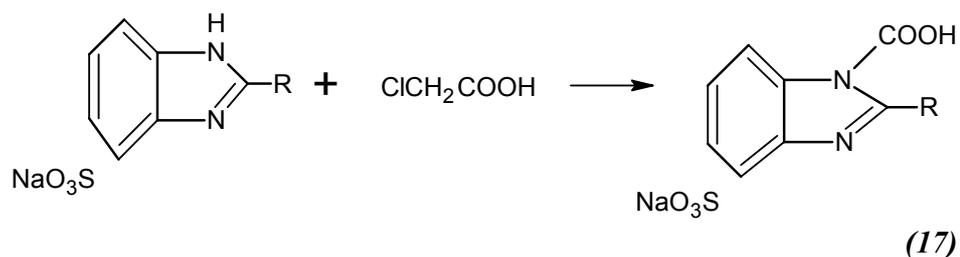
(15)

En condensant les dérivés aminés de l'éthylimidazolines avec les aldéhydes aromatiques sulfonés on obtient des bases de schiff ampholytes.

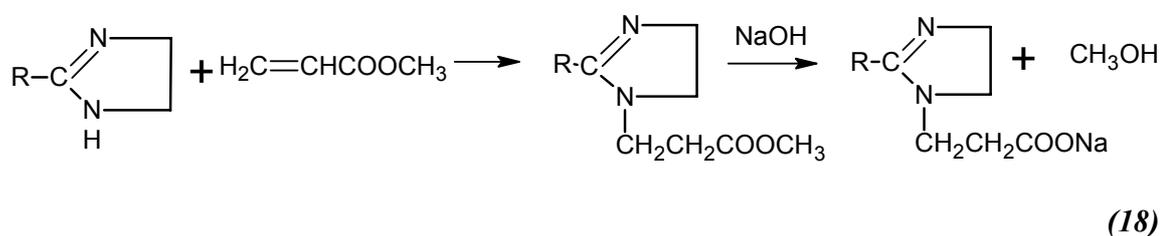


(16)

Des dérivés de la benzimidazole sulfonés peuvent réagir avec les dérivés acides chlorés pour donner des composés ampholytes.



**b. T.A. amphoteriques a base d'imidazoline**

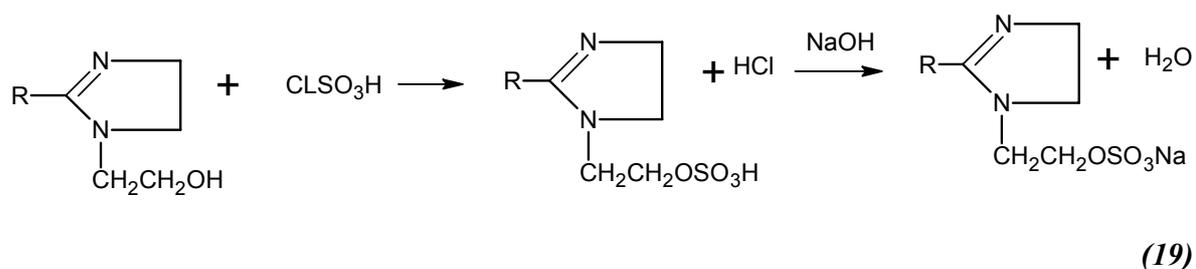


Le rendement de la réaction est de 97%

La température du 1er stade est de 47°C

La température du 2ème stade est de 100°C pendant 45min.

On peut également obtenir d'autres composés du même type selon les réactions suivantes [4]:



**II.3.2.c. Tableau 5 : Tableau récapitulatif des tensioactifs amphotères**

<b>Tensioactifs amphotères (Tableau 4)</b>		
<b>Nom chimique et formule</b>	<b>Propriétés, Utilisations</b>	<b>Noms commerciaux</b>
<p>-Bétaïnes</p> $\text{R}-\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_3 \\   \\ (\text{CH}_2)_n\text{CO}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ <p>avec n = 1 ou 2 R chaîne grasse (souvent en mélange), (C<sub>8</sub> à C<sub>18</sub>) Exemple : R= C<sub>16</sub>, n=1</p>	<p>Moussant Mouillant Détergent (peu irritant) Hygiène corporelle</p>	<p>Amphoram Genagen Empigen Rewoteric Amonyl Dehyton Sochamine</p>
<p>-Sulfobétaïnes</p> $\text{R}-\text{N}^+\begin{matrix} \text{R}_1 \\   \\ (\text{CH}_2)_n\text{SO}_3 \\   \\ \text{R}_2 \end{matrix}$ <p>avec R<sub>1</sub>= R<sub>2</sub>= Me ou CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH n= 2 à 4 R = chaîne grasse C<sub>8</sub> à C<sub>18</sub></p>	<p>Moussant Mouillant Détergent (peu irritant) Hygiène corporelle</p>	<p>Amphoram Empigen Rewoteric Amonyl Sochamine</p>
<p>-Sels d'imidazolines</p> $\begin{matrix} \text{H}_2\text{C} & \text{---} & \text{CH}_2 \\   & &   \\ \text{N} & & \text{N}^+ \\ // & &   \\ \text{C} & & \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O-X} \\   & &   \\ \text{R} & & \text{CH}_2\text{CO}_2 \end{matrix}$ <p>X= H-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Na R= chaîne grasse variable C<sub>8</sub> à C<sub>18</sub></p>	<p>Moussant Détergent (peu irritant) shampooing</p>	<p>Miranol Sochamine</p>

#### II.4. Domaines d'usage et propriétés caractéristiques des tensioactifs amphotères:

Les tensioactifs amphotères sont d'excellents agents solubilisant, ils peuvent être utilisés comme détergents et les meilleurs champoings à base de composés amphotères. Ils sont également très employés pour l'hygiène corporelle (crème de soin,....etc.).[6]

Avec l'augmentation de la chaîne aliphatique les constantes de dissociation ( $pK_1$  milieu acide et  $pK_2$  milieu basique) ont pratiquement les mêmes valeurs.

Dans l'intervalle de  $PH = Pk$ , ces composés manifestent des propriétés tampons. Les composés à base d'imidazoline peuvent présenter des capacités tampons.

Les propriétés des tensioactifs amphotères sont conditionnées par la présence des différentes structures en fonction du milieu.

Les concentrations micellaires critique (CCM) en milieu acide et basique peuvent être différentes de 100 fois avec l'augmentation du PH du milieu, les pouvoirs émulsifiants et détergents augmentent ; l'augmentation de l'acidité fait augmenter le pouvoir moussant.

Les tensioactifs amphotériques augmentent la solubilité des autres tensioactifs.

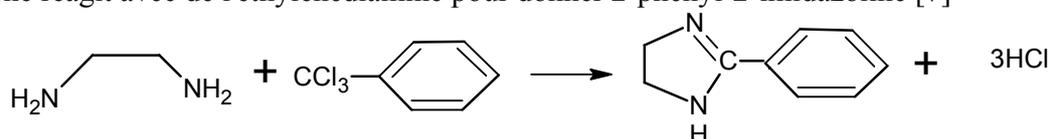
**Tableau6 :** influence de la chaîne aliphatique

R	Pouvoir détergent %	H <sub>0</sub> mm	Temps (sec)
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	26,8	45	300
C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	29,3	193	49
C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>	33	225	16
C <sub>15</sub> H <sub>31</sub>	30,6	192	36
C <sub>17</sub> H <sub>35</sub>	31,9	190	98

#### II.5. Méthodes d'obtention des imidazolines :

Plusieurs méthodes ont été déjà étudiées pour l'obtention de l'imidazoline et de ses dérivés parmi lesquels on peut citer:

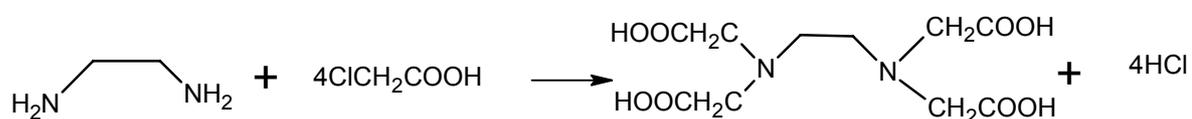
Trichlorotoluène réagit avec de l'éthylènediamine pour donner 2-phenyl-2-imidazoline [7]



(20)

La réaction d'EDA avec de l'acide chloracétique donne l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA).

Le sel tétrasodique de cet acide est un chélatant commercial important. Le sel tétrasodique peut également être obtenu en réagissant l'éthylènediamine avec du cyanure de sodium et le formaldéhyde (voir la section d'aldéhydes et de cétones). [7]



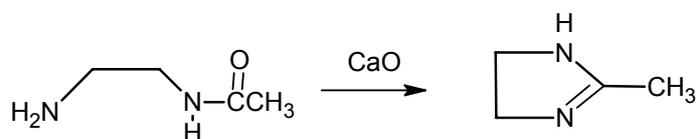
(21)

L'ampleur de la réaction entre une éthylènediamine et un dérivé d'acide organique dépend fortement du type de dérivé acide et la sévérité des conditions de la réaction.

Sous les fortes conditions, les anhydrides acides et l'EDA peuvent former des dérivés de tétraacyl. Cependant, l'utilisation des conditions plus modérées ou d'un agent acylé moins actif résulte comme conséquence seulement le mono amide.

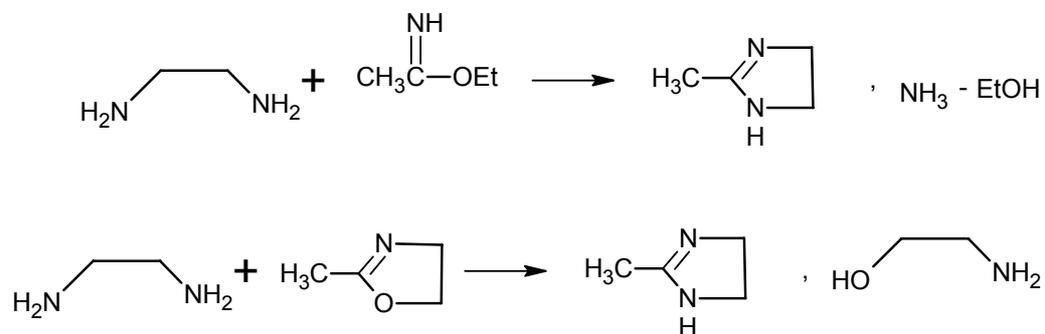
Les monoamides subissent davantage de condensation pour donner les dérivés cycliques d'imidazoline. Cette cyclisation peut être exécutée sans isolement du monoamide intermédiaire en utilisant une variété de techniques comprenant des catalyseurs.

Ainsi, quand l'éthylènediamine monoacétylique est chauffée avec de l'oxyde de calcium, 2-méthyl-2-imidazoline résulte. [8]



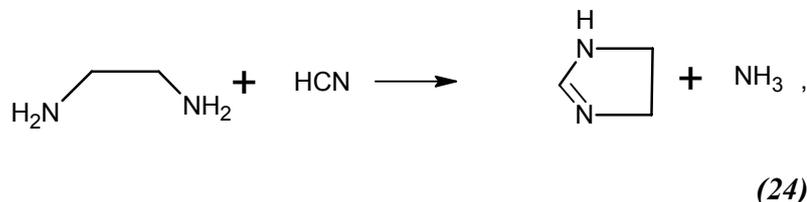
(22)

Des éthers d'imino [9] et les alkyl oxazolines [10] ont été également employés, avec l'éthylènediamine, en tant que produits de départ dans la préparation des imidazolines 2-substituées.

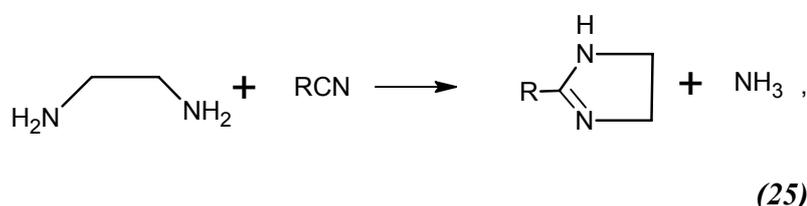


(23)

Le cyanure d'hydrogène et les nitriles aliphatiques peuvent également être utilisés avec des éthylènediamines pour produire des imidazolines. EDA et cyanure d'hydrogène, par exemple, réagissent en éther diéthylique à 100C pour donner 2-imidazoline. [11]



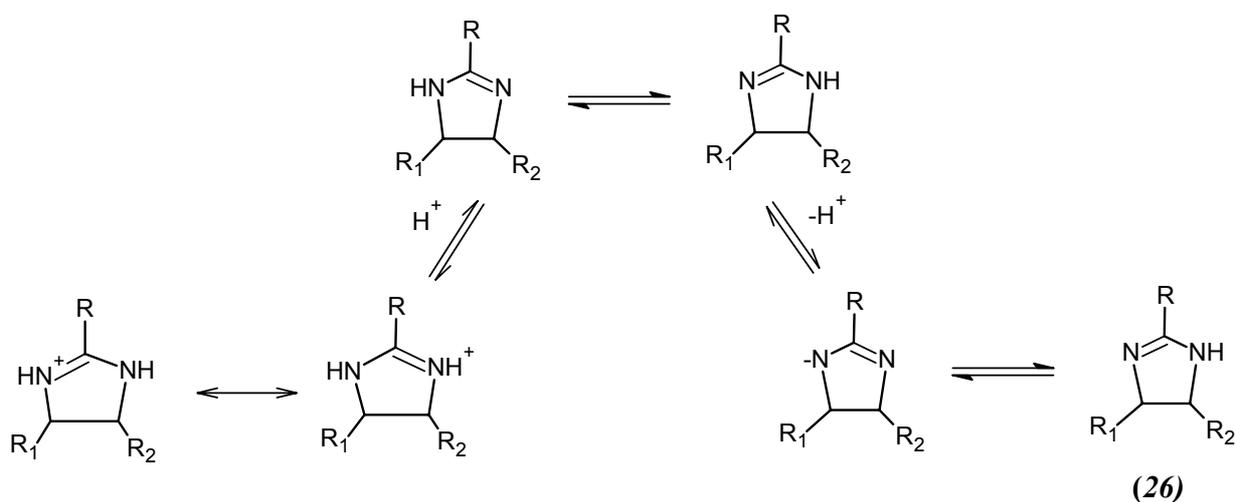
Quand l'éthylènediamine est mis à réagir avec les nitriles aliphatiques en présence du soufre [12] ou des polysulfures [13] comme catalyseur, 2-alkyl-2-imidazolines sont formés.



### 5.1 Sur la piste des 2-imidazolines

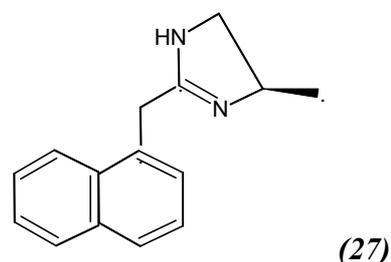
Les 2-imidazolines, ou 4.5-dihydroimidazoles, sont des composés hétérocycliques d'une importance notable.

D'un point de vue chimique, les 2-imidazolines sont des composés amphotères qui, à l'état neutre, existent sous deux formes tautomères [14]

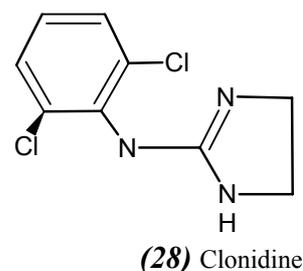


D'un point de vue pharmacologique, les 2-imidazolines sont connues pour être des agonistes/antagonistes des récepteurs  $\alpha$  de l'adrénaline, sans toutefois interagir avec les récepteurs

$\beta$  [15], ce qui leur confère des propriétés hypotensives démontrées par exemple sur les 2-imidazolines 2.4-disubstituées suivantes.

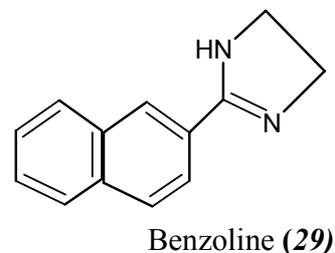


Cette famille de molécules jouit d'une forte ressemblance avec les guanidines dont les propriétés pharmacologiques sont nombreuses. [16] Elles sont ainsi souvent testées en tant qu'analogues de ces dernières, et ont ainsi montré des propriétés antidépressives, antiparasitaires, bactériostatiques et anti-hypertensives (analogues de la clonidine. [17] antihypertenseur d'action centrale agissant sur les noyaux du bulbe en abaissant leur seuil de réponse neuronal).



## 5.2 Imidazoline Récepteurs

Il existe aussi d'autres dérivés de l'Imidazoline dans le domaines pharmaceutique q'on appel IMIDAZOLINZ RECEPTEURS; Pendant la dernière décennie il y a eu trois Conférences internationales sur ces imidazoline Récepteurs ayant pour résultat deux volumes principaux de recherche éditée. Avec ce temps les outils neurochimiques sont devenus disponibles dans la pharmacologie et le potentiel thérapeutique. [18,19]



**II.6. Tableau 7 : Différents types d'Imidazoline a base Amphotérique t leur application**

<b>L'Imidazoline a base Amphotériques</b>	
Solides:38%	Nom chimique: Disodium Lauroampho Diacetate
Applications: Utilisé dans les shampoings et les décapants	
<b>L'Imidazoline a base Amphotériques</b>	
Solides:50%	Nom chimique : Disodium Lauroampho Diacetate
Applications: Écumer élevé dans les sols gras. Utilisé dans les shampoings et les décapants	
<b>L'Imidazoline a base Amphotériques</b>	
Solides:50%	
Nom chimique: Disodium Cocoampho Diacetate	
<b>Applications</b> Produit doux d'émulsifiant, de solubiliser, d'écumer et d'épuration qui peut réduire l'irritation d'autres agents tensio-actifs. Utilisé dans les shampoings doux, épierreuses de peau, solvants de maquillage et pharmaceutiques.	
<b>L'Imidazoline a base Amphotériques</b>	
Solides:38%	
Nom chimique: Sodium Stearoampho Acetate	
Applications: Dispersant pour l'industrie textile	
<b>L'Imidazoline a base Amphotériques</b>	
Solides:38%	
Nom chimique: Sodium Lauroampho Acetate	
Applications: Pour les produits personnels de soin, décapants de HI&I.	
<b>L'Imidazoline a base Amphotériques</b>	
Solides:34%	
Nom chimique: Sodium Mixed C8 Amphocarboxylate	
Applications: Utilisé dans le lavage des bouteilles, dégraisseur alcalin, décolleurs de cire. En outre utilisé dans les décapants pour des secteurs d'usines et de préparation de nourriture.	
<b>L'Imidazoline a base Amphotériques</b>	
Solides:36%	
Nom chimique: Sodium Cocoampho Acetate	
Applications: Émulsifiants doux, solubilisant, produits d'écumer et d'épuration qui peuvent réduire l'irritation	

*Synthèse des tensioactifs de la classe des Imidazolines*

d'autres agents tensioactifs. Utilisé dans les shampoings doux, épiereuses de peau, solvants de maquillage et pharmaceutiques.

**L'Imidazoline a base Amphoteriques**

Solides:31%

Nom chimique: Sodium Lauroampho Acetate

Applications: Émulsifiants doux, solubilisant, produits d'écumer et d'épuration qui peuvent réduire l'irritation d'autres agents tensio-actifs. Utilisé dans les shampoings doux, épiereuses de peau, solvants de maquillage et pharmaceutiques.

Bas viscosité pour la facilité en manipulant et haut actif au rapport de solides pour augmenter la pureté, uniformité et basse couleur.

**L'Imidazoline a base Amphoteriques**

Solides:37%

Nom chimique: Cocoampho Propionate

Applications: Tolérance élevée d'électrolyte. Extensivement utilisé dans les décapants industriels résistants.

**L'Imidazoline a base Amphoteriques**

Solides:39%

Nom chimique: Disodium Cocoampho Dipropionate

Applications: Sans sel. Émulsifiants doux, solubilisant, écumant et agents de nettoyage. Détergents pour les décapants résistants supplémentaires et les décapants polyvalents.

**L'Imidazoline a base Amphoteriques**

Solides:70%

Nom chimique: Disodium Cocoampho Dipropionate

Applications: Sans sel. Émulsifiants doux, solubilisant, écumant et agents de nettoyage. Détergents pour les décapants résistants supplémentaires et les décapants polyvalents

**L'Imidazoline a base Amphoteriques**

Solides:38.5%

Nom chimique: Disodium Capryloampho Dipropionate

Applications: excellent mouillage. Écurie aux acides et aux bases forts. Pour la vapeur et les décapants à haute pression en métal de jet .

**L'Imidazoline a base Amphoteriques**

Solides:49%

*Synthèse des tensioactifs de la classe des Imidazolines*

---

Nom chimique: Sodium Capryloampho Hydroxypropyl Sulfonate	
---	--

Applications: Excellent détergent, mouillage, de solubilisant et inhibiteurs de corrosion dans les décapants acides, les décapants en aluminium et les bains de décapage. Utilisé dans les lavages de tissu fins et polissage du métal.
---

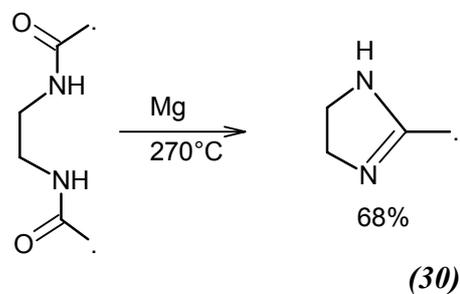
## CHAPITRE III

# Synthèse et Application des IMIDAZOLINES

Synthèse et Application des IMIDAZOLINES

### III.1. Les synthèses antérieures des 2-imidazolines

La synthèse des 2-imidazolines est un sujet fort ancien. La première synthèse décrite remonte à 1888 où la 2-méthyl-2-imidazoline a été préparée par distillation du diacétyléthylènediamine sous flux de chlorure d'hydrogène [20]. Une simplification a été introduite en 1894 par Ladenburg en distillant un mélange de chlorhydrate d'éthylènediamine en présence d'un excès d'acétate de sodium [21]. Ces méthodes ne permettent d'obtenir les 2-imidazolines qu'avec un relativement faible rendement (ca 10 %). Cette méthode a été étendue à d'autres sels que l'acétate de sodium, permettant l'obtention de 2-alkylimidazolines variées, mais les rendements restaient en général du même ordre de grandeur. Il a fallu attendre 1935 pour observer une réelle amélioration des voies de synthèse par l'utilisation de métaux réducteurs ou de bases fortes. Le magnésium s'est montré particulièrement efficace [22].



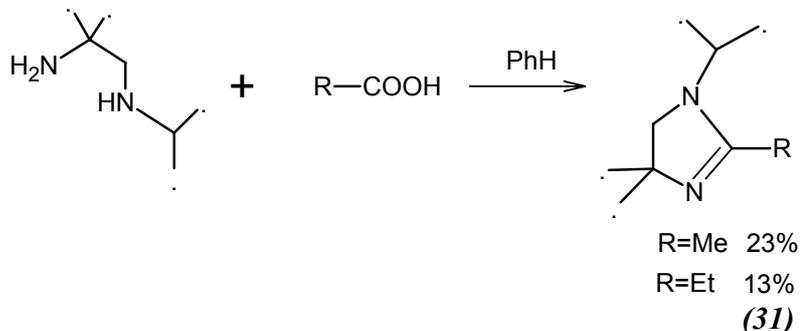
Nous allons à présent décrire les principales voies d'accès ioniques aux 2-imidazolines. Comme le laissent prévoir les méthodes précédemment évoquées, la majeure partie d'entre elles se basent sur l'utilisation des diamines vicinales.

#### 1.1. Synthèses impliquant les diamines

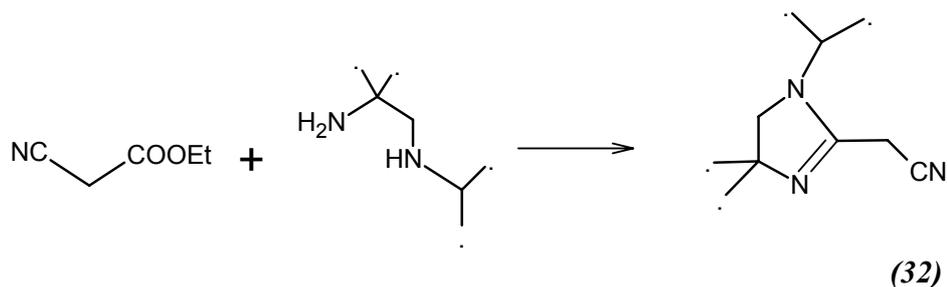
La condensation d'une diamine vicinale sur un acide carboxylique ou un de ses dérivés, conduit, après élimination d'une molécule d'eau, à une 2-imidazoline. La plupart de ces méthodes sont anciennes, puisqu'elles sont déjà décrites dans la revue de Ferb et Riebsomer [23] relative à la chimie et à la préparation des 2-imidazolines et des imidazolidines parue en 1954, mais sont encore utilisées actuellement.

Les 4,4-diméthyl-2-imidazolines 1,2-disubstituées ont été obtenues par condensation d'une 1,2-diamine dont une fonction aminée était primaire et l'autre secondaire, sur un acide carboxylique dans le benzène, l'eau formée étant éliminée par

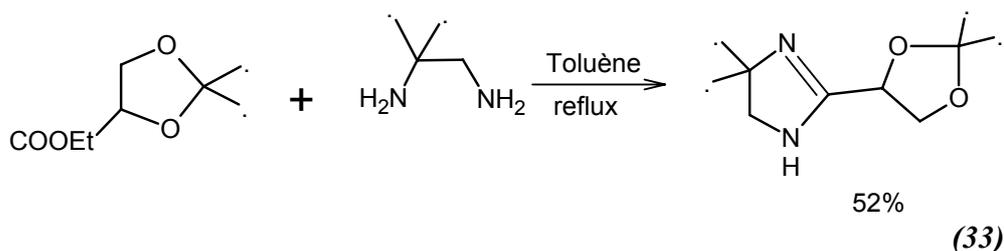
distillation azéotrope [24]. Dans ces conditions, les rendements sont relativement faibles, et les imidazolines sont obtenues sous forme de sels qu'il suffit de traiter par une solution basique pour obtenir l'imidazoline correspondante libre.



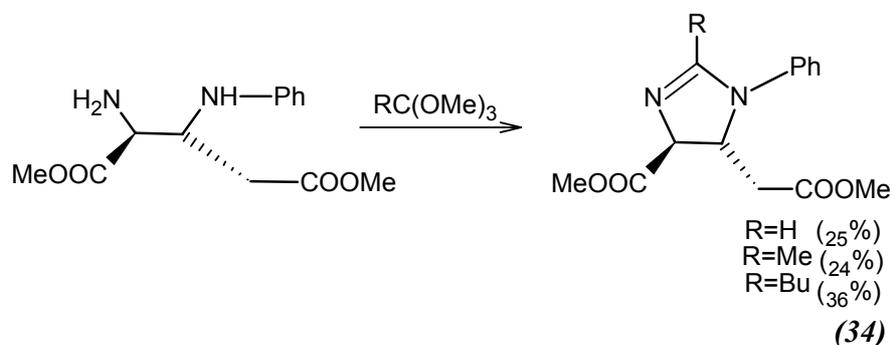
Les esters carboxyliques ont aussi été utilisés évitant ainsi la perte d'une partie de l'amine initiale jouant le rôle de base. La condensation libère alors une molécule d'alcool et une molécule d'eau, la plupart du temps éliminée par distillation azéotrope. Cette méthode a permis d'obtenir des 2-imidazolines possédant des substituants hydrolysables en position 2 comme la 2-(2-cyanométhyl)-imidazoline à partir du cyanoacétate d'éthyle et d'une diamine vicinale [25],



ou encore fonctionnalisées par un acétonide [26],

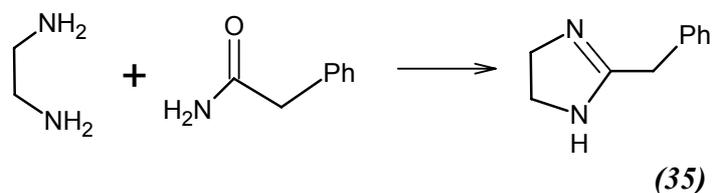


L'utilisation des ortho esters permet d'obtenir des 2-imidazolines possédant des substituants incompatibles avec les méthodes décrites précédemment, comme les acides comme les acides carboxyliques et leurs dérivés [27].

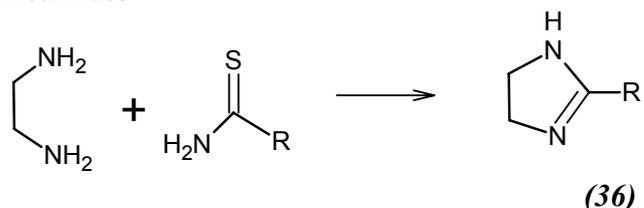


Ces méthodes directes permettent d'obtenir des 2-imidazolines diversement substituées, mais les rendements restent relativement faibles et ne permettent pas leur utilisation en synthèse.

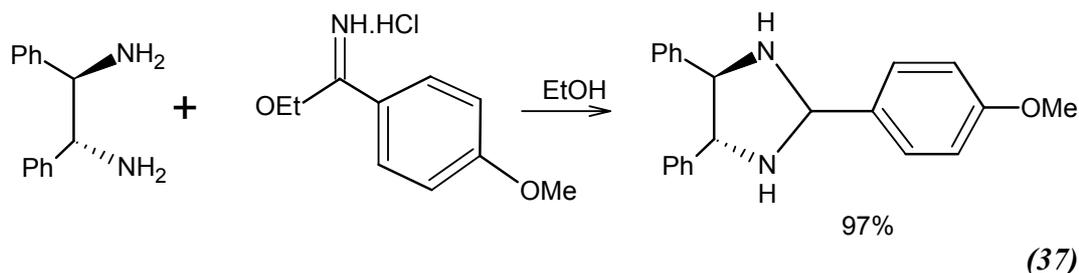
Le chauffage d'un excès d'éthylène diamine en présence de phénylacétamide à 200 °C conduit à la 2-imidazoline correspondante [28]



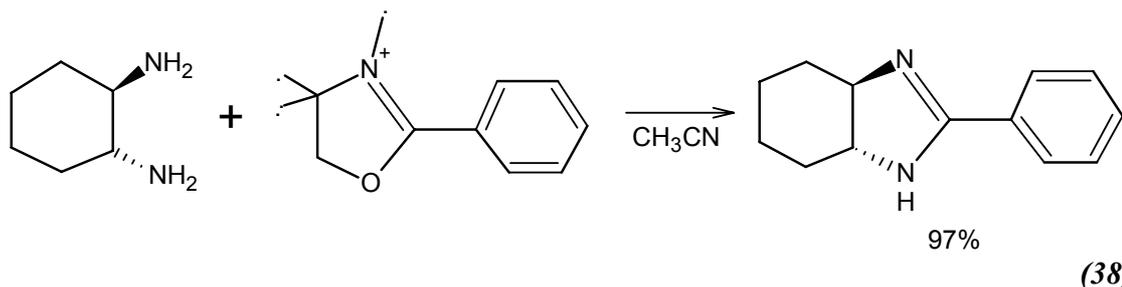
Cette réaction fonctionne également avec les thioamides



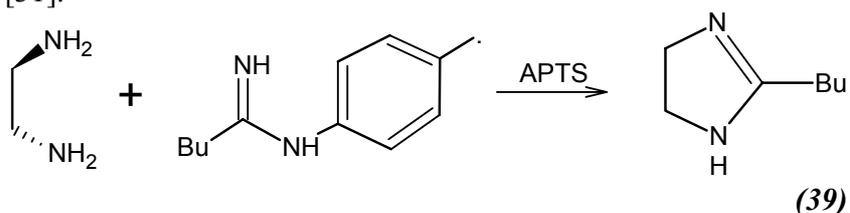
Parallèlement, l'utilisation des iminoéthers ou de leurs chlorhydrates, qui peuvent être vus comme une forme activée d'amides, constitue une méthode de synthèse particulièrement efficace. Chauffés en présence d'une diamine vicinale, ces derniers conduisent à la 2-imidazoline correspondante avec des rendements élevés [29].



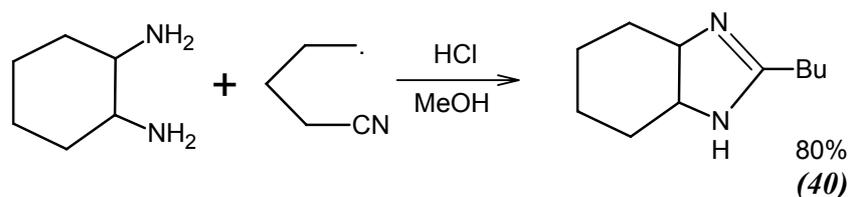
Plus récemment, des 2-imidazolines ont été préparées en utilisant des sels d'oxazolinium, plus simples à préparer et à manipuler, toujours avec un excellent rendement [30].



Les amidinines chauffées en présence d'une diamine vicinale et d'un acide fort conduisent également aux 2-imidazolines [31].

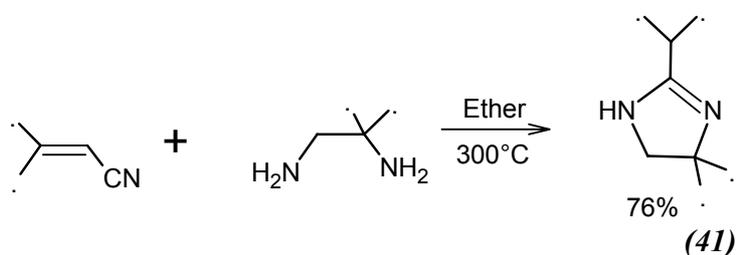


Une dernière classe de composés particulièrement intéressants pour la synthèse de 2-imidazolines à l'aide de diamines est celle des nitriles. Les diamines réagissent avec les nitriles aromatiques ou aliphatiques à des températures variant entre 140 et 250 °C pour conduire à des 2-imidazolines en libérant de l'ammoniac, avec de bons, voire très bons, rendements [32]. Cette réaction est relativement lente, mais une catalyse acide permet de l'accélérer de manière impressionnante.

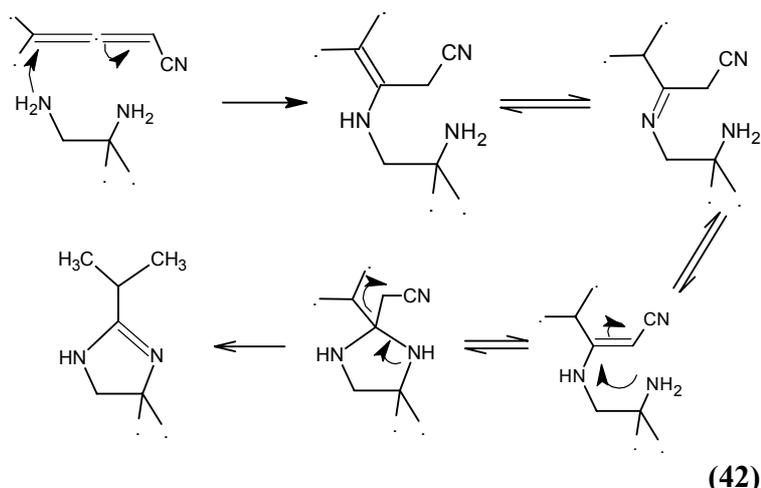


Un mécanisme plausible pour cette réaction a été proposé très tôt par Oxley et Short [33] qui supposent que les amidines sont des intermédiaires de la réaction, obtenues après addition de l'amine sur le groupe nitrile. L'amidine réagit alors comme dans le paragraphe précédent.

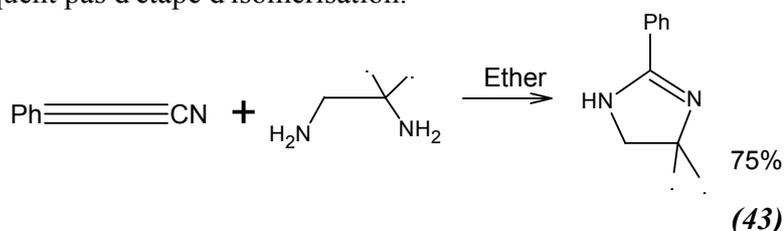
Les nitriles alléniques ou acétyléniques sont aussi d'excellents accepteurs de Michael qui peuvent subir une double addition en présence d'une diamine conduisant à la libération d'acétonitrile et à la formation d'une 2-imidazoline [34] avec de très bons rendements.



Le mécanisme de Sa réaction est relativement intéressant et se déroule 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  $\beta,\gamma$ -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 nécessitant 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.



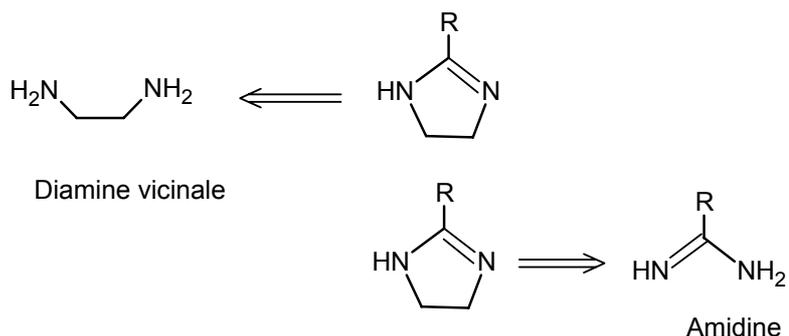
Dans le cas des nitriles acétyléniques, le mécanisme est sensiblement identique. La différence notable provient du fait que l'intermédiaire formé lors de la première addition est conjugué et ne nécessite par conséquent pas d'étape d'isomérisation.



Les différentes méthodes présentées précédemment utilisent une diamine et un acide carboxylique ou, d'une manière bien plus efficace, un de ses dérivés azotés. Ces méthodes nécessitent d'avoir à sa disposition une diamine, ce qui n'est pas toujours possible. Nous allons à présent étudier une autre grande voie de synthèse des 2-imidazolines basée sur l'utilisation des amidines.

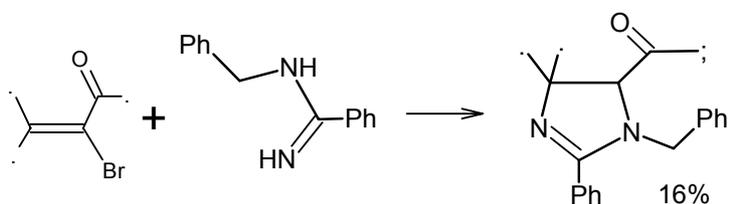
### 1.2. Synthèses impliquant les amidines

Dans les méthodes présentées jusqu'à présent, les imidazolines étaient formées par fermeture du cycle par un carbone en position 2 sur le système 3-4-5-1 préformé. L'utilisation des amidines ouvre une voie tout à fait différente puisque cette fois, c'est le système 1-2-3 qui est préformé, et la formation du cycle se fait par l'ajout de deux carbones correspondant aux positions 4 et 5.



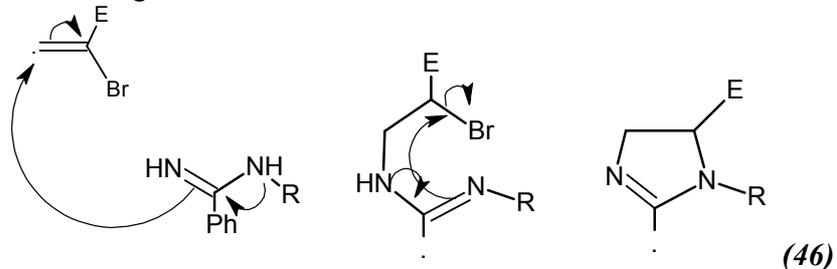
(44)

L'addition d'une amidine sur un accepteur de Michael possédant un groupe partant en a (classiquement un brome) a permis d'obtenir de manière stéréosélective des 2-imidazolines fonctionnalisées. [35]



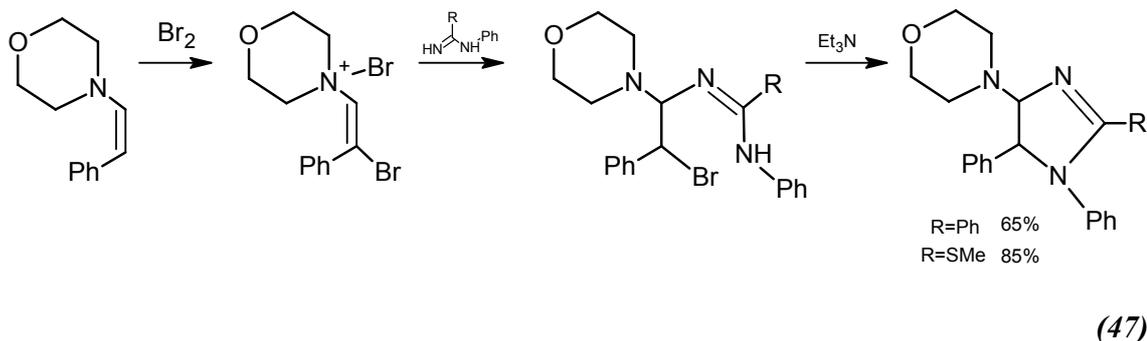
(45)

Un mécanisme plausible pour cette réaction se base sur deux étapes. La première est une addition sur l'accepteur de Michael et la seconde une substitution nucléophile du brome par l'azote de l'amidine n'ayant pas encore réagi.

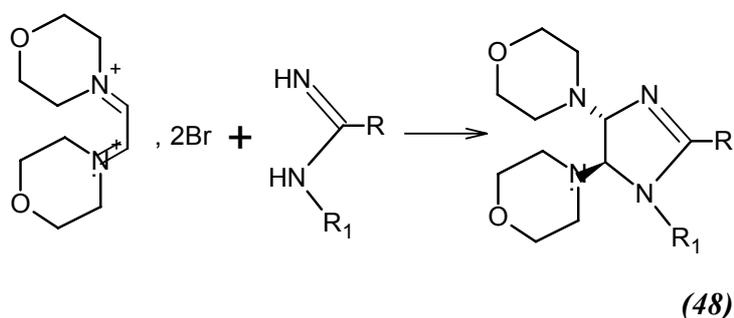


Bien que fort élégante, l'inconvénient de cette méthode, mis à part les faibles rendements qui limitent son utilisation en synthèse, est l'influence majeure des substituants qui peuvent changer entièrement le cours de la réaction.

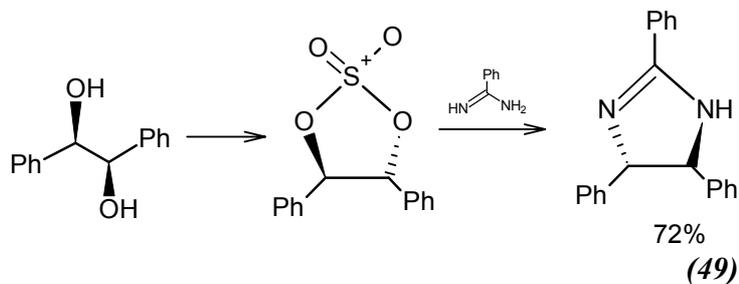
Sur un principe relativement proche, l'addition d'amidine sur un bromoiminium, facilement obtenu par bromation d'une énamine conduit à la formation d'une 2-imidazoline avec de bons rendements [36].



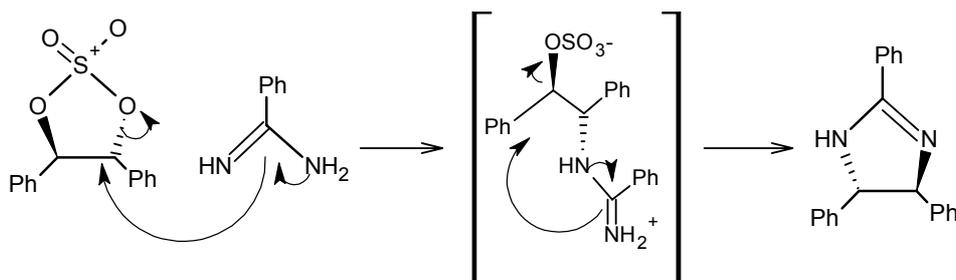
Cette méthode a aussi été utilisée avec succès sur les dibromo-diiminiums [37].



Pour finir notre étude des amidines, nous décrivons une synthèse énantiosélective des 2-imidazolines à partir de sulfates cycliques [38] facilement obtenus à partir de 1.2-diols énantio-purs synthétisés par la méthode de dihydroxylation asymétrique de Sharpless.



L'énantiosélectivité de cette réaction provient de la stéréospécificité du mécanisme SN2. 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 énantiomériquement pure. Notons que du fait de l'équilibre entre les deux formes tautomères des 2-imidazolines, le diol utilisé doit être *syn* et identiquement substitué, afin de conférer à l'anion du produit formé une symétrie C<sub>2</sub>.



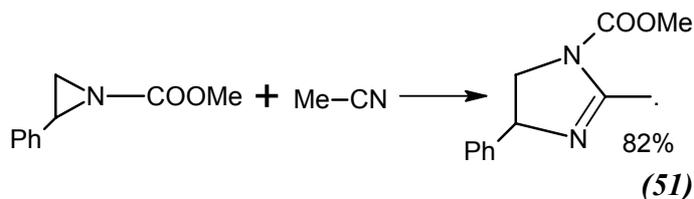
(50)

Les méthodes utilisant les amidines sont relativement puissantes, principalement du fait de leurs régio-, stéréo- et énanti-sélectivités, même si parfois les rendements sont faibles.

### 1.3. Et les autres...

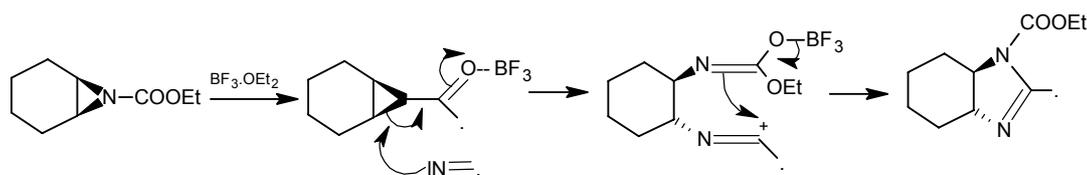
Hors de ce schéma général, d'autres méthodes permettent également d'obtenir de manière efficace des 2-imidazolines. Les plus originales d'entre elles utilisent les aziridines, soit comme composé de départ, soit comme intermédiaire au cours de la synthèse.

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 [39].



(51)

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 attaquant alors le carbone du nitrile pour former le cycle de l'imidazoline.

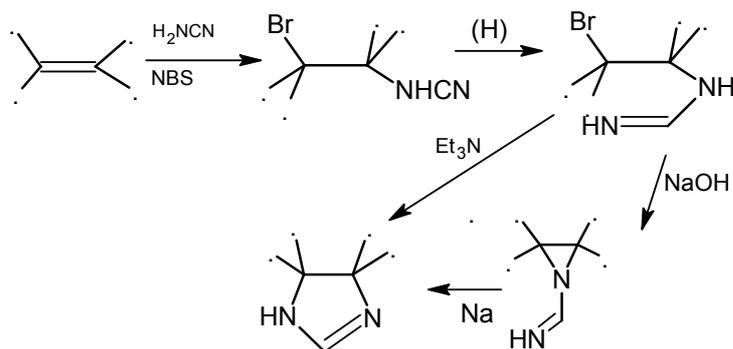


(52)

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 alcoololyse et d'un traitement basique [40].

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 ensuite réduit pour donner, après traitement basique, une imidazoline[41]. 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.



(53)

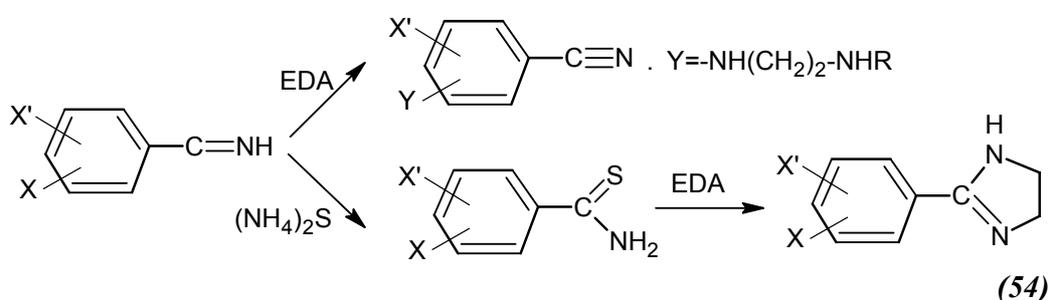
Les méthodes à la disposition du chimiste pour synthétiser des imidazolines sont donc relativement nombreuses, mais toutes sont de nature ionique, avec les avantages et les inconvénients que cela comporte. Les cycles à cinq chaînons étant faciles à construire par voie radicalaire, nous avons décidé d'étudier la possibilité de formation d'imidazolines par cette méthode.

## 2. Synthèse sélective des imidazolines

### 2.1. Les réactions de quelques *ortho*- et *Para* nitriles aromatiques halogéné avec de l'éthylènediamine :

Une étude a été réalisée sur la synthèse d'une dérivée d'imidazoline ou il a été constaté que la réaction de l'éthylène diamine (EDA) avec les benzonitriles halogénés *ortho*-et/ou *para* n'a pas mené aux imidazolines prévues : on a observé à la place une substitution nucléophile aromatique compétitive (SN Ar). La synthèse sélective de ces imidazolines a été réalisée par l'addition nucléophile d'EDA aux dérivés de thiobenzamide. [42]

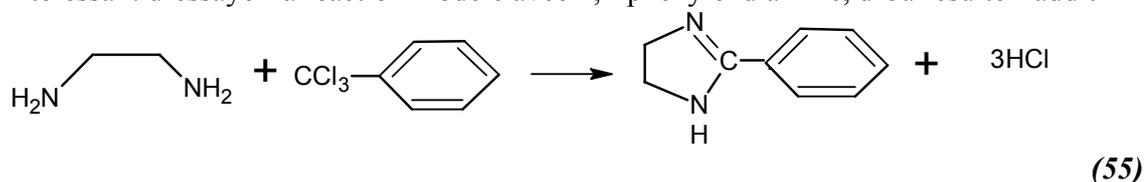
La différence dans la réactivité entre les nitriles et les dérivés de thioamide a été estimée par une approche orbitale de frontière au niveau de RHF/6-31G\*\* qui a prévu une plus grande réactivité des thiobenzamides substitués vers l'addition nucléophile d'EDA.



### 2.2. Synthèse du 2-phenyl-2-imidazoline :

Récemment, nous avons trouvé une chimie intéressante dans laquelle (chlorodicyanovinyl) benzène réagit avec un excès de l'éthylène diamine pour donner 2-phenyl-2-imidazoline à température ambiante. [43] Il semble que la réaction procède pour former en premier un additif d'énaminonitrile, qui donne plus tard l'anneau stable d'imidazoline par l'attaque nucléophile de l'amine terminale vers le carbone électropositif d'énamine.

Il était intéressant d'essayer la réaction modèle avec 1,2-phenylendiamine, d'où résulte l'additif



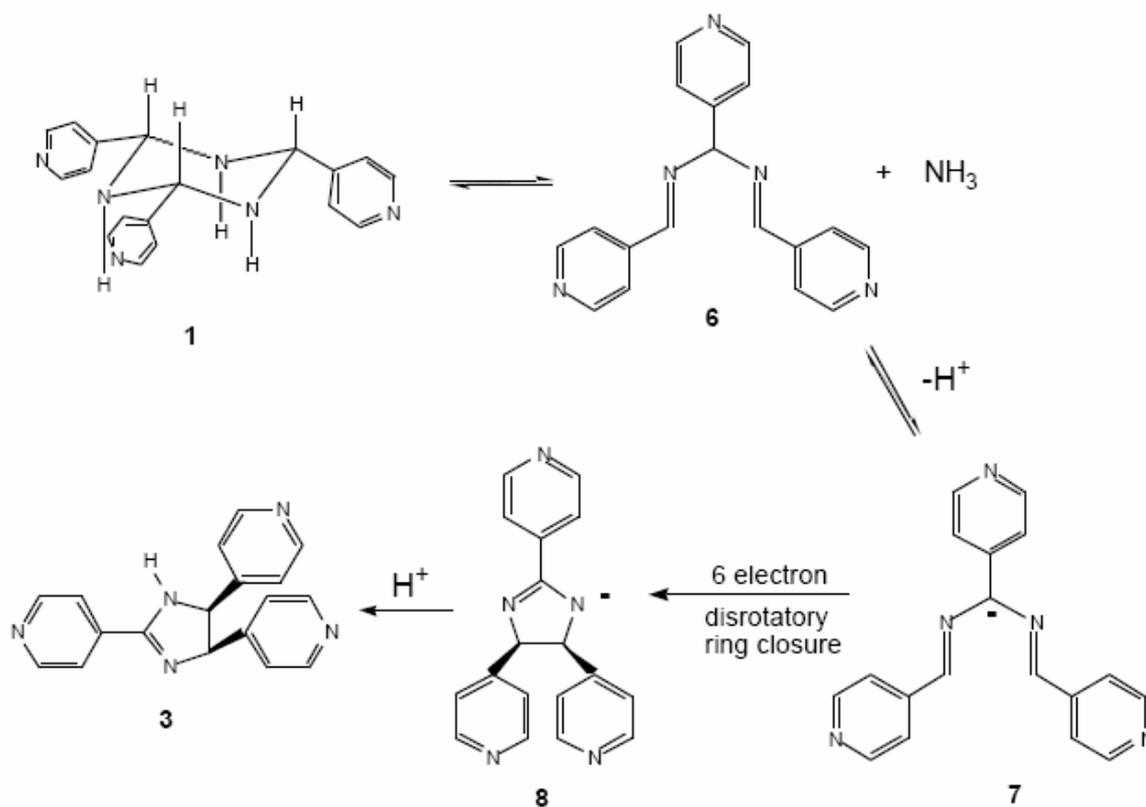
### 2.3. Synthèse des analogues d'imidazoline de la famille de kainoid :

Dans un effort d'imiter les activités anthelminthiques et insecticides de 1 kainic et les 2 acides domoïque avec des composés d'une structure plus simple et d'une accessibilité beaucoup plus facile, de hautes fonctionnalités des imidazolines ont été préparés. Ceci a impliqué une synthèse convenablement de protégé - les dérivés acides aminoglutamique en tant qu'intermédiaires principales, qui ont été condensées avec des ortho esters pour produire les composés désirés. [44]

### 2.4. Synthèse des imidazolines à partir de la conversion de l'hexahydrotriazines :

La chimie des hexahydrotriazines est apparue dans la littérature depuis 1800's

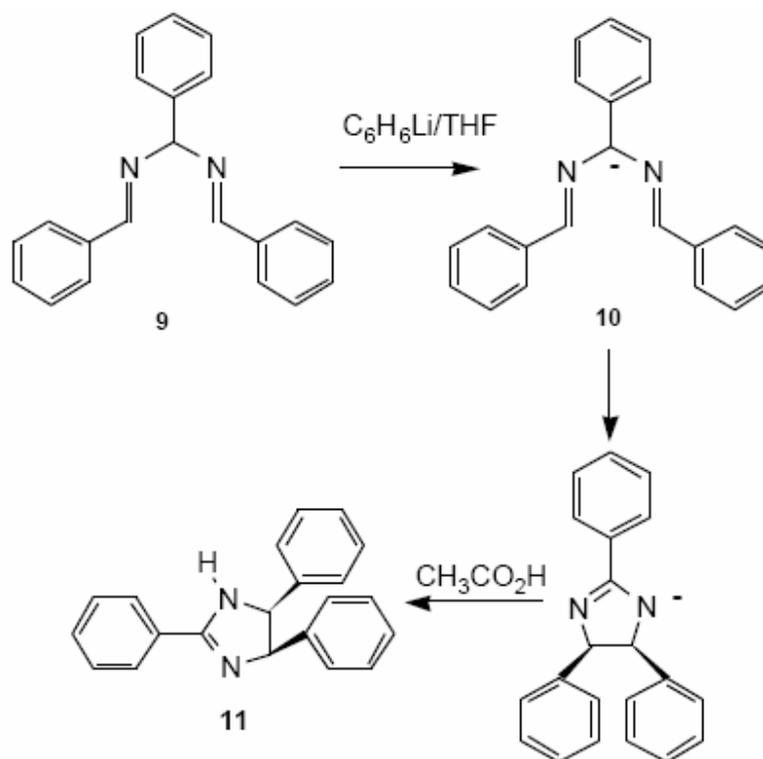
L'hexahydrotriazine 1a été isolé, sa décomposition a mener a la formation de l'imidazoline (5), le mécanisme proposé est montré dans le schéma I. [45]



Scheme I

(56)

L'hexahydrotriazine **1**, qui perd l'ammoniaque pour donner le diimine **2**. La stéréochimie de transport de **2** est prévue de l'antiperiplanar Grob- comme une fragmentation de **1**. Une déprotonation par la base (probablement ammoniacque puisque la solution en est saturée) suivie d'une fermeture électrocyclique disrotatoire donne l'anion **4**. Qui par protonation donne l'Imidazoline **5**. Ce mécanisme explique adéquatement la stéréochimie cis des anneaux de pyridine dans le produit. Pour affirmer ce mécanisme une hexahydrotriazine **1** a été dissous dans  $\text{d}_6\text{-DMSO}$  et placé dans un tube scellé. Le tube scellé a été chauffé à  $110^\circ\text{C}$  pendant 24 heures. L'analyse de la solution à ce moment-là a indiqué la présence de l'Imidazoline **5** seulement. Une recherche sur la structure des aryle substituées d'Imidazoline a indiqué un exemple de ce qui semble être une fermeture électrocyclique d'un cycle d'anion analogue pour une conversion de **6** à **8** montrée ci-dessous. Il s'avère ainsi que ce type de cyclisation des aryles substitués  $\beta$ -diimines peut être générale.



(57)

### 3. Mécanisme de la réaction :

Pendant les différentes synthèses, nous avons pu remarquer que généralement la réaction de synthèse d'alkyl Imidazoline était une réaction qui se passait en deux étapes, dans la première étape nous avons l'amide correspondante qui se formait, ce qu'on a pu vérifier par l'analyse infra rouge du produit, c'est une réaction très simple, sous l'effet de la chaleur l'amine réagit avec l'acide pour donner l'amide correspondant avec libération d'une mole d'eau d'après la première étape (voir schéma, étape 1)

Dans la deuxième étape, l'amide se transforme en Imidazoline avec libération d'une autre molécule d'eau

Pour cette raison nous proposons un mécanisme de réaction qui se passe en deux étapes :

#### Première étape :

La première étape de la réaction a pu être réalisée sans catalyseur mais le produit formé n'est qu'une amide, pour pousser la réaction plus loin on a du faire appel à un catalyseur : le tertio-butylate de potassium  $K^+/t\text{BuO}^-$ .

#### Deuxième étape :

La deuxième étape est la cyclisation, c'est une transformation qui n'est pas aussi facile qu'elle le paraît en effet on a fait appel à une base très forte NaOH ou tertio-butylate de sodium qui va pouvoir arracher le proton (voir schéma étape 2).

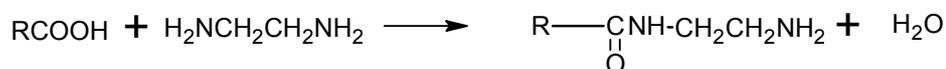
Deux possibilités vont s'offrir, soit c'est l'hydrogène du milieu qui va être arraché, et nous aurons la formation du produit : 1 soit c'est l'hydrogène de la fin qui va être arraché, et nous aurons le produit : 2 qui va se former.

La double liaison va se rompre, sous l'effet de la température nous aurons les deux corps en équilibre (1et2), la dernière étape est la l'anion  $\text{OH}^-$  qui vient s'ajouter au proton afin de libérer une mole d'eau et former l'Imidazoline.

### 3.1. Mécanisme de la réaction proposé:

#### Première étape :

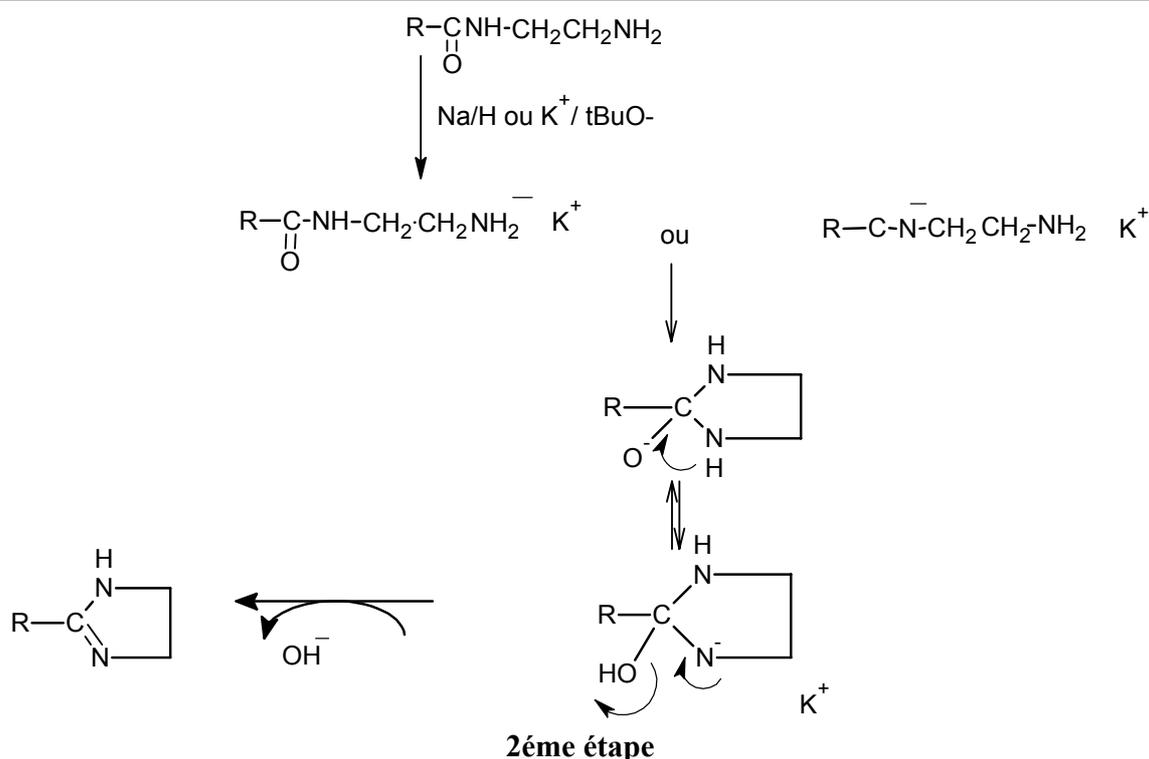
Sous l'effet de la chaleur nous avons la formation de l'amide accompagné d'une libération d'une mole d'eau selon la réaction suivante :



#### 1<sup>ère</sup> étape

#### Deuxième étape :

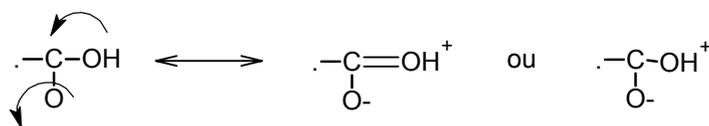
C'est la catalyse par transfert de phase, le catalyseur utilisé est le tertio-butylate de sodium ; sous l'effet de la chaleur et sous l'influence du catalyseur on obtient la formation de l'imidazoline (cyclisation de l'amide avec libération d'une autre mole d'eau).



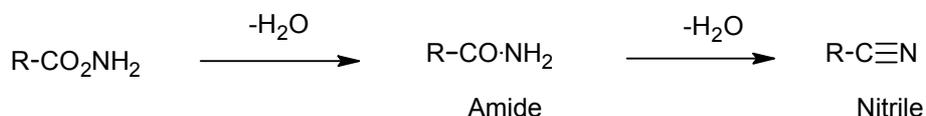
La synthèse de l'alkyl imidazoline est une réaction bi moléculaire nucléophile. C'est le produit synthétisé par irradiation par micro-onde qui a été suivi de près, nous remarquons que la cyclisation de l'anneau n'est pas toujours évidente ou bien elle s'effectue et clivage de l'anneau est tellement rapide que nous ne pouvons remarquer sa présence par analyse infra rouge et par résonance magnétique nucléaire, étant donné l'instabilité de la molécule.

C'est ce qui nous a incité à utiliser un catalyseur qui va jouer le rôle d'un agent de transfert en effet les réactions de substitution nucléophile par l'anion transféré sont celles qui sont le plus souvent mises en œuvre en transfert de phase. L'acide est partiellement soluble dans la phase organique mais nécessite pour réagir l'action d'un réactif de l'autre phase.

Le groupement fonctionnel des acides carboxyliques réunit le groupe OH (alcool) et le groupe C=O, aldéhyde ou cétone. Les deux groupes sont engagés dans une structure mésomère ou résonnante dans laquelle ils perdent leur individualité.



Les acides carboxyliques quoique acides faible, sont notablement dissociés en solution aqueuse. Cette acidité est attribuable à l'effet inductif-attractif exercé par les deux oxygènes mais aussi et surtout à la stabilisation par résonance de l'ion carboxylate R-COO<sup>-</sup> base conjuguée des acides. Le carbone fonctionnel des acides est nettement moins électrophile (moins réactif vis-à-vis des nucléophiles) que celui des aldéhydes et des cétones.



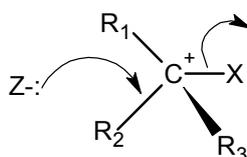
### 3.2. Réaction de substitution biomoléculaire nucléophile

Le processus de dérivation de l'imidazoline représente une réaction de substitution bi moléculaire nucléophile, comme dans la quaternation d'autres amines tertiaire (schéma) le taux de réaction dépend de la force nucléophile de la base nitrogène et de facilité le départ du groupe partant.

Du point de vue cinétique, substrat et réactif nucléophile sont importants dans l'étape déterminante de la réaction : la vitesse de la réaction dépend de leur concentration respective :  $V=K [\text{substrat}] [\text{réactif nucléophile}]$ .

Le mécanisme de la réaction de substitution bi moléculaire nucléophile (S.N.2).

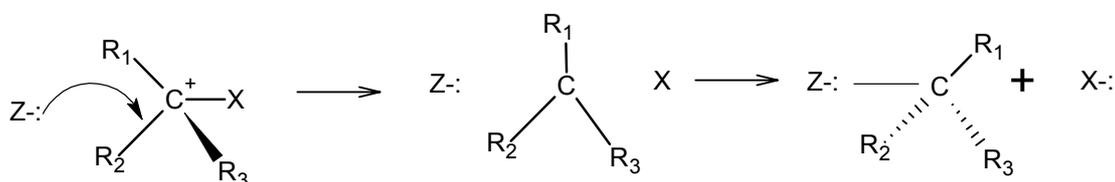
La rencontre (choc) du substrat et du réactif est ici nécessaire pour que la réaction ait lieu : la réaction est dite concentrée : schéma : 1



**Schéma : 1**

Le passage par un complexe intermédiaire est du a un début de formation de liaison Z-C par fixation du réactif nucléophile à l'atome de carbone substitué et à un début de rupture de liaison C-X.

Pratiquement, la fixation du nucléophile Z : et le départ du nucléophile X sont simultanés :



**Schéma : 2**

Nous passons du substrat au produit substitué par une inversion de configuration appelée inversion de Walden, donc la vitesse devient égale :  $V=K[\text{R-X}][\text{Z} : ]$

C'est une réaction d'ordre globale égale a deux, d'où son nom SN2, ou réaction bi moléculaire.

#### 4. Application des 2-imidazolines

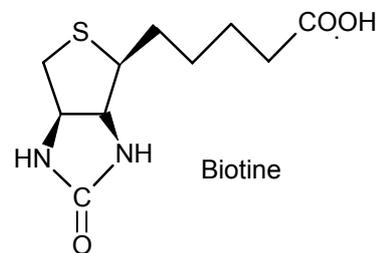
Les 2-imidazolines ne montrent toutefois pas un potentiel thérapeutique immense et c'est principalement en tant qu'intermédiaires de synthèse que les 2-imidazolines expriment toutes leurs possibilités. Les deux grandes classes de molécules que l'on peut obtenir sont les diamines vicinales, d'un grand intérêt en chimie de coordination et les imidazoles dont les propriétés biologiques et pharmacologiques ne sont plus à démontrer.

##### 4.1. Les diamines vicinales

Sur le plan chimique, les diamines vicinales sont d'excellents ligands qui, lorsqu'ils sont disponibles sous forme énantiomériquement pure, peuvent servir d'auxiliaire chiral en synthèse asymétrique. Cette utilisation a conduit les chimistes à développer un grand nombre de voies de synthèse de diamines vicinales énantiosélectives ou non [46].

Les diamines vicinales permettent un rapprochement entre la chimie de coordination, domaine plutôt centré sur la catalyse, et la pharmacologie.

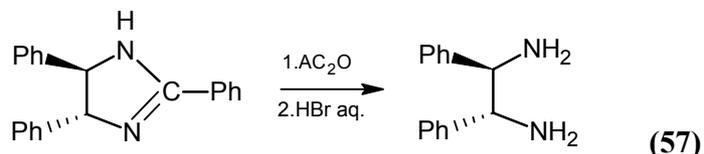
Les diamines vicinales (1,2-diamines) ont un potentiel important, tant sur le plan chimique que pharmacologique. De nombreuses substances naturelles possèdent le motif 1,2-diamine, parmi lesquelles il est possible de citer la biotine (vitamine H) ou les pénicillines, ou de nombreux antiarythmiques, antidépresseurs, antihypertenseurs, antipsychotiques, analgésiques ou anxiolytiques.



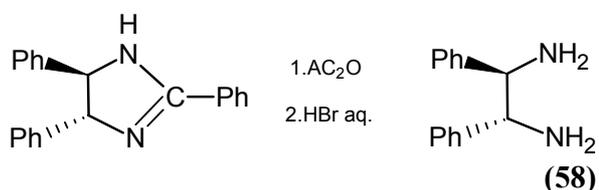
(56)

La synthèse des diamines vicinales à partir des 2-imidazolines est relativement facile et différentes conditions sont utilisables pour réaliser cette transformation.

A titre d'exemple, nous pouvons citer la synthèse de la diphényléthylènediamine par Saigo [47] où la 2-imidazoline est dans un premier temps activée par l'anhydride acétique, puis l'intermédiaire obtenu est ouvert par une solution aqueuse d'acide bromhydrique.



L'hydrolyse de l'imidazoline peut également être effectuée en milieu basique, plus ou moins concentré, comme le montrent les travaux de Kohn qui utilise des conditions allant de la barvte hydratée en tube scellé, au reflux d'un mélange eau/méthanol en présence de soude diluée [48].



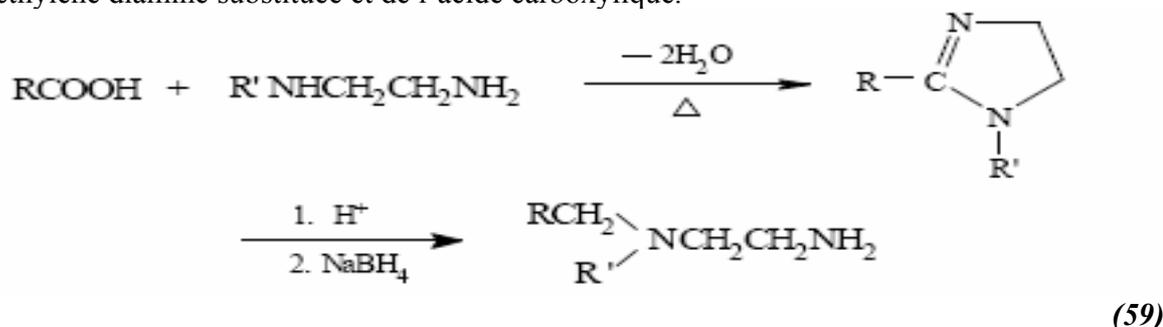
## 4.2. L'ouverture du cycle par hydrolyse

Les imidazolines sont des composés instables dont en particulier l'hydrolyse est relativement facile. Des études leur ont été consacrées comparativement à la réaction décrite par Mayers [49], la réaction d'Imidazoline avec le borohydrure de sodium réalise non seulement la réduction de la double liaison C=N mais l'ouverture du cycle. La réaction rapportée par Mayers fournit une méthode importante pour la préparation des aldéhydes des composés hétérocyclique, cette réaction d'ouverture du cycle de réduction fournit une nouvelle méthode pour synthétiser l'éthylène diamine substituée des composés hétérocyclique.

Dans la réaction de réduction d'ouverture du cycle du 2-imidazoline, la double liaison polarisée du C=N dans 2-imidazoline est réduite par le borohydrure de sodium et est enfoncé. [50] Nous pensons que la réduction de la double liaison C=N est juste comme la réduction de la double liaison C=O avec le borohydrure de sodium. Dans cette réaction le borohydrure de sodium donne l'ion d'hydrure comme réactif nucléophile, et l'ion d'hydrure attaque l'atome de carbone électron déficient dans la double liaison C=N. quand l'acide est ajouté, la formation de l'ion nitrogenium améliore le caractère électrophile de l'atome de carbone, rendant la réduction facile a se produire. Comme l'Imidazoline est un cycle a 5membres, la double liaison C=N est susceptible de se casser pour former le produit obtenu par ouverture du cycle quand il est réduit en une liaison simple C-N ; si N-1, N-3 dans 2-

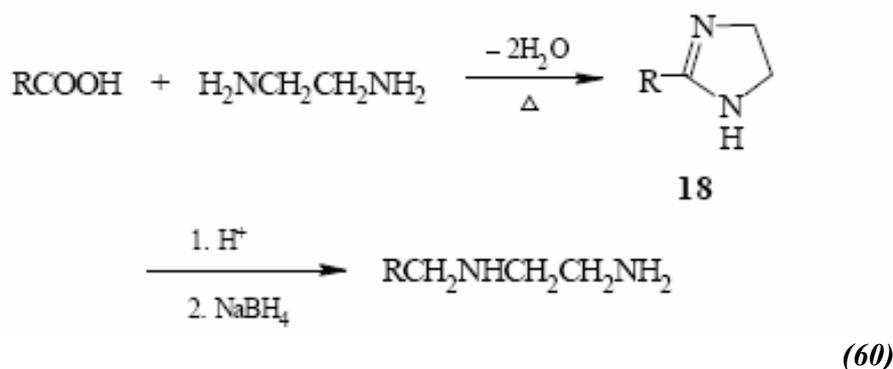
Imidazoline ne sont pas substitués, la réaction d'ouverture du cycle se produit entre N-1 et C2 ou entre C2 et le N-3 et on obtient le N-monoalkyléthylènediamine.

L'Imidazoline comme on la déjà mentionner peut être préparé à partir de l'acide carboxylique et l'éthylène diamine ou l'éthylènediamine substituée, [51] ainsi la réaction de réduction d'ouverture du cycle de l'Imidazoline fournit une méthode nouvelle pour la préparation de l'éthylène diamine substituée et de l'acide carboxylique.

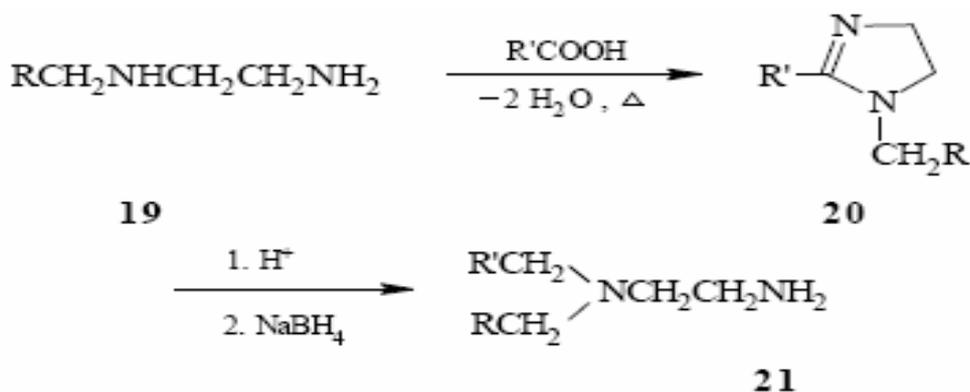


En cette méthode de synthèse, l'acide carboxylique et l'alkyl-éthylènediamine sont employés autant que produit de départ, et le groupe alkyle est attaché à l'atome secondaire de l'azote en éthylène diamine par l'intermédiaire de l'Imidazolines. [52]

La réaction spéciale de l'ouverture du cycle Imidazoline à 5membres a ainsi plus d'importance dans la synthèse organique que la réduction de la double liaison C=N dans les composés hétérocycliques à 6 membres ou d'autres composés avec une double liaison C= N. C'est une nouvelle méthode [53] dont l'itinéraire synthétique est comme suit :



N-alkyléthylènediamine 1 peut réagir avec des acides carboxyliques par l'intermédiaire de la cyclisation et donner 1,2-disubstitué 2-imidazoline 2, et par la réaction d'ouverture du cycle de réduction du composé 2 on obtient le N-éthylènediamine N-dialkyle 3

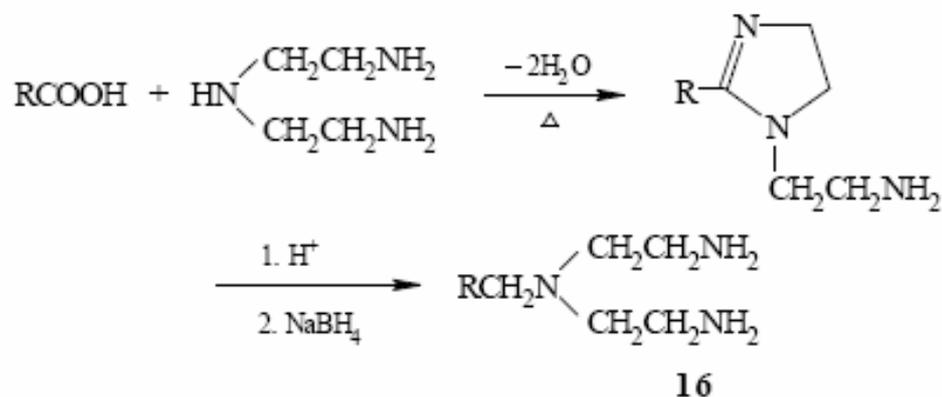


(61)

Il existe aussi une autre méthode pour la préparation du 4-alkyl diéthylènetriamine a partir de l'imidazoline [54]

La réaction d'ouverture du cycle de la réduction de l'imidazoline est non seulement employée dans la synthèse des N-monoalkyl éthylènediamines, N,N-dialkyléthylènediamines, mais dans la synthèse des 4-alkyl diéthylènetriamines.

Par exemple, l'itinéraire synthétique pour 4-dodecyl le diéthylènetriamine 4 décrit en cet article est comme suit :

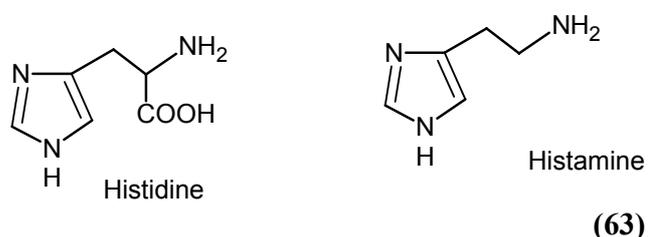


(62)

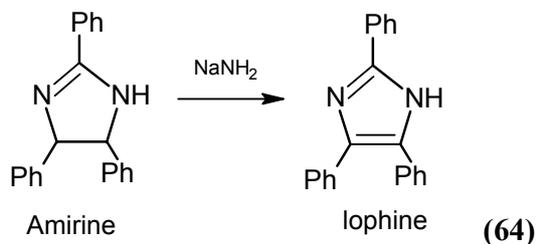
### 4. 3. Les imidazoles

Les imidazoles représentent l'autre débouché important des 2-imidazolines. D'un point de vue biologique, l'imidazole, présent dans l'histidine, est une base de Lewis intervenant entre autre de manière majeure dans le transport et le stockage de l'oxygène dans le sang et les muscles. En effet, dans l'hémoglobine comme dans la myoglobine, l'hème est coordonné par deux histidines, l'une dite proximale se coordine directement au fer de l'hème, l'autre est dite distale et assure, grâce à des couplages antiferromagnétiques, la réversibilité de la fixation de l'oxygène au site actif qui, sinon, conduirait à une oxydation irréversible de l'hème, comme ce qui est observé sur les systèmes biomimétiques.

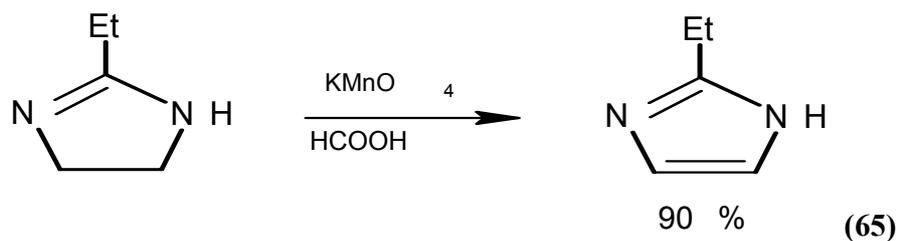
Parmi les voies métaboliques de l'histidine, nous pouvons citer sa transformation en histamine, médiateur des phénomènes inflammatoires et de la sécrétion gastrique acide, par simple décarboxylation.



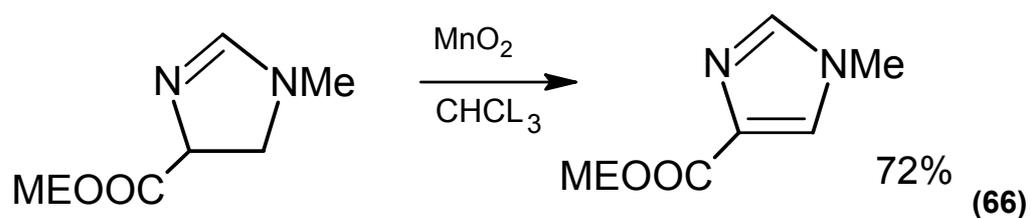
Les imidazoles sont facilement obtenus à partir des 2-imidazolines par oxydation. De nombreuses méthodes ont été décrites pour effectuer cette transformation dont la pyrolyse en présence de catalyseurs métalliques comme le nickel, le fer, le platine, le palladium, le cuivre ou encore l'argent, ne sont pas suffisamment douces pour pouvoir tolérer des fonctions sensibles. Dans certains cas, une simple déprotonation suffit à provoquer l'oxydation à l'air [55].



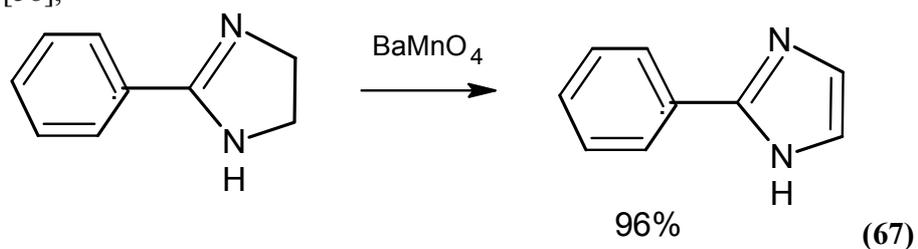
Mais la plupart du temps, les méthodes classiques d'oxydation de la chimie organique sont amplement suffisantes pour réaliser cette transformation. Ainsi, le permanganate de potassium en présence d'acide formique [56].



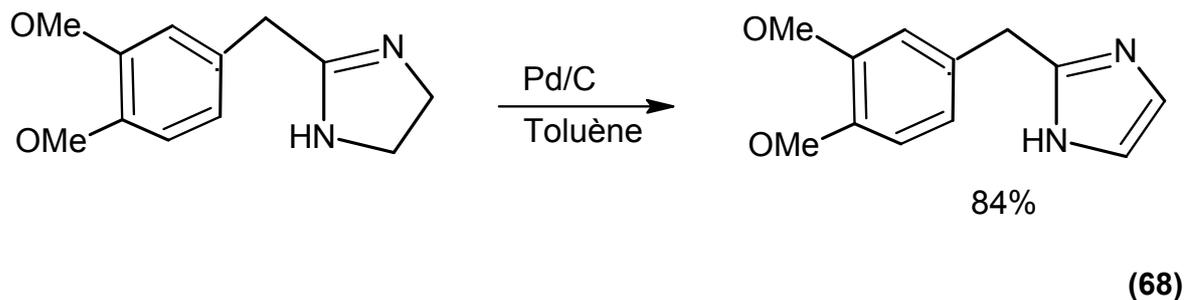
Le dioxyde de manganèse [57],



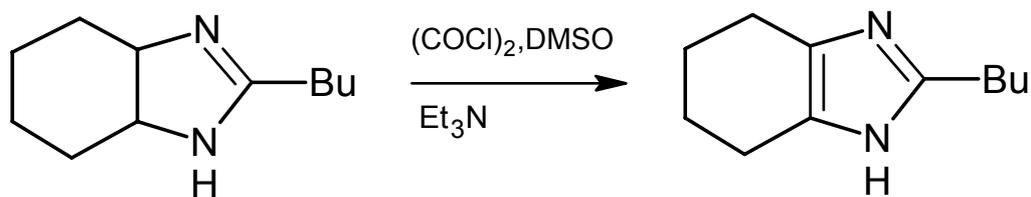
le manganate de baryum [58],



le palladium sur charbon au reflux du toluène [59],



ou encore les conditions de Swern [60]



(69)

ont été utilisées avec succès pour conduire aux imidazoles correspondants avec de très bons, voire d'excellents, rendements.

#### 4.4. Les acides organiques :

On détermine l'importance de l'utilisation des acides organiques dans la synthèse de l'imidazoline et surtout pour ses applications comme agent tensio-actif ; car la longueur de la chaîne alkylée et sa ramification change non seulement la structure de la molécule mais aussi son application donc le choix de l'acide est très important [61.62].

Une étude a été réalisée par Pty Ltd de Witco Australie sur l'identification et l'application de l'imidazoline (à partir d'acide gras de Varisoft 3690) comme agent tensio-actif et les résultats de leur recherche sont présentés ci-dessous :

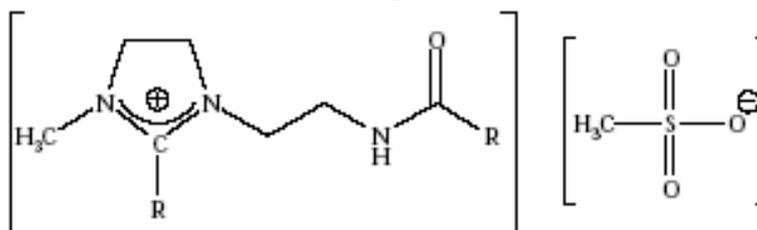
**Produit:** 1-méthyl-2-noroléyl-3-amido-acide oléique éthylimidazoline – méthylsulfate ou ammonium quaternaire de méthosulfate oléique d'imidazoline

Le poids moléculaire correspondant au représentant la formule moléculaire est 739 ; le poids moléculaire pour ces constituants est 691 - 743

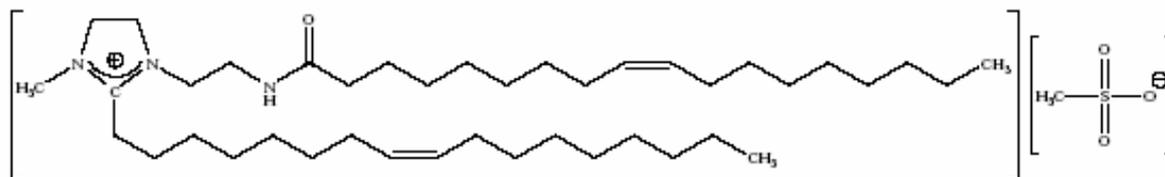
La formule moléculaire représentative basée sur l'acide gras prédominant (acide oléique) serait :  $C_{42}H_{80}O_5N_3S$

#### Structure chimique :

Structure générique



Composé principal



#### 4.4.1. Commentaires sur l'identité chimique :

Le produit chimique annoncé est un UVCB et se compose d'un mélange de produits chimiques relatifs.

Les produits chimiques ont la même structure générique (voir ci-dessus) mais diffèrent dans la longueur et le degré de l'insaturation dans les chaînes alkyliques. Les chaînes alkyliques sont dérivées des acides gras et la composition des acides gras de Varisoft 3690 est donnée. Varisoft 3690 a la même structure générique que Varisoft 475, étant manufacturé par l'intermédiaire du même processus. Cependant, les résidus d'acide gras des deux produits sont dérivés de différentes sources - Varisoft 3690 acides gras sont dérivés des huiles et Varisoft 475 acides gras de suif. Pour la comparaison les composants d'acide gras de Varisoft 475 sont également énumérés ci-dessous. Varisoft 475 est employé comme ramollissant de tissu et dans les produits des soins de cheveux.

#### 4.4.2. Composants principaux d'acide gras de Varisoft 3690 : [67]

<i>Nom</i>	<i>Formule moléculaire</i>	<i>Poids %</i>
9-tetradecenoic acide	C14H28O2	3
Acide 9-hexadecenoic (acide palmitoléique)	C16H32O2	6
Acide 9-octadecenoic (acide oléique)	C18H34O2	73
Acide 9,12-octadecadienoic (acide linoléique)	C18H32O2	8
Acide 9, 12,15-octadecatrienoic (acide linoléique)	C18H30O2	1

---

#### Composants principaux d'acide gras de Varisoft 475 : [65]

<i>Nom</i>	<i>Formule moléculaire</i>	<i>Poids %</i>
Acide tetradecanoïque (acide myristique)	C14H30O2	3
Acide hexadecanoïque (acide palmitique)	C16H32O2	27
Acide 9-hexadecenoïque (acide palmitoléique)	C16H32O2	5
Acide octadécanoïque (acide stéarique)	C18H36O2	18
Acide 9-octadecenoïque (acide oléique)	C18H34O2	42
Acide 9,12-octadecadienoïque (acide linoléique)	C18H32O2	4
Acide 9,12,15-octadecatrienoïque (acide linoléique)	C18H30O2	1

---

Etant donné la nature ionique de la substance annoncée et de son poids moléculaire élevée on le prévoit à basse pression de vapeur. À l'origine la solubilité dans l'eau a été déterminée en additionnant 5g de la substance annoncée à 5 ml d'eau. Après agitation pendant un jour et centrifugation, on a observé un mélange uniforme, suggestion d'une solubilité dans l'eau de >1000 g/l. Cette solubilité extrêmement élevée contraste brusquement avec la valeur de 19.2 mg/l donnés pour le produit analogue Varisoft 475.

Comme remarquable ci-dessus, ceci contient le même centre d'ammonium quaternaire que la substance annoncée mais diffère dans la taille et les proportions des substituant alkyliques dérivés d'acide gras. Des éclaircissements de cette anomalie ont été demandés de l'avis, qui a alors indiqué que la solubilité de la substance annoncée a été examinée à 50 mg/l et une légère brume a développé indiquer une dispersion plutôt qu'une solution. En conséquence, l'avis indique maintenant que la solubilité dans l'eau de la substance annoncée devrait être considérée comme 50 mg/l.

Le produit chimique annoncé contient les chaînes aliphatiques d'hydrocarbure couplées à un groupe polaire d'extrémité.

Cette constitution indique que le matériel aura des propriétés d'agent tensio-actif. Une explication possible pour l'anomalie entre les deux mesures de solubilité dans l'eau pour la substance annoncée peut se situer dans la formation des micelles par cette substance tensio-active. Dans l'étude originale la concentration de la substance a excédé sa concentration critique en micelle (CMC). En conséquence, les micelles ou d'autres structures tertiaires ont résulté, solubilisant la substance et une solution uniforme a été observée.

Dans le dernier essai, la concentration de la substance était au-dessous du CMC et par conséquent il ne pouvait pas former des micelles. On a observé la précipitation de la substance pendant que la concentration de excédait "la solubilité vraie». Cette explication serait confirmée à la valeur observée de 19.2 mg/l étant une "vraie solubilité" observé pour Varisoft 475. Cependant, sans détails de l'essai pour Varisoft 475 et le CMCs pour les deux substances, cette hypothèse ne peut pas être vérifié.

### **Utilisation, volume et formulation**

Le produit chimique annoncé doit être employé comme additif dans la fabrication de toilette et de tissu facial. Il sera employé exclusivement à un emplacement en Australie.

### **5. Fonctionnalisation de l'imidazoline :**

Plusieurs études ont été réalisées sur la fonctionnalisation des imidazolines, parmi eux leur utilisation majeure dans domaine chimique et industriel. [63, 64]

Le plus grand domaine d'application pour les imidazolines est dans les dispersants pour des huiles à moteur et d'autres lubrifiants, et dans certains dispersant détergents pour des carburants. Les additifs de lubrifiant fonctionnent principalement pour réduire la formation des gisements vernis dans les moteurs à combustion interne en inhibant l'agrégation des particules, en solubilisant les liquides huile-insolubles, et par l'espèce acide neutralisante formée dans le processus de combustion.

#### **5.1. Additifs pour lubrifiant et carburant**

Cependant, toutes les imidazolines ont été utilisées pour différents produits [68], des Post-traitements des succinimides sont généralement utilisés pour l'amélioration d'exécution en huiles à moteur [69- 70].

Des imidazolines sont également employées dans le dispersant, inhibiteurs pour les huiles de graissage pour les moteurs [71].

Sans compter que les moyens plus communs de lier les parties hydrophobes à longue chaîne aux imidazolines par l'intermédiaire de différentes réactions chimiques ; qui sont utilisés par la suite dans une autre classe importante des dispersants [72-73].

#### **5.2. Comme inhibiteur de corrosion des systèmes de production de pétrole dans les gisements de pétrole en mer :**

Sur l'examen du développement et de la demande d'inhibiteur de corrosion de gisements de pétrole, la synthèse de l'imidazoline a été effectuée. [74]

Une série de composés d'imidazoline a été synthétisée par les méthodes de séchage par solvants et de séchage sous vide.

Après la réaction de l'imidazoline avec de l'oxyde d'éthane, le composé produit a été employé pour réagir avec de l'hydrocarbure d'halogène et l'acide poly phosphorique respectivement ;

Enfin un agent avec les performances d'inhibiteur de corrosion, de la stérilisation et de désincrustant a été obtenu. Les structures des composés ont été caractérisées par le spectre d'infrarouge de transformation de Fourier.

Les rapports entre l'efficacité d'inhibition de corrosion des composés et leurs structures ont été étudiés afin de déterminer la structure d'un nouvel inhibiteur de corrosion. L'inhibiteur de corrosion choisi a été évalué par une série d'expériences pour comprendre les caractéristiques du dérivé d'imidazoline et de quelques facteurs principaux liés à la production de pétrole dans les gisements de pétrole de la Chine.

Les résultats expérimentaux ont prouvé que cet inhibiteur de corrosion a l'exécution exceptionnelle de l'inhibition de corrosion et de la stérilisation, et conviennent à l'inhibition de corrosion des systèmes d'abstraction d'huile avec une teneur élevée d'eau dans les gisements de pétrole en mer.

- La chimie de coordination de l'imidazoline et des composés reliés, a été intensivement étudiée en partie en raison de leur rôle dans les aspects de la catalyse et du biomimetics. [75,76] Puisque certains de ces hétérocycles sont des inhibiteurs de corrosion, leurs complexes en métal peuvent également avoir de la pertinence avec des mécanismes d'anticorrosion [77]

Cependant, la conversion d'un complexe imidazole-métal dans l'isomérique complexe (produit imidazoline)-métal, ayant une liaison C2-M, qui a été décrite.[78]

En revanche, les résultats sur la chimie relative de N-(ou 1-)alkyl-2-imidazolines, sont jusqu'ici beaucoup plus clairs.

Au départ de ce travail les seules études précédentes avaient été concernées par les complexes d'imidazoline de bidentate des plusieurs métaux de transition de la première rangée [79-80]

Récemment, la réaction de 2-phénylimidazoline avec quelques complexes de palladium (II) que le rendement en produits cyclométallés a été décrite.[81]

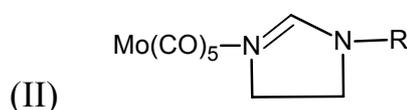
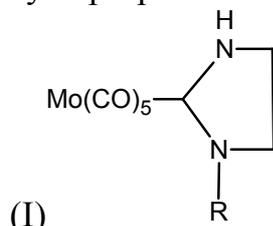
en 1977 il a été rapporté qu'une tentative de synthèse de produits imidazolidin-2-NH-substitué molybdène du complexe I, contenant un Mo-CN-R(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> parties de NH}, [ Mo(CO)<sub>6</sub> ], CH(OMe)<sub>2</sub> NMe<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - NHR a mené à la place aux complexes N-collés

isomériques d'2-imidazolines-molybdenum(0) II ; [82] les derniers étaient également accessibles [ Mo(CO)<sub>5</sub> ] et N(R)(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N=CH (R=H ou Et) comme étaient [ {cod} de RhCl{N=C(H)N(R)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> } ] [ {Rh(u-Cl)(cod)}<sub>2</sub> ] et N(R)(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N=CH (morue = cycloocta-1,5-diene).

Une autre raison de notre poursuivre la présente étude est que les complexes d'imidazoline [ {cod} de RhCl{N=C(H)N(R)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> } ] (R=Et 1a ou CH<sub>2</sub>pH 1b) ont montré l'activité antibactérienne sélective significative [83] et étaient les catalyseurs efficaces pour la cyclisation de (Z)-3-méthylpent-2-en-4-yn-1-ol dans 2,3-diméthylfuran. [84]

En cet article nous décrivons la synthèse, l'isolement et la caractérisation spectroscopique de quatre nouveaux complexes 1-alkyl-2-imidazoline du rhodium (I) (1a et 1b) et du platine (II) (2a et 2b) dérivé de l'imidazoline N(R)(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N=CH (R=Et ou CH<sub>2</sub>Ph) et la structure moléculaire du trans-[PtCl<sub>2</sub>{N=C(H)N(Et)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>}(Pet<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 2a, que nous croyons fournir de telles données sur un 1-alkyl-2-imidazolineplatine (II) complexe.

Les complexes 1a et 1b se sont avérés les catalyseurs efficaces pour la réaction de cyclopropanation.



Sauf indication contraire, des manipulations ont été effectuées sous l'argon en utilisant une tubulure sous vide élevé et une technique conventionnelle de Schlenk. Des solvants ont été distillés au-dessus des déshydratants appropriés et complètement dégazés avant l'utilisation.

Les complexes [ {Rh (μ - Cl)(code)}<sub>2</sub> ] [86] et [ {Pt(μ - Cl)Cl (Pet<sub>3</sub>)}<sub>2</sub> ] [87] ont été préparés par des méthodes éditées. Les 1-alkyl-2-imidazolines N(R) (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N=CH (R=Et ou CH<sub>2</sub> Ph) ont été aisément préparés à partir de CH (OMe)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> et la diamine appropriée H<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NHR. [85]

Les spectres IR ont été enregistrés comme les échantillons dans des disques de KBr ou comme Nujol chauffé sur un spectrophotomètre discordant d'Unicam 2100, spectres RMN, pour des échantillons dans la solution CDCl<sub>3</sub>, sur un instrument de Bruker WM 360 ou d'Ac-25OSY.

Des analyses élémentaires ont été obtenues à l'université technique du Moyen-Orient, Ankara.

### **5.2.1. Synthèse du 1-éthyl-2-imidazoline.**

Une solution de N-ethylethane-1,2-diamine (12.55g, 124mmol) et CH(OMe)<sub>2</sub> NMe<sub>2</sub> (19.06g, 160mmol) a été lentement chauffée.

Quand la température de bain- huile a atteint 75-80°C, NMe<sub>2</sub> H et MeOH a commencé à distiller

Le résidu brun a été distillé à 34-36°C (0.4mmHg) pour obtenir un liquide sans couleur.

### **5.2.2. Synthèse du 1-benzyl-2-imidazoline.**

Une solution de N-benzyl ethane-1,2-diamine (2.0g, mmol 13.3) dans le cyclohexane (4cm<sup>3</sup>) a été ajoutée à CH (OMe)<sub>2</sub> NMe<sub>2</sub> (1.29g, 15mmol) et le mélange a été chauffée dans des conditions de distillation, permettant de produire NMe<sub>2</sub>H et a MeOH la distillation.les produits volatiles ont été enlevés sous vide.

Le résidu (1.79g) a été cristallisé dans le toluène (1.5cm<sup>3</sup>)-hexane(6 cm<sup>3</sup>).

### **5.2.3. Synthèse du (1-Alkyl-2-imidazoline) chloro (cycloocta-1,5-diene) rhodium (I) 1a et 1b.**

Une solution de 1-ethyl-2-imidazoline (0.16g, 1.6mmol) dans le toluène (15cm<sup>3</sup>) et [ $\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})\}_2$ ] (0.40 g, 0.80mmol) a été chauffée pendant 2h sous reflux.

L'hexane (5cm<sup>3</sup>) a été ajouté à la solution chaude.Lors du refroidissement a température ambiante des cristaux jaune-orange du complexe **1a** (0.47g) ont été séparés par filtration, lavés avec de l'hexane froid (2 × 5cm<sup>3</sup>) et séchés sous vide.

De même, du même produit de départ le rhodium (I) (0.60 g, 1.21mmol) et de 1-benzyl-2-imidazoline (0.38g, 2.43mmol), des cristaux oranges du complexe **1b** (0.89g) ont été obtenus.

### **5.2.4. Synthèse du Trans-(1-Alkyl-2-imidazoline) dichloro (triéthylephosphine) platinum(II) et 2b.**

Une solution de 1-ethyl-2-imidazoline (0.14g, mmol 1.43) en toluène (10 cm<sup>3</sup>) a été ajoutée à

[ $\{\text{Pt}(\mu\text{-Cl})\text{-Cl}(\text{Pet}3)\}_2$ ] (0.56g, 0.73 mmol) et le mélange a été chauffés pendant 2h sous reflux. avec l'addition de l'hexane (6cm<sup>3</sup>) a la solution jaune résultante et avec refroidissement à la

température ambiante, des cristaux jaunes de complexe **2a** (0.48g) ont été séparés par filtration, lavés avec de l'hexane (2×10cm<sup>3</sup>) et séchés sous vide.

Des microcristaux jaunes du composé **2b** (0.56g) ont été obtenus pareillement à partir de 1-benzyl-2-imidazoline (0.20g, 1.25mmol) et du même produit de départ du platine (II) (0.50g, 0.65mmol).

### **5.2.5. Réactions de Cyclopropanation**

Dans une expérience typique, le catalyseur **1** (0.009 mmol) et le styrène (20 mmol, 2.3cm<sup>3</sup>) ont été introduits dans un tube de Schlenk et le diazoacetate éthylique (1mmol) en styrène (çm<sup>3</sup>) ont été ajoutés.

Le mélange a été agité sur un bain d'huile à 80C pendant 4h. Les rendements et le rapport des isomères vus par CPG étaient décourageant.

### **5. 3. Investigations spectrométriques de spectroscopie de masse de l'ionisation du liquide chromatographie/electrosy des inhibiteurs de corrosion d'imidazoline en pétroles bruts**

Les prétendues imidazolines (2-alkyl-1-[éthylalkylamide]-2-imidazolines et 2-alkyl-1-ethylamine-2-imidazolines) sont un groupe de composés tensioactifs, dont des mélanges complexes sont employés par de diverses industries comme agents tensioactifs et inhibiteurs de corrosion. [88]

Bien que leur synthèse industrielle ait été rapportée sur il y a 100 ans, peu de méthodes pour la détermination des imidazolines individuelle dans les mélanges, y compris les matrices industrielles telles que les pétroles bruts, ont été rapportées.

Ici nous démontrons que clouer de pétroles bruts avec des imidazolines synthétiques suivies de la spectrométrie de masse à plusieurs étages d'extraction en phase solide et d'ionisation liquide de chromatographie / électrosy (LC/ESI - MSn) permet une évaluation de basses (< pièces de 10) par million de concentrations des imidazolines individuelle en pétroles bruts. Tandis que non-optimisée actuellement, la méthode est une avance significative et peut s'avérer utile non

seulement pour améliorer une compréhension des mécanismes de la synthèse industrielle d'imidazoline et pour surveiller des opérations de gisement de pétrole de downhole et de dessus, mais également pour la détermination du destin des imidazoline basés comme inhibiteurs corrosion de gisement de pétrole et des agents tensioactifs dans l'environnement.

#### **5.4. Imidazolines en tant que remplacements de lien d'amide**

L'utilisation 2,5,5-trisubstituted des imidazolines **A** en tant que remplacements de lien d'amide est décrite, avec l'application aux dérivés de dipeptide de Phe, Trp, Lys et Nle, et incorporation dans le Cck-4 Trp-Nle-Asp-Phe-NH<sub>2</sub> analogue et la pentagastrine Gly-Trp-Nle-Phe-Asp-NH<sub>2</sub> analogue. Le remplacement de lien d'amide est synthétisé sous la forme d'enantiomericallly et diastereomericallly pure. [89]

**CHAPITRE IV**  
**LES ULTRASONS**

## **Les ultrasons**

### **1. Généralité :**

Vibration de même nature que le son, mais de fréquence supérieure à la plus haute fréquence audible pour l'homme. Ce sont des vibrations produites dans la matière à une fréquence supérieure à 20 000 Hz. [90]

#### **1.a. Les ultrasons dans l'industrie :**

- **En métallurgie** : utilisés pour le dégazage des métaux
- **En médecine** : utilisés dans le traitement des névralgies, pour déterminer des lésions localisées de certains organes ou tissus, pour la recherche d'anomalies dans la boîte crânienne, au niveau des cordes vocales, pour l'observation de l'œil et pour des observations gynécologiques.
- **En sonochimie** : discipline spécialisée dans l'application de la cavitation acoustique (voir plus bas) et des ultrasons en chimie.

#### **1.b. Les ultrasons a la maison :**

Selon leur puissance les ultrasons peuvent faire surgir dans un liquide de petites bulles qui implosent à plus de 400 km/h. Elles sont comprimées et détendues sous l'effet des ultrasons, leur volume varie, comme si elles étaient prisonnières d'une seringue que l'on comprime et détend alternativement. Elles grossissent car elles s'alimentent du gaz dissous dans le liquide. C'est le phénomène de cavitation.

C'est aussi l'effet de cavitation ultrasonore qui sert au nettoyage de lunettes et des bijoux voire au détartrage des dents. En plus de l'eau savonneuse, les ultrasons nettoient les assiettes sales. Une technique par ultrasons a été mise au point pour détruire certains polluants, impossibles à résorber par les procédés classiques de dépollution.

### **2. Introduction**

Les ultrasons sont mis en œuvre pour un très large champ d'applications. De nombreux secteurs industriels sont concernés, à commencer par le monde du Laboratoire : de la recherche à la R&D, jusqu'au contrôle qualité en phase de production.

Les ultrasons sont des ondes élastiques dont la fréquence est comprise entre 15 kHz environ et quelques centaines de MégaHertz. En deça de cette bande, on a affaire à des sons ou infrasons, au delà à des hypersons. Les ultrasons possèdent toutes les propriétés générales des ondes élastiques (ondes de pression ou ondes vibratoires selon le milieu de propagation). Ils n'ont de propriétés

remarquables que par l'interaction qu'ils peuvent avoir avec les milieux dans lesquels ils se propagent.

### **3. Technologie**

De nombreux systèmes sont susceptibles de produire des ultrasons. Un appareil produisant des ultrasons est communément appelé transducteur ou convertisseur ultrasons. La technologie des transducteurs peut être basée sur des générateurs pneumatiques (sifflets, sirène...), électrodynamiques (haut-parleur) ou électriques. Dans ce dernier cas, on utilisera les propriétés des matériaux magnétostrictifs ou piézoélectriques pour convertir l'énergie électrique en une énergie mécanique ultrasonore.

Les matériaux les plus utilisés actuellement sont les matériaux piézoélectriques. Ces matériaux se présentent le plus souvent sous la forme d'un disque ou d'un anneau sur les faces duquel sont déposées deux électrodes métallisées.

Lorsqu'une tension électrique est appliquée sur ces deux électrodes, le matériau se dilate ou se comprime selon l'orientation de la tension par rapport à la polarisation de la céramique.

Inversement, en appliquant une force sur le matériau, il se produira l'effet inverse, une tension apparaîtra aux bornes des électrodes, permettant de créer ainsi des détecteurs.

Les amplitudes de déplacement ou vibrations de ces céramiques sont très faibles (environs quelques microns). Pour créer des effets intéressants sur la matière, l'amplitude de vibration de l'outil en contact avec le milieu doit être de plusieurs dizaines de microns. Pour obtenir ce résultat, on empile généralement plusieurs céramiques l'une sur l'autre qui seront maintenues en pression entre deux masses métalliques. Le choix du matériau constituant ces masses et celui de la section de ces masses permettent de favoriser la vibration dans une direction privilégiée.

Les transducteurs ainsi constitués développent un déplacement maximal à certaines fréquences particulières qui dépendent de la géométrie du transducteur.

On appelle ces fréquences : fréquences de résonance. L'utilisation de ces transducteurs est généralement limitée à ces fréquences particulières.

Pour fournir une onde ultrasonore, le principe consiste à fournir aux systèmes ultrasons une tension électrique dont la fréquence est égale à leur fréquence de résonance. Un générateur électrique doit être utilisé pour transformer la tension secteur (220 V - 50/60 Hz) en une tension alternative à la fréquence de résonance du système ultrasons (par exemple 20 kHz - 100 V.). Un contrôle permanent des conditions de résonance est nécessaire pour corriger les déviations entre la fréquence fournie par le générateur électronique et la fréquence de résonance ultrasons, ceci afin d'éviter une mauvaise transmission de la puissance. [91]

### **4. Les mécanismes induits par les ultrasons**

Les applications des ultrasons sont généralement répertoriées en deux catégories : les ultrasons de faible puissance et ceux de forte puissance. [91]

#### **4.1. Ultrasons de faible puissance**

Dans cette catégorie d'applications, les ultrasons sont utilisés pour leurs propriétés de propagation dans les milieux. Le principe général consiste à émettre une impulsion dans le milieu à étudier, puis grâce à un ou plusieurs récepteurs de capter le ou les échos de cette impulsion produite par le milieu ou à la frontière du milieu.

Plusieurs caractéristiques principales sont alors exploitées :

- la vitesse de propagation dans le milieu : cette vitesse est associée à la densité du milieu et à sa compressibilité ou son module d'élasticité.
- l'atténuation dans le milieu : cette atténuation est liée à la viscosité du milieu, à son homogénéité...
- le temps de parcours dans le milieu qui permet de déterminer les éventuelles inclusions.

Ces techniques sont très largement mises en œuvre dans le contrôle non destructif ou l'échographie médicale (échographie prénatale, échographie Doppler...), la mesure de distance (télémétrie), la transmission d'informations (acoustique sous-marine).

De nombreuses publications explorent déjà les possibilités d'applications en contrôle pour de nombreux types de produits alimentaires ou chimiques, notamment :

- évaluation du pourcentage d'huile dans une émulsion par une mesure de vitesse,
- évaluation du pourcentage de sucre dans les jus de fruits par une mesure de vitesse,
- détection de la cristallisation par mesure d'atténuation de l'onde sonore.

#### **4.2. Ultrasons de forte puissance**

Les ultrasons peuvent se propager dans les milieux liquides, solides et gazeux.

Les ultrasons de forte puissance sont considérés comme tels lorsqu'ils modifient le milieu dans lequel ils se propagent ; leur action dépendant directement de la nature de ce milieu. Les principales actions essentielles des ultrasons de forte puissance sont de type mécanique, thermique et/ou chimique.

##### **a- Milieu solide:**

L'application d'ultrasons sur les milieux solides génère un échauffement ou une vibration des surfaces. S'opposant aux forces d'accrochage des particules, ces vibrations induisent la modification du coefficient de frottement apparent.

D'où, l'intérêt des ultrasons sur les poudres dans l'optimisation du tamisage ou le décolmatage de structures (tubulaires, trémis...) ainsi que sur les solides pour de nombreuses applications telles que l'assemblage, le soudage de matériaux thermofusibles, la découpe et le tranchage de produits "mous", la perforation de type "emporte pièces" de produits fins...

##### **b- Milieu liquide :**

Dans les milieux liquides, l'action des ultrasons repose sur le phénomène de cavitation : création, croissance et implosion de bulles formées lorsqu'un liquide est soumis à une onde de pression périodique.

L'émission d'ondes ultrasonores crée, en effet, dans le liquide des zones alternativement comprimées et dilatées. Lorsque ces ondes sont suffisamment intenses, elles provoquent dans les

zones dilatées une pression locale inférieure à la pression ambiante, créant des micro-cavités dont le diamètre peut atteindre 100 micromètres. Quand la pression redevient positive, ces cavités implosent en moins d'une microseconde, induisant localement une température de plusieurs milliers de degrés et une pression très élevée, de l'ordre de plusieurs centaines de fois la pression atmosphérique.

De fait, si durant leur évolution les bulles de cavitation rencontrent une surface solide, elles implosent sur cette surface en formant des microjets de liquide très violents (100 m/s) qui découpent la surface solide.

Grâce à leur taille microscopique, les bulles de cavitation peuvent s'insérer dans les porosités les plus fines pour en évacuer la poussière, la graisse, la peinture... logées dans les matières poreuses ou à la surface des pièces. D'où, la possibilité de réaliser le nettoyage de pièces délicates, de réaliser le mélange intime de milieux non-miscibles, d'accroître la réactivité de poudres métalliques en contribuant à l'érosion des surfaces ou encore de catalyser de nombreuses réactions chimiques...

### **c- Milieu gazeux**

Les ultrasons sont rapidement atténués dans les milieux gazeux. Sur de faibles distances, il est cependant possible de réaliser des champs acoustiques très intenses qui permettront de pulvériser des liquides ou de désagglomérer des poudres sans aucun contact.

L'énergie ultrasonore émise est concentrée dans un petit volume gazeux. Lorsqu'un liquide entre en contact avec cette zone d'énergie, il est immédiatement pulvérisé en aérosols. Cette technique est aussi mise en œuvre pour casser des mousses ou engendrer l'agglomération de particules.

## **5. Ultrasons et Fluide**

### **5.1. Cavitation**

La cavitation consiste en la formation de bulles de gaz ou de vapeur dans un liquide en mouvement lorsque la pression du liquide devient inférieure à la tension de vapeur.

Ce phénomène a été décrit scientifiquement pour la première fois par Isaac Newton en 1704 et se rencontre dans des circonstances très variées : tuyaux de Venturi, hélices de bateaux, chutes d'eau, bains à ultrasons.

La cavitation peut être induite thermiquement (par ébullition), optiquement (par application d'un faisceau laser de forte intensité), hydrodynamiquement (par une chute brusque de pression dans un écoulement) ou encore acoustiquement (par application d'une onde de pression au sein d'un liquide).

Dans le cadre du travail qui nous occupe, nous nous intéresserons exclusivement à la cavitation acoustique. [3]

## 5.2. La cavitation acoustique

La cavitation acoustique est obtenue suite à la propagation d'ondes sonores (dites également ondes de pression) dans un liquide au repos. Si la variation de pression est assez grande pour amener localement la pression du liquide en dessous de la pression de vapeur, une bulle apparaît et croît. Au sein d'un champ acoustique, la bulle subit une succession d'expansion et de compression. La cavitation acoustique regroupe un ensemble de processus non-linéaire (par exemple la variation du rayon de la bulle n'est pas proportionnelle à la variation de pression). La haute compressibilité d'une bulle de gaz signifie que lors du collapse de la bulle, celle-ci concentre fortement l'énergie de l'onde sonore et peut initier des réactions chimiques (la sonochimie), produire de la lumière (la sonoluminescence) ou exercer une action mécanique sur les surfaces solides (érosion). Par exemple, l'énergie d'une onde acoustique peut être de  $10E-11$  eV par atome constitutif du liquide de propagation, alors que les photons émis par l'intérieur d'une bulle comprimée ont des énergies de l'ordre d'un électronvolt ( $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10E-19 \text{ J}$ ). Les effets de la cavitation sont donc : physique (érosion, émulsification, ...); chimique (formation de radicaux, transfert d'électrons, ...); luminescent (la sonoluminescence se déroule exclusivement dans la phase vapeur de la bulle). ... [92]



L'action des Ultrasons dans les milieux liquides repose sur le phénomène de cavitation: Création, Croissance et Implosion de Bulles formées lorsqu'un liquide est soumis à une onde de pression périodique.

fig6 : la cavitation acoustique

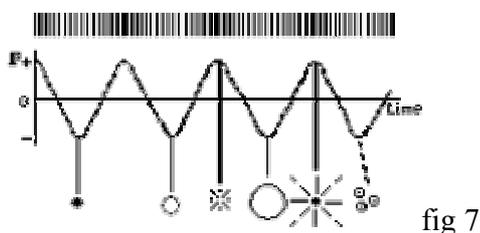


fig 7

Les bulles de cavitation constituent des microréacteurs chimiques dans lesquelles sont atteintes des températures et des pressions très élevées, au stade final de leur implosion.

Si durant leur évolution, les bulles de cavitation rencontrent une surface solide, elles implosent sur cette surface en formant des microjets de liquide très violents (100 m/s) qui découpent la surface solide.



Pour que la cavitation acoustique ait lieu, un seuil de puissance doit être atteint. Ce seuil est de l'ordre de  $0.5\text{W}/\text{cm}^2$  (surface de la source vibrante) à 20kHz pour l'eau et de l'ordre de quelques  $\text{W}/\text{cm}^2$  pour les solvants organiques. L'amplitude de la dépression à fournir pour permettre d'atteindre le seuil de cavitation dépend de plusieurs paramètres [93]

- Plus la fréquence du son est élevée, plus la période de dépression est courte, elle peut être trop courte pour former une cavité;
- Plus la viscosité du milieu (donc la cohésion interne du liquide) est élevée, plus la cavitation est difficile à obtenir du fait que les particules sont plus difficilement séparables;
- La présence de microparticules ou de gaz dissous sont autant d'éléments d'hétérogénéité qui constituent des zones de désorganisation du milieu liquide favorisant la formation des bulles de cavitation : on parle d'abaissement du seuil de cavitation (ou seuil de Blake), c'est à dire de la puissance minimale à partir de laquelle la cavitation a lieu.

La cavitation acoustique est à l'origine des effets des ultrasons de puissance sur les milieux qu'ils traversent. L'implosion d'une bulle de cavitation provoque par exemple l'émission d'un jet de liquide à grande vitesse (estimée à environ 400 km/h). Ainsi, si on irradie un milieu hétérogène liquide/solide, le jet de liquide jouera un rôle très important pour le nettoyage mais aussi induit de l'érosion à la surface du solide : la cavité va imploser de manière asymétrique à sa surface. On réalise de cette manière la fragmentation ou la dépassivation d'un solide.

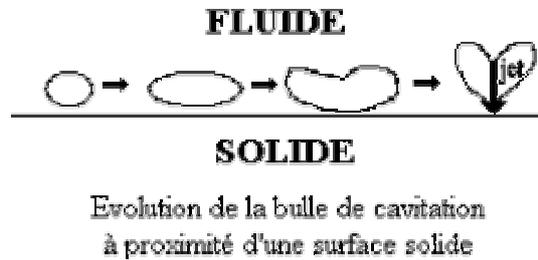
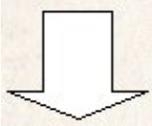


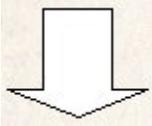
fig 9 : Evolution de la bulle de cavitation à proximité d'une surface solide

### 5.3. Cavitation ultrasonore [94]

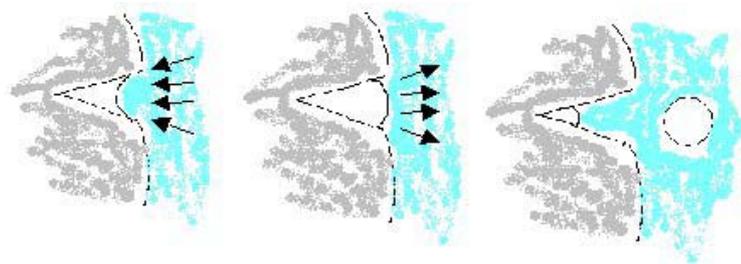
Onde acoustique de fort niveau dans un liquide



Apparition de bulles micrométriques qui entrent en vibration radiale



Certaines de ces bulles vont croître et brusquement imploser en créant localement des conditions extrêmes (quelques milliers de °C, quelques milliers de bars) et en émettant de la lumière (sonoluminescence)



Mécanisme d'apparition des bulles à partir de germes de cavitation



Bulle de cavitation implosant au voisinage d'une surface

fig10 : cavitation ultrasonore

## 5.4. Sonoluminescence

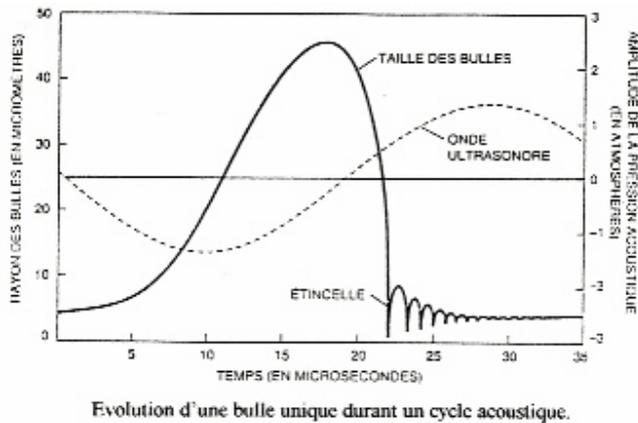


fig11 : évolution d'une bulle unique durant un cycle acoustique

La sonoluminescence (SL) consiste en l'émission de flashes de lumière provenant des bulles de cavitation. Cette lumière émet principalement dans le domaine du visible et l'ultraviolet. L'émission de cette lumière est très brève ( $\leq 50$  picosecondes). La partie visible peut être observée dans certains liquides (tel que l'eau) et ce, après un temps d'adaptation de l'oeil à l'obscurité comme sur la figure. [92]



fig12 : sonoluminescence

Depuis quelques années, le Service de Génie Chimique a développé une activité de recherche dans le domaine de la sonochimie. Ce sujet a notamment fait l'objet d'une thèse de doctorat, réalisée par Olivier Dalhem en collaboration avec la Société Eli Lilly. [95]

La sonochimie peut être définie comme étant l'utilisation d'ultrasons dans le domaine de la chimie pour promouvoir des processus chimiques, physiques et mécaniques.

L'introduction d'ultrasons dans un milieu liquide peut faire apparaître les phénomènes "de cavitation acoustique" et "d'écoulement acoustique". La propagation d'ondes de pression (par

exemple d'ultrasons) dans un liquide crée des phases de compression et de dépression d'un élément de liquide. Si l'amplitude de la phase dépressionnaire est suffisamment grande, des bulles vont se former au sein même de la phase liquide, croître pour finalement imploser. C'est ce qu'on appelle la cavitation acoustique. La propagation d'une onde de pression dans un milieu liquide induit également un flux de liquide qui se propage dans la direction du champ sonore. C'est ce qu'on appelle l'écoulement acoustique. [95]

Depuis de nombreuses années, on sait que la cavitation acoustique peut avoir un effet promoteur sur certains processus chimiques (réactions radicalaires, émulsifications,...). De plus, l'écoulement acoustique, qui résulte de la propagation des ultrasons dans le milieu liquide, crée un effet de mélange bénéfique au rendement de la réaction. [95]

### 5.5. Les applications potentielles [94]

Lors de l'implosion, chaque bulle agit comme un micro-réacteur sur les plans physique (forces de cisaillement, « micro-streaming ») et chimique (libération de radicaux OH)

Les applications sont très nombreuses en génie des procédés physique et chimique :

- nettoyage de surfaces
- synthèse de matériaux nano-structurés
- contrôle accélération de réactions chimiques
- nettoyage de surfaces
- décontamination, dépollution de liquides
- homogénéisation, émulsification ...

Sans ultrasons

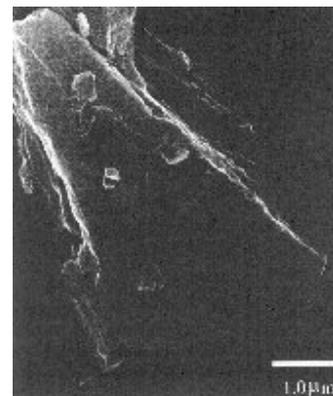


fig 13

Avec ultrasons



fig -14- Echantillons de MoS2 (lubrifiant automobile) préparé avec et sans ultrasons

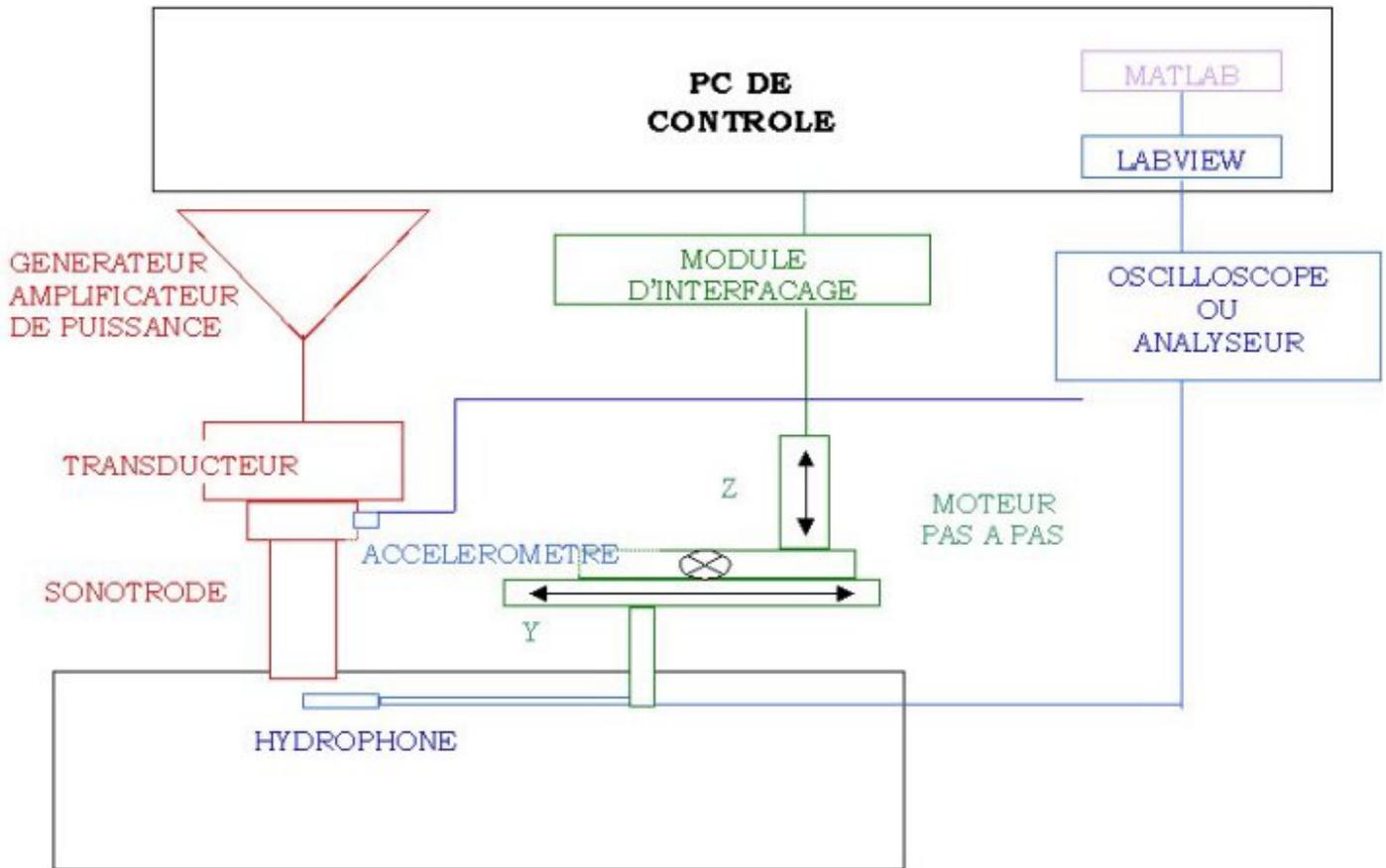


fig15 : Présentation schématique du banc de mesure

## **6. Sonochimie**

### **6.1. Généralité**

La chimie sous ultrasons (ou sonochimie) est une des voies les plus récentes pour les applications des ondes ultrasonores. Elle est mise en oeuvre dans de nombreux secteurs d'activités tels que les industries de la chimie, de la pharmacie, de la cosmétique ou encore de l'agroalimentaire. Les ultrasons sont considérés comme un catalyseur des réactions chimiques.

L'action chimique des ultrasons donne lieu à la distinction de deux types de réactions sonochimiques purement physiques :

- Les réactions sonophysiques dans lesquels seuls entrent en jeu les effets purement mécaniques des ultrasons, ceci dans des milieux essentiellement hétérogènes.
- Les réactions chimiques en systèmes homogènes ou hétérogènes sont des réactions qui correspondent à la formation de radicaux libres, de radicaux ions ou d'espèces insaturées obtenues par fragmentation du solvant et des réactifs sous l'influence de la cavitation acoustique.

Cependant, des questions restent encore en suspens pour connaître la véritable nature des effets de la cavitation sur les milieux réactionnels. Dans plusieurs cas de réactions chimiques activées sous ultrasons, il faudrait envisager des effets chimiques mais aussi mécaniques. L'activation des mélanges et/ou réactions réalisés en milieux liquides présente de nombreux avantages par rapport aux procédés classiques.

En effet, les phénomènes physiques engendrés par la cavitation ultrasonore permettent de dépassiver les surfaces solides (catalyseurs, électrodes,...) en continu ou encore accélérer les transferts de masse. Par ce biais, les temps de réaction sont plus courts et les produits obtenus plus purs.

Par ailleurs, du fait des conditions extrêmes de température et de pression engendrées lors de l'implosion des bulles de cavitation, ces dernières peuvent être considérées comme des microréacteurs chimiques.

Ces phénomènes permettent de réaliser les réactions chimiques dans des conditions macroscopiques de température et de pression moins contraignantes tout en obtenant des rendements importants [93]

### **6.2. Introduction**

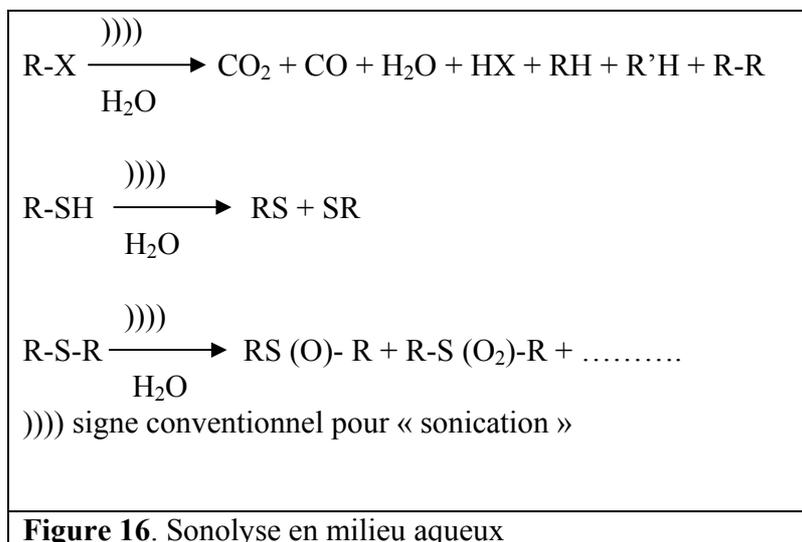
Depuis quelques années, le Service de Génie Chimique a développé une activité de recherche dans le domaine de la sonochimie. Ce sujet a notamment fait l'objet d'une thèse de doctorat, réalisée par Olivier Dalhem en collaboration avec la Société Eli Lilly.

La sonochimie peut être définie comme étant l'utilisation d'ultrasons dans le domaine de la chimie pour promouvoir des processus chimiques, physiques et mécaniques.

L'introduction d'ultrasons dans un milieu liquide peut faire apparaître les phénomènes "de cavitation acoustique" et "d'écoulement acoustique". La propagation d'ondes de pression (par exemple d'ultrasons) dans un liquide crée des phases de compression et de dépression d'un élément de liquide. Si l'amplitude de la phase dépressionnaire est suffisamment grande, des bulles vont se former au sein même de la phase liquide, croître pour finalement imploser. C'est ce qu'on appelle la cavitation acoustique. La propagation d'une onde de pression dans un milieu liquide induit également un flux de liquide qui se propage dans la direction du champ sonore. C'est ce qu'on appelle l'écoulement acoustique.

Depuis de nombreuses années, on sait que la cavitation acoustique peut avoir un effet promoteur sur certains processus chimiques (réactions radicalaires, émulsifications,...). De plus, l'écoulement acoustique, qui résulte de la propagation des ultrasons dans le milieu liquide, crée un effet de mélange bénéfique au rendement de la réaction. [95]

Nouvelle discipline actuellement en pleine expansion qui se définit comme l'étude et l'utilisation des transformations induites par les ondes acoustiques, communément les ultrasons. Les premières mentions dans la littérature sont déjà anciennes, puisque datant de 1928. Cependant, seuls les aspects phénoménologiques ont été abordés jusqu'à la fin des années 70. Cette sonochimie dans les possibilités d'applications étaient très limitées, portait essentiellement sur les milieux aqueux et les solutions homogènes, où les réactions se font avec de faibles sélectivités. C'est ainsi que la sonication d'hydrocarbures halogénés en solution (ou parfois en suspension) dans l'eau conduit à leur décomposition plus ou moins rapide ; les composés organiques du soufre sont oxydés selon les équations données dans la figure 1. [96]



Selon les équations données dans la figure 16.

S'il est vrai que ces réactions ne pouvaient évidemment pas intéresser les chimistes de synthèse, un regain d'intérêt se manifeste en leur faveur à l'heure actuelle pour plusieurs raisons.

Tout d'abord, elles ont permis de déterminer quelques principes fondamentaux, rôle de la cavitation, du solvant, de l'énergie, des configurations géométriques, etc. surtout, depuis quelques années, ces réactions de décomposition (sonolyse) se révèlent d'un très grand intérêt en chimie de l'environnement. C'est ainsi que des polluants rebelles comme les aromatiques halogénés peuvent être décomposés par traitement aux ultrasons d'eau résiduaux industriels, sans qu'il soit nécessaire de concentrer ces eaux ni de leur ajouter un réactif chimique auxiliaire susceptible de produire une pollution secondaire.

### **6.3. Applications de la sonochimie:**

#### **6.3.1. Réactions sonophysiques**

L'action des ultrasons est, dans ce cas, surtout mécanique envers des corps solides : cassage, nettoyage en surface (dépassivation) ou activation en surface par des microjets de liquide, lors de l'implosion ou de la fragmentation des bulles). Par une action de micromélange, ils favorisent également l'imprégnation des réactifs sur un support catalytique solide.

Dans un tout autre cadre, on peut également citer les réactions par transfert de phase, réactions dans lesquelles les ultrasons peuvent accélérer la cinétique en présence ou absence du catalyseur. Les ultrasons rendent également possible un mélange intime permanent entre les deux phases comme pour la réalisation d'émulsions.

D'autres types de réactions sont réalisés à l'aide des ultrasons. Entre autres, on rencontre la sono-électrochimie ou encore l'application des ultrasons en biotechnologies (réactions enzymatiques, lyse des cellules et extraction).

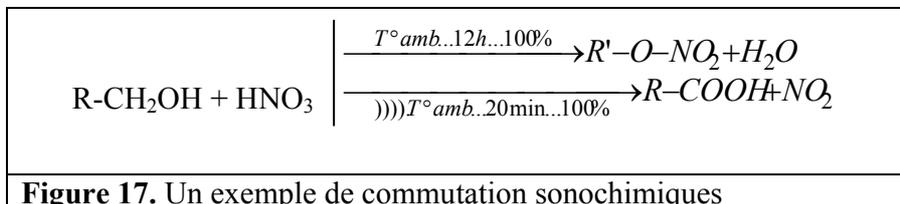
#### **6.3.2. Réactions sonochimiques**

On a longtemps supposé que seule l'eau pouvait être décomposée par les ultrasons pour donner de l'hydrogène et de l'eau oxygénée. Or, la décomposition de solutions organiques a également été montrée, décomposition donnant naissance à des radicaux libres intermédiaires. Les radicaux hydroxyles obtenus en milieu aqueux sont utilisés dans des réactions d'oxydation. L'ensemble des phénomènes d'agitation, de pression, de température, d'ionisation,... générés par les ultrasons a pour conséquence de bouleverser les mécanismes réactionnels classiques. Ainsi, dans des milieux non-aqueux homogènes, ont pu être observées, sous ultrasons, des augmentations de vitesse de réaction de l'ordre de 100 000 fois. Cependant, la sonochimie ne recouvre pas seulement les aspects cinétiques mais également des réactions où les produits obtenus sont différents de ceux synthétisés par les moyens classiques (commutation chimique). Les ultrasons permettent également d'obtenir des produits plus purs avec un meilleur rendement comme ont permis de le montrer les réactions de cristallisation ou encore les réactions organo-métalliques.

### **6.4. Quelques réactions sonochimiques :**

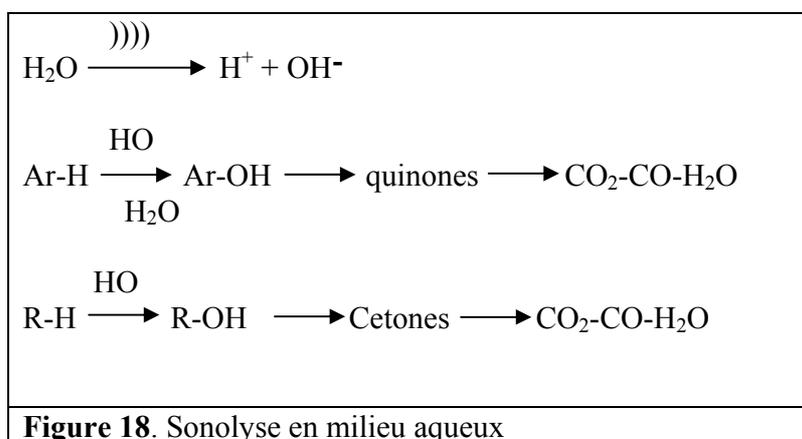
La réaction de l'acide nitrique concentré sur les alcools peut conduire en conditions "silencieuses" (sans irradiation) à l'ester nitrique par un mécanisme ionique. La sonication fournit

un tout autre produit, l'acide carboxylique, issu d'un mécanisme faisant intervenir la décomposition radicalaire du réactif en oxyde NO<sub>2</sub>.



La sonolyse de réactifs ou même de solvants en entités radicalaires est une caractéristique générale de la sonochimie, et l'on peut dire que, strictement parlant, aucune molécule n'est inerte sous irradiation ultrasonore, même l'eau (figure 18), qui fournit le radical hydroxyle et l'hydrogène atomique. L'hydroxyle, hautement réactif, peut attaquer de nombreux substrats, conduisant à des dérivés oxydés. Cette réaction est à l'origine de la décomposition des polluants, mentionnée plus haut.

D'un autre côté, la formation d'espèces réactives lors de l'emploi médical des ultrasons pose un problème qui n'a pas encore été exactement évalué. Des travaux effectués aux états unis mettent en question l'innocuité affirmée des ultrasons médicaux, et soulèvent la question d'un éventuel effet mutagène, résultant de l'hydroxylation de constituants de l'ADN.



La sonochimie organique fait preuve d'une grande vitalité à l'heure actuelle. La société Européenne de Sonochimie, fondée en 1990, réunit 120 à 140 chimistes tous les dix huit mois. Ce dynamisme s'appuie sur des succès indéniables obtenus en synthèse organique "générale". Peu à peu, des domaines plus spécialisés s'intéressent à la sonochimie, biochimie, chimie des stéroïdes, des aminoacides, des lipides. Tous les aspects fondamentaux sont pourtant loin d'être maîtrisés, et les théories proposées jusqu'alors loin d'être satisfaisante de manière globale. Toutefois, on peut être optimiste pour l'avenir de la discipline, car une meilleure connaissance de cas concrets de succès ou d'échecs permet d'obtenir une image de plus en plus affinée du domaine d'application et de modifier en conséquence les aspects théoriques. [96]

## 7. La génération d'aérosols

La production d'aérosols est basée sur le comportement d'une fine couche de liquide en contact avec une surface vibrante. Au-delà d'une certaine amplitude vibratoire, des gouttelettes sont arrachées à la surface du liquide. Le diamètre des gouttelettes est en relation avec la fréquence ultrasonore et les caractéristiques du fluide (densité, viscosité, tension de surface). [93]

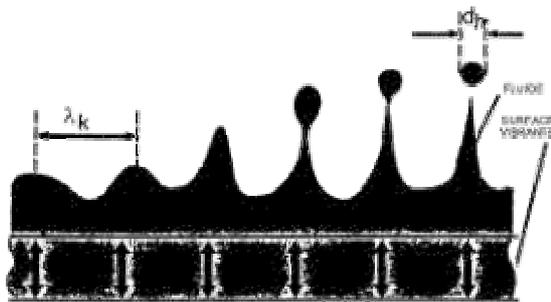


fig19 : La génération d'aérosols

L'évolution de la dimension des gouttelettes en fonction de la fréquence est représentée ci-après pour de l'eau :

- A 20 kHz, le diamètre moyen est égal à 80µm. Ce diamètre est de l'ordre de 3 µm à 2 MHz.
- Dans la gamme de fréquence comprise entre 20 kHz et 80 kHz, le liquide est pulvérisé dès le contact de la surface vibrante. Dans la gamme haute fréquence (>250 kHz), un générateur ultrasons est placé au fond d'un volume de liquide. Le champ acoustique produit une fontaine à la surface de laquelle se développe un aérosol.

En comparaison avec la nébulisation pneumatique, la génération d'aérosols par ultrasons présente plusieurs avantages :

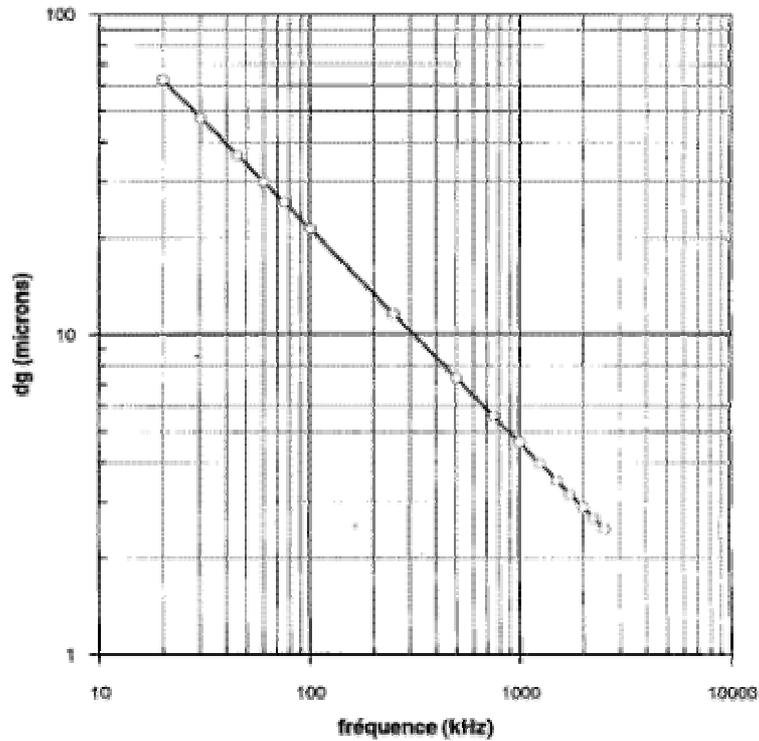
- La taille des gouttelettes est très bien définie :  
Elle dépend de la fréquence de résonance du système piézoélectrique et de la nature de la solution fluide à nébuliser.

- La distribution de taille des aérosols est très peu dispersée :

Avec un écart type de l'ordre de 1,4.

- La concentration de l'aérosol peut être facilement ajustée sur une large bande en jouant sur l'excitation du signal de puissance, sans altération de la distribution. Des particules solides de granulométrie donnée peuvent être obtenues en séchant l'aérosol d'une

solution donnée. La courbe ci-après donne en fonction de la fréquence la granulométrie obtenue pour diverses fréquences ultrasonores. [93]



*fig 20* : Diamètre aérodynamique équivalent de la gouttelette  
en fonction de la fréquence

# CHAPITRE V

# Partie Expérimentale

---

---

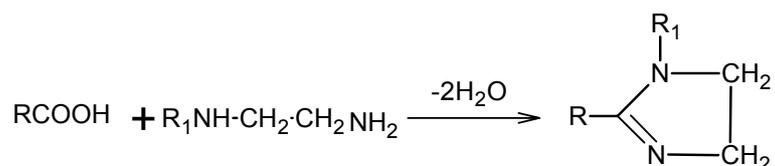
Le thème choisi fixe comme objectif la synthèse d'un principe actif. Pour cela nous avons procédé dans un premier temps au choix du schéma de synthèse avec ses différentes étapes, ensuite nous avons identifié et analysé les différents produits résultants des stades des réactions qui ont été mené sous chauffage classique et sous ultrasons. Dans un second temps l'investigation a porté sur l'étude de comparaison entre la synthèse de l'imidazoline et substituées sous chauffage classique et celle sous ultrasons.

Dans ce mémoire, nous présentons plusieurs modèles de synthèse qui donnent l'imidazoline ou les structures d'anneau de ses dérivées.

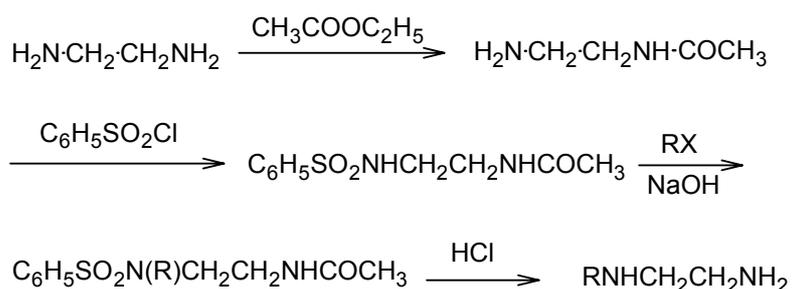
Le traitement de la réaction de cyclisation a été étudié en utilisant le FT-IR (et l'analyse thermique (DSC).

## V.1 SYNTHÈSE DE L'IMIDAZOLINES ET DERIVEES

Les alkyle imidazolines sont fabriqués, commercialement, a partir de la réaction des acides gras, des esters de méthyle d'acides gras ou de triglycérides grasses avec la polyamine telle que la diéthylène amine (EDA), la diéthylène triamine (DETA), l'aminoéthyle éthanolamine (AEEA), ou le triéthylène tétraamine (TETA) et leurs substitués.



Le N-alkyl éthylène diamine peut être préparé par une nouvelle méthode ; L'alkylation directe de l'éthylènediamine donne un mélange des produits multi-substitués. En littérature, les N-alkyl éthylènediamines ont été préparées par l'intermédiaire de l'onoacetylation, benzenesulfonation, et l'alkylation des éthylènediamines, puis groupe d'acétyle et groupe de benzenesulfonyl ont été enlevées par l'hydrolyse dans la condition acide.



### ***1.1. Appareil et réactifs***

Des points de fusion ont été déterminés sur un appareillage de point de fusion du modèle Xt-2; Des spectres IRS ont été enregistrés sur un spectrophotomètre de Nicolet, MAGNA.IR.560 sur une matrice de KBr ;

Des spectres RMN ont été enregistrés dans la solution DMSO en tant que norme interne sur un Bruker Spectromètre Ac-80

### ***1.2 Synthèse de 2-imidazolines***

2-Imidazolines ont été préparés par des procédures rapportées en littérature [50-51].

L'absorption de la double liaison C= N dans le cycle imidazoline est apparue comme absorption caractéristique à environ 1 600 cm<sup>-1</sup>.

## **V.2. SYNTHÈSE DU 2 OCTADECYLE 2 IMIDAZOLINE SOUS CHAUFFAGE CONVENTIONNEL :**

### **2.1. Mode opératoire**

Cette synthèse se déroule en deux étapes qui sont les suivantes :

#### **1ère étape :**

##### **1. a. Synthèse de l'ester méthylique de l'acide stéarique :**

Synthèse de l'ester méthylique de l'acide stéarique ; Cette réaction consiste en une estérification par le méthanol en présence d'un acide fort.

Dans un ballon à col rodé de 250ml, on pèse 4g de l'acide gras, on ajoute 50ml de méthanol et 1ml de potasse méthanoïque. On introduit un barreau magnétique dans le ballon, et on le place sur l'agitateur magnétique, porter à ébullition sous réfrigérant à reflux pendant 10mn. On interrompt le chauffage et l'agitation et on verse par le haut du réfrigérant 30ml d'eau distillée et laisser refroidir.

On met le mélange dans une ampoule à décanter, on rince le ballon plusieurs fois en utilisant en tout 20ml d'eau, puis 20ml de chloroforme (ou d'hexane) et on les verse aussi dans l'ampoule à décanter. On agite ; les esters méthyliques se rassemblent dans la phase organique. On extrait une seconde fois par 20ml de solvant.

On réunit les phases organiques dans l'ampoule à décanter et on les lave deux fois avec 10ml d'eau

On filtre sur le sulfate de sodium anhydre et on évapore la presque totalité du solvant au bain-marie.

On contrôle l'efficacité de l'estérification en dissolvant 2 à 3 gouttes d'ester dans quelques ml de méthanol, la solution obtenue est limpide et ne présente pas de grumeaux.

**2<sup>ème</sup> étape :**

***1. b. Synthèse de l'imidazoline substitué :***

Dans un ballon tri colle muni d'un réfrigérant à reflux, d'un agitateur magnétique et une ampoule à décanter ; on charge, 90g (1,5mol) d'éthylène diamine dissout dans 150g d'alcool éthylique (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) et 150g de benzène.

Dans l'ampoule à décanter, au prêt d'un chauffage faible on ajoute 107g (0,5mol) de l'ester méthylique de l'acide stéarique.

Le mélange est chauffé a ébullition pendant (4 : 6) h ; vers la fin de la réaction on ajoute au mélange 200ml d'eau deioniser avec agitation.

Le mélange refroidit est porté dans une ampoule à décanter pour une séparation ; la couche supérieur constitué par la solution de octadecanconyle dans le benzène ; la couche inférieur l'excès de l'éthylène diamine et de l'alcool éthylique.

La couche supérieure contient environ 100g (0,4mol) du octadecanconyle éthylène diamine C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>CONHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>.

La solution du octadécylamide dans le benzène est introduite dans le ballon dans lequel on y ajoute 30g de résine cationique KY2 avec chauffage a ébullition pendant 8 h.

Selon la deuxième variante on élimine le benzène tout d'abord ensuite on ajoute l'oxyde de calcium (CaO) avec une déshydratation à 225°C pendant 5h pour enfin la formation du octadécyle imidazoline (produit désiré).

Pour l'obtention d'un produit plus pur, après une filtration on effectue une distillation sous vide, et on effectue une chromatographie sur la colonne de silice.

Le rendement en dodécyle imidazoline est d'environ (60 : 70) %.

**2.3. Résultats et discussion:**

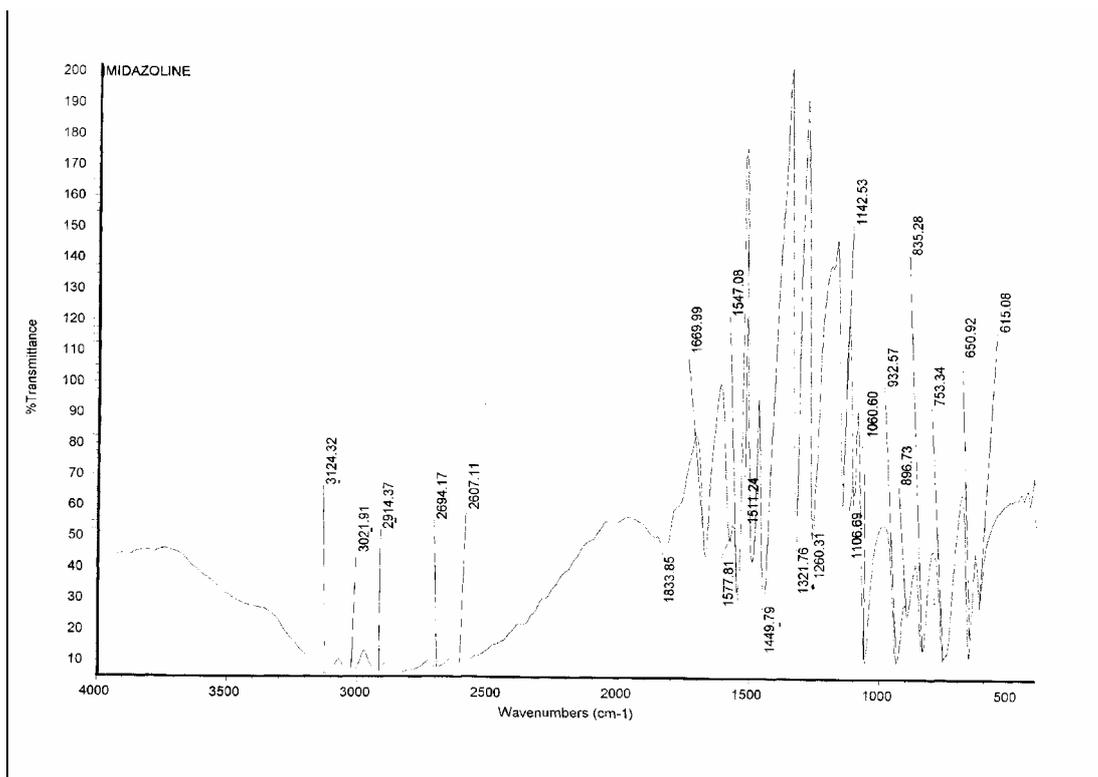
Des points de fusion ont été déterminés sur un appareillage de point de fusion du modèle Xt-2. Des spectres infrarouges ont été enregistrés sur un spectrophotomètre de Nicolet, MAGNA.IR.560 une pastille (KBr) est préparée en pillant le produit, puis placé dans l'appareil.

Tous les composés d'imidazoline ont donné presque les mêmes bandes d'absorption IR.

Des spectres RMN ont été enregistrés dans la solution DMSO en tant que norme interne sur un Bruker Spectromètre Ac-80, et positions maximales données comme s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet) ou m (multiplet).

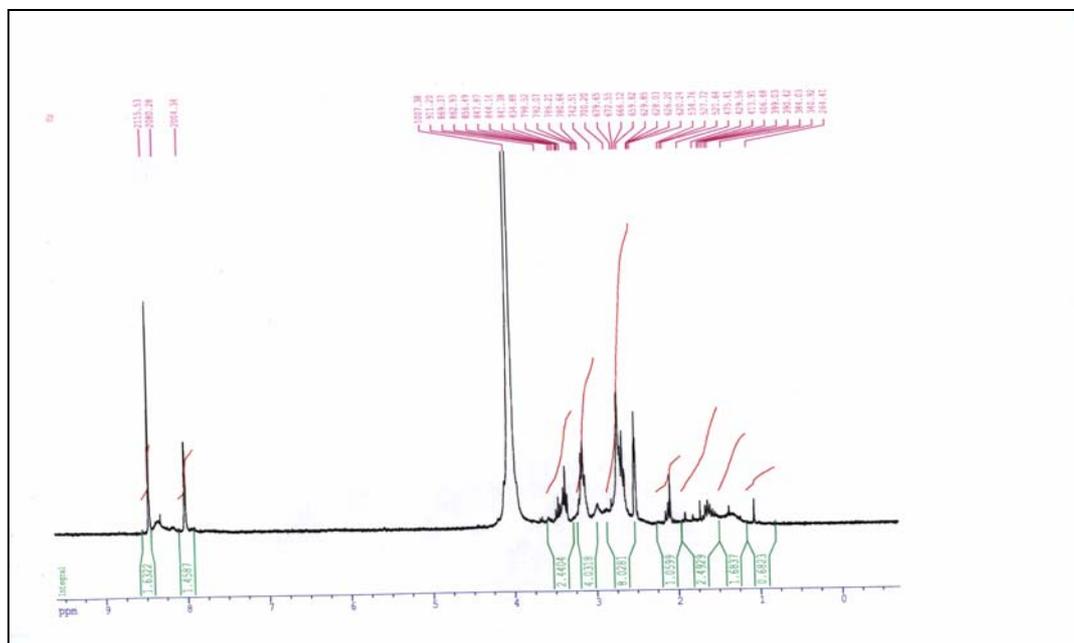
Des réactions ont été surveillées par la chromatographie (chromatographie sur couche mince).

- Les résultats de l'IR, du produit de synthèse montre les bandes d'absorption caractéristique suivantes :



Molécule	PIC EXP (cm <sup>-1</sup> )	PIC LIT (cm-1)
-CH3	1449	1450-1375
-CH2	2914	2850- 2950
-CH	3021	3080
NH	3100	3500
C-N	1321	1350-1000

**Tableau10:** Fréquences des vibrations des principales fonctions dans la 2.octadécyle 2.imidazoline

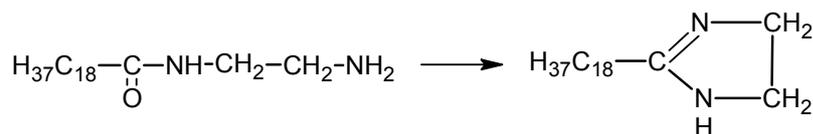


- Résonance magnétique nucléaire RMN<sup>1</sup>H spectre utilisant comme solvant le DMSO.

Résultat de l'analyse <sup>1</sup>H RMN (DMSO) :

3.76 (s, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 5.03 (s, 1H, NH), 6.89 (m, 2H, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub>), 8.08(m, 1H, H<sub>3</sub>). Analyse élémentaire calculée pour le N<sub>2</sub> C<sub>9</sub> H<sub>8</sub> F<sub>2</sub> : C, 59.34 ; H, 4.43 ; N, 15.38 ; donne : C, 59.28 ; H, 4.55 ; N, 15.23.

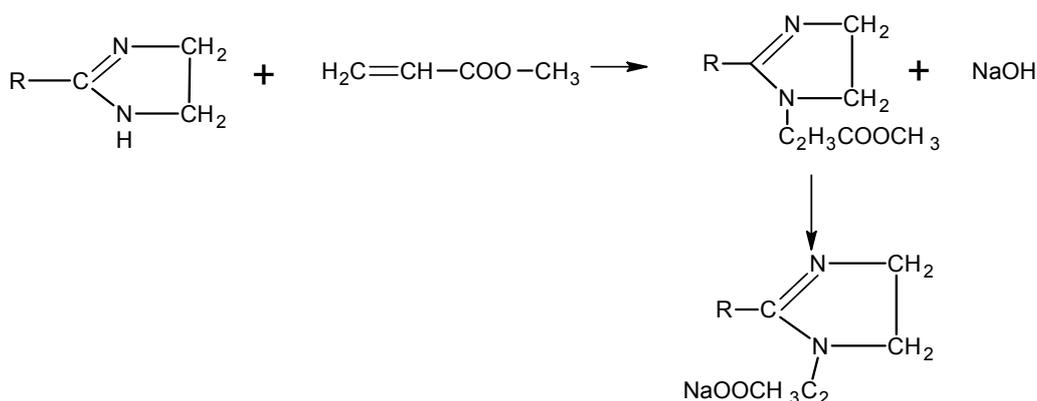
### 2.3. Réaction de synthèse :



L'emphotélisation avec l'ester méthylique de l'acide stéarique acylique réalise dans les rapports stéchiométriques des réactifs dans l'eau au PH : 7,5 et T=45°C ; la durée est de (3 : 4) h.

Le produit est recristallisé dans l'éthyle acétate.

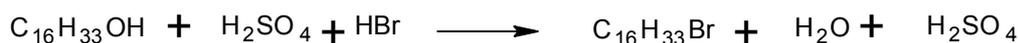
Le rendement en sel sodique du octadécyle imidazoline propane de l'acide carboxylique est (70 : 75) g.



### ***V.3. SYNTHÈSE DU 2 DOADECYLE 2 IMIDAZOLINE SOUS CHAUFFAGE CONVENTIONNEL :***

#### **3.1. Mode opératoire :**

Dans un ballon tri colle muni d'un réfrigérant à reflux, on charge, 1 équivalent du dodécaneol ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$ ) avec  $\frac{1}{2}$  équivalent d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) et 1,5 équivalent d'acide bromhydrique, le mélange est chauffé à ébullition pendant 6h jusqu'à l'obtention du dodécyle de brome ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}$ ) après avoir effectué une séparation de l'eau formé et de l'acide sulfurique par le procédé de décantation.



On mélange par la suite dans un ballon tri colle muni d'un réfrigérant à reflux, d'un agitateur magnétique et une ampoule à décanter ; 125,5g du dodécyle de brome ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}$ ) et

180g d'éthylène diamine dissout dans 125ml d'alcool éthylique et 200ml de benzène au prêt d'un chauffage jusqu'à l'ébullition durant (8 :10)h ; par une ampoule à décanter, on ajoute a fur

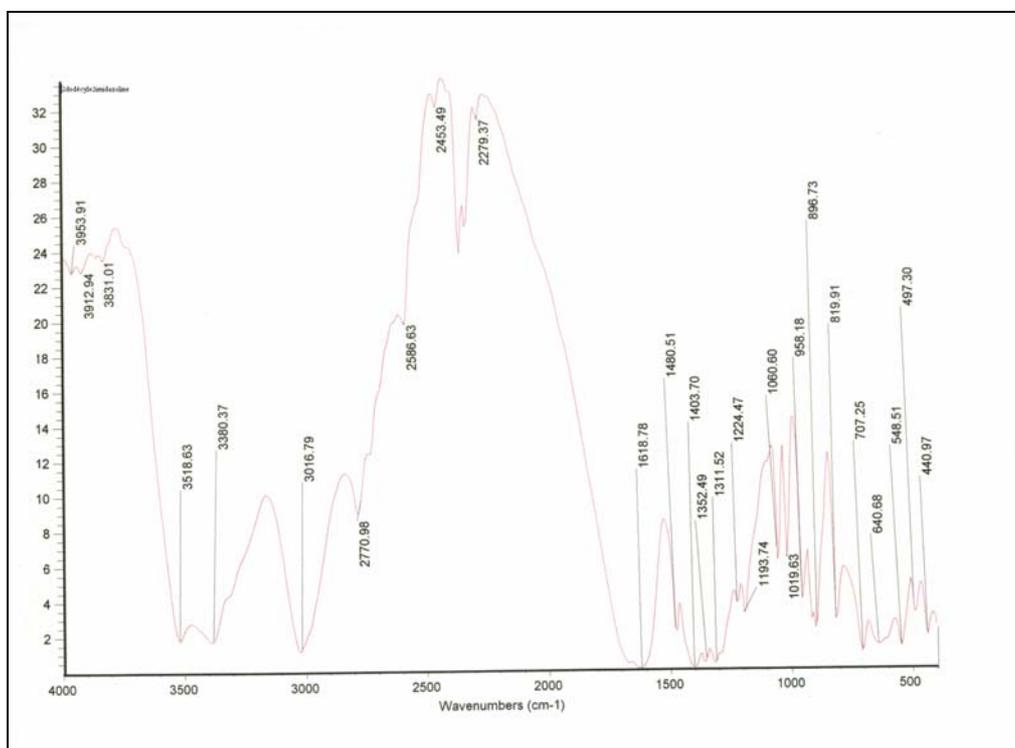
et a mesure 100ml d'NaOH a 20% pour neutraliser l'HBr, on chauffe pendant 2h à 60°C avec agitation.

On effectue une séparation de la partie organique et minérale par une décantation.

La couche inférieure contient le (NaBr) et l'excès en éthylène diamine et la couche supérieure (la phase organique) contient : le benzène et le N dodécyl-N-éthylène diamine ( $C_{12}H_{25}NHC_2H_4NH_2$ ) ; le benzène est séparé par une distillation et on récupère le N dodécyl-N-éthylène diamine qui sera par la suite mélanger avec un acide carboxylique pour obtenir a la fin une dérivé de l'imidazoline.

### 3.2. Résultats et discussion:

- Les résultats de l'IR, du produit de synthèse montre les bandes d'absorption caractéristique suivantes :

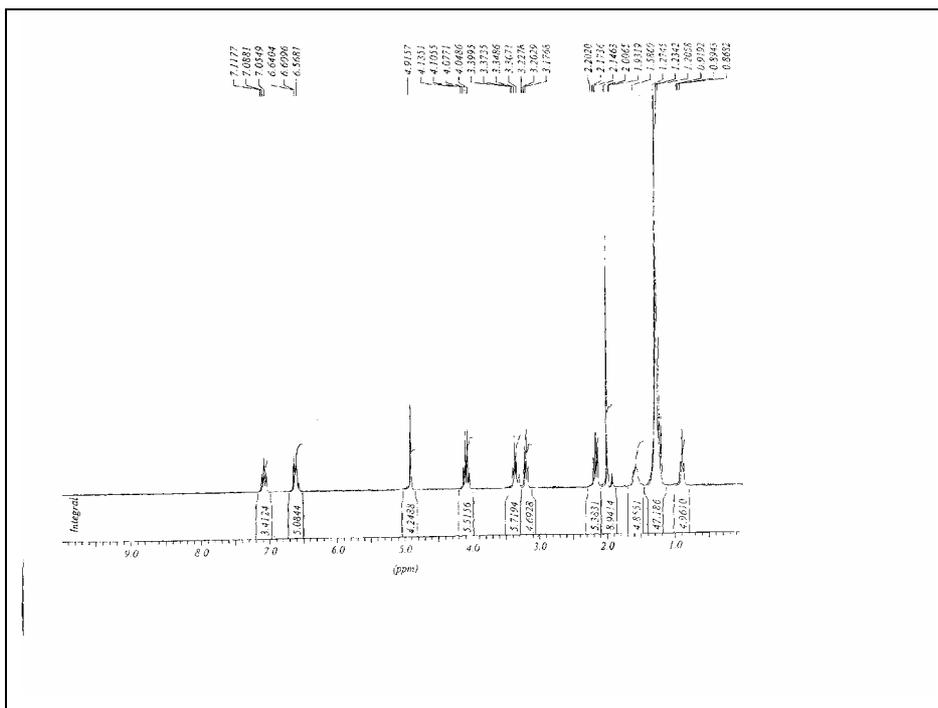


Molécule	PIC EXP (cm <sup>-1</sup> )	PIC LIT (cm-1)
-CH3	1403	1450-1375
-CH2	2770	2850- 2950
-CH	3016	3080
NH	3380	3500
C-N	1311	1350-1000

**Tableau11:** Fréquences des vibrations des principales fonctions dans la 2.dodécyle 2.imidazoline

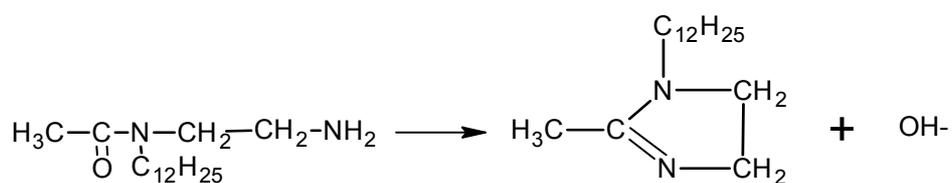
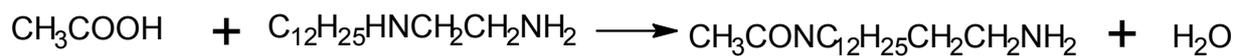
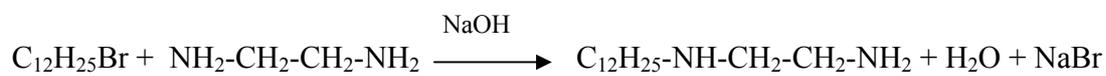
- Résonance magnétique nucléaire RMN<sup>1</sup>H spectre utilisant comme solvant le DMSO.

Résultat de l'analyse <sup>1</sup>H RMN (DMSO) :



3.78 (s, 5H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> et NH), 7.17 (m, 1H, H<sub>5</sub>), 7.49 (m, 1H, H<sub>6</sub>), 7.61 (m, 1H, H<sub>2</sub>). L'analyse élémentaire calculée pour le N<sub>2</sub> C<sub>9</sub> H<sub>8</sub> F<sub>2</sub> :C, 59.34 ;H, 4.43 ;N, 15.38 ; donne :C, 59.31 ; H, 4.38 ; N, 15.52.

**V.3.3. Réaction de synthèse :**



**V.3.4. Schéma de l'installation :**



*Cshéme-1-*

## ***V.4. SYNTHÈSE SOUS ULTRASONS***

La sonochimie (SC) s'emploie à utiliser les actions mécaniques et chimiques de la cavitation acoustique pour réaliser des transformations chimiques. Les ondes acoustiques n'ont pas d'action directe sur les liaisons chimiques. Nous distinguons principalement deux types de chimie : la SC en milieu homogène et la SC en milieu hétérogène. La SC en milieu homogène étudie l'activité en phase liquide, des radicaux et espèces excitées formées dans les bulles ( $\text{OH}^\circ$ ,  $\text{H}^\circ$ ,  $\text{X}^\circ$ ,  $\text{OH}^*$ ,  $\text{C}_2^*$ , ...) durant le collapse, et l'éventuel relargage de ces espèces au sein du liquide. La SC en milieu hétérogène concerne plutôt les effets mécaniques de la cavitation. Ces actions mécaniques sont (a) l'érosion de surfaces par la formation de microjets durant le collapse asymétrique de la bulle au voisinage de l'interface solide liquide ou liquide liquide, (b) le microstreaming intense, dû à la présence d'obstacles dans le champ acoustique et qui augmente les échanges de matières.

### **4.1. Objectifs**

La sonochimie souffre encore actuellement d'une certaine méconnaissance des mécanismes de base régissant la cavitation acoustique. En outre, la mise en oeuvre à grande échelle et l'optimisation d'un réacteur sonochimique sont rendues très complexes par le nombre impressionnant de paramètres qui influent sur le rendement du réacteur et par le couplage parfois important qui peut parfois exister entre ces paramètres.

Le but de notre recherche est, d'une part, de mieux comprendre le processus de cavitation et, d'autre part, de contribuer au développement de stratégies et de la synthèse des hétérocycles azotés en particulier les alkyles imidazolines sous sonochimiques.

### **4.2. Dispositifs expérimentaux**

Deux systèmes ultrasonores ont été étudiés intensivement lors de nos recherches. Le premier système est équipé d'une corne étagée en titane, munie d'éléments piézo-électriques et transmet au liquide des ondes électriques sous forme d'ultrasons principalement dans la direction axiale de

la corne. Il s'agit du modèle d'émetteur d'ultrasons qui est le plus couramment utilisé au laboratoire. Le second système utilise quant à lui une corne de même type mais générant des ultrasons principalement dans la direction radiale de la corne. Le schéma des 2 dispositifs expérimentaux ainsi qu'une photographie montrant les zones de cavitation pour chacun d'eux ont été reproduits ci-dessous.

La performance du premier systèmes a été étudiée pour deux synthèses: Synthèse sonochimique du 2 octadécyle 2 imidazoline et une Synthèse sonochimique du 2 Doadécyle 2 imidazoline.

fig25 : Dispositif utilisant la corne étagée :

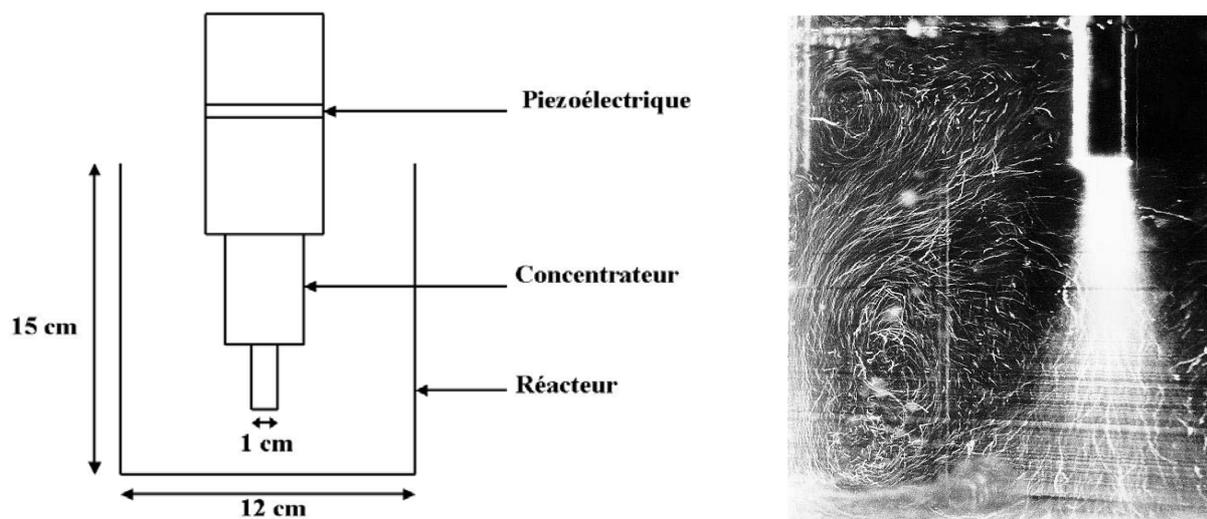
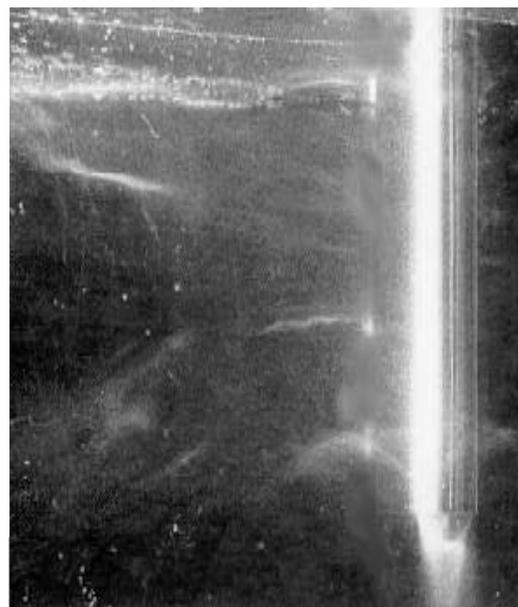
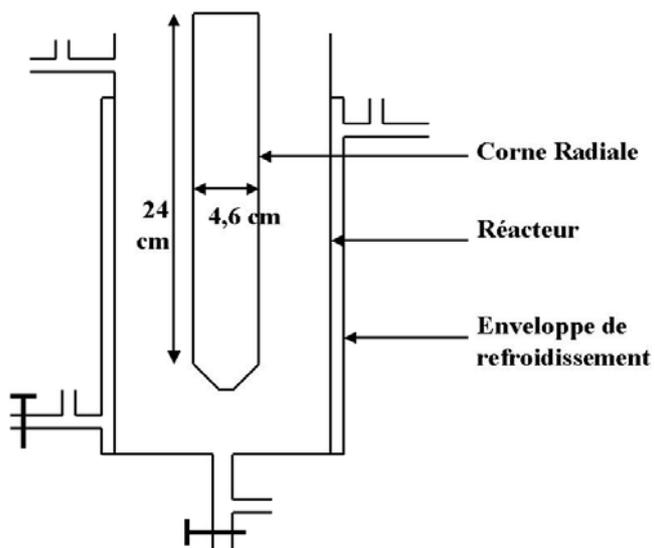


fig26 : Dispositif utilisant la corne radiale :



## *V.5. SYNTHÈSE DU 2 OCTADECYLE 2 IMIDAZOLINE SOUS ULTRASONS :*

### **5.1. Mode opératoire**

On mélange dans un vase les mêmes quantités du l'ester méthylique de l'acide stéarique. et d'éthylène diamine qui ont été utilisé dans la méthode conventionnelle ,après 15mn de la réaction on ajoute au mélange 200ml d'eau deioniser et est placé sous ultrason. Après 15minutes environ nous remarquons un filament provenant du centre de la cellule indiquant une réaction de complexation entre les produits et la formation du octadecanocarbonyle éthylène diamine  $C_{17}H_{35}CONHC_2H_4NH_2$  qui nous donne par la suite l'alkyles imidazoline qui est récupéré et analysé par la chromatographie sur couche mince de silice.

L'utilisation de cette méthode ne donne pas accès aux paramètres expérimentaux, pression, température, mais le rendement en produit est satisfaisant.

## 5.2. Séparation et purification :

Les mêmes méthodes de séparation et de purification qui ont été utilisées dans la synthèse conventionnelle telle que la distillation, la décantation et la CCM.

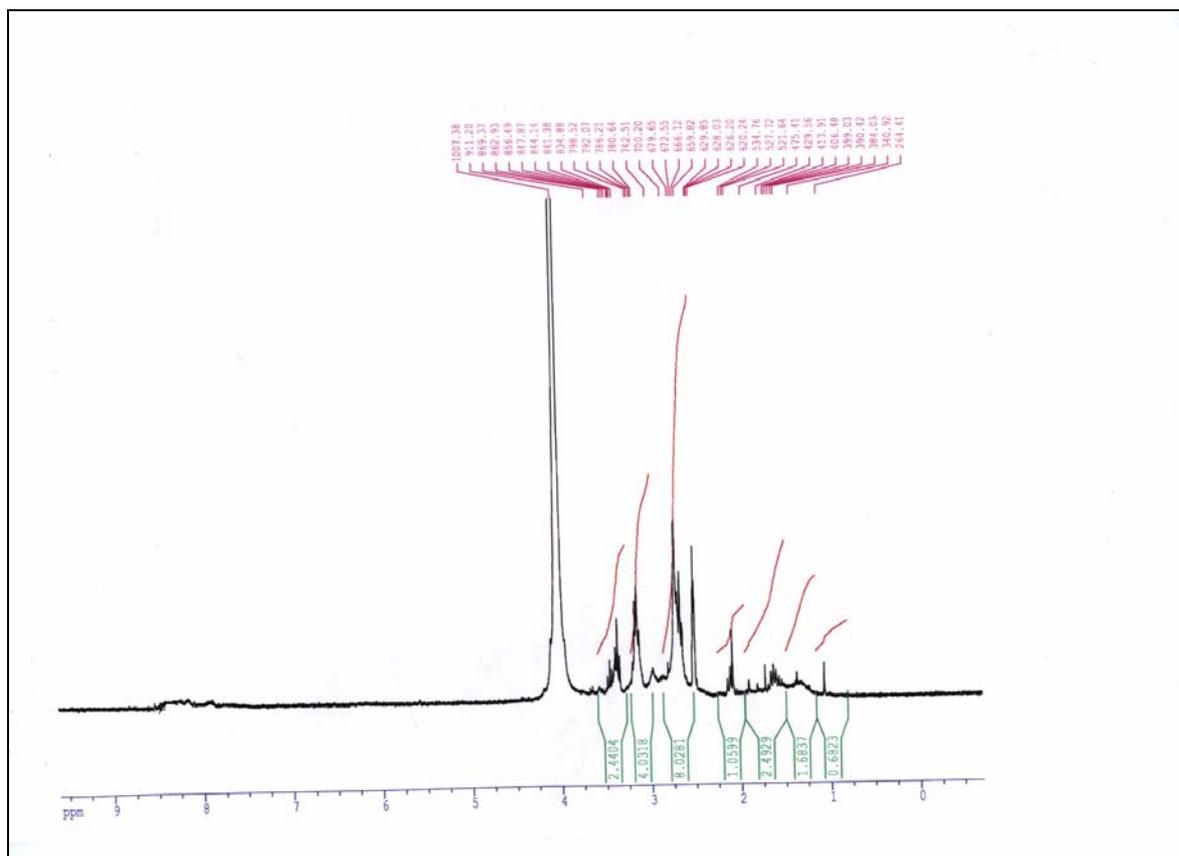
Pour l'obtention d'un produit plus pur, après une filtration on effectue une distillation sous vide, et on effectue une chromatographie sur la colonne de silice.

Le rendement en dodécyle imidazoline est d'environ (85%)

- Résonance magnétique nucléaire RMN<sup>1</sup>H spectre utilisant comme solvant le DMSO.

Résultat de l'analyse <sup>1</sup>h rmn (dmsO) du 2 octadecyle 2 imidazoline sous ultrasons :

:



## **V.6. SYNTHÈSE DU 2 DOADECYLE 2 IMIDAZOLINE SOUS ULTRASONS :**

### **6.1. Mode opératoire :**

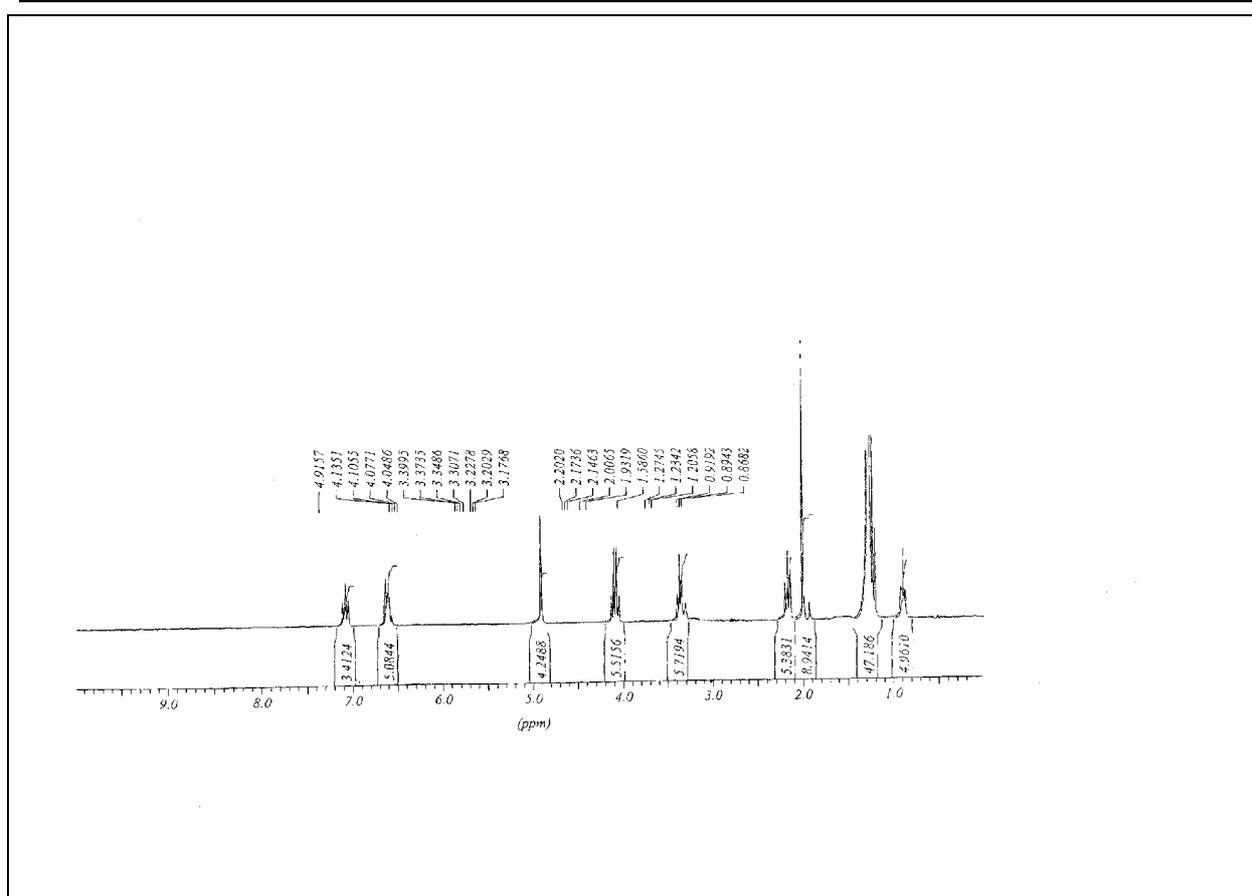
On mélange dans un vase les mêmes quantités du dodécyle de brome ( $C_{12}H_{25}Br$ ) et d'éthylène diamine qui ont été utilisés dans la méthode conventionnelle avec du NaOH à 20% pour neutraliser l'HBr, et est placé sous ultrason. Après 45 minutes environ nous remarquons un filament provenant du centre de la cellule indiquant une réaction de complexation entre les produits et la formation du N dodécyle N éthylènediamine

On ajoute au N dodécyle N éthylènediamine ( $C_{12}H_{25}NHC_2H_4NH_2$ ) un acide carboxylique pour obtenir après 30 mn notre produit désiré (alkyle imidazoline) qui est récupéré et analysé par la chromatographie sur couche mince de silice.

L'utilisation de cette méthode ne donne pas accès aux paramètres expérimentaux, pression, température, mais le rendement en produit est satisfaisant.

### **6.2. Séparation et purification :**

Les mêmes méthodes de séparation et de purification qui ont été utilisées dans la synthèse conventionnelle telle que la distillation, la décantation et la CCM.



**Interprétation :** la synthèse de l'alkyle imidazoline est une réaction biomoléculaire nucléophile. C'est le produit synthétisé sous sonochimie qui a été étudié de près, nous remarquons que la cyclisation de l'anneau n'est pas toujours évidente ou bien elle s'effectue et le clivage de l'anneau est tellement rapide que nous ne pouvons remarquer sa présence par analyse infrarouge et par résonance magnétique nucléaire, étant donné l'instabilité de la molécule.

**6.4. Etude comparative :**

**Tableau 12 :** Etude comparative entre les deux méthodes de synthèse

	<b>Sous chauffage conventionnel</b>	<b>sous ultrasons</b>
<i>Synthèse du 2 octadécyle 2 imidazoline</i>	(60 : 70) % 18 h	85 : 95 % 30 mn
<i>Synthèse du 2 Doadécyle 2 imidazoline_</i>	75 % 14 h	85 : 90 % 45 mn

### **Conclusions**

Ce travail apporte des données qualitatives et quantitatives sur les flux acoustiques d'une bulle maintenue en lévitation.

L'application d'un champ acoustique dans un liquide génère le global streaming et se manifeste, dans nos expériences, par l'augmentation de la vitesse de la réaction.

La présence d'une bulle stable (avant tous les autres régimes), nous a montré l'effet d'attraction des particules dans son voisinage immédiat. Remarquons qu'en régime SL, certaines poussières sont capturées à la surface de la bulle.

Une bulle en régime sonoluminescent génère des flux de liquide supplémentaires d'une intensité considérable. Ce flux est orienté. Ni le global streaming, ni l'acoustic streaming ne parviennent à expliquer que de telles vitesses soient développées au voisinage immédiat de la bulle.

Une approche, très récente menée par Longuet-Higgins, basée sur l'existence d'un dipôle suite à la collapse asymétrique de la bulle semble apporter un élément de réponse (voire la réponse complète) aux observations que nous avons faites.

Nous n'avons pas pu lever l'ambiguïté sur la formation et l'éjection de la chimie par la bulle (réaction intracavité ou à l'interface gaz-liquide? éjection vers un ou plusieurs jets? dépôt de la chimie à la surface de la bulle?).

D'après nos observations, la chimie émise par la bulle suit le flux des particules au voisinage immédiat de la bulle.

Pendant la réaction de synthèse, il se forme des produits secondaires ou impurés. Une assez grande quantité est produite si le mélange réactionnel d'eau contient des matières organiques en quantité appréciable. Dans l'environnement, certains composés sont résistants à la dégradation et sont difficiles, donc dispendieux, à éliminer. Les ultrasons représentent une des solutions possibles à ce problème.

Nous observons un gain de temps considérable en utilisant les ultrasons, des réaction qui se déroulé pendant des heures se passe en quelques minutes, nous remarquons aussi un bon rendement avec une diminution pour ne pas dire absence de produits intermédiaire.

Par le biais de cette étude, nous espérons avoir contribué à apporter de nouveaux éléments permettant de mieux comprendre le comportement la sonochimie.

## *V.7. UN NOUVEL ITINERAIRE SYNTHETIQUE DE L'IMIDAZOLINE :*

Le mono ou le disubstitué du chlorodicyanovinyl benzène a été mis en réaction avec un excès d'éthylène diamine pour produire l'Imidazoline correspondant avec un rendement élevé.

- Cette réaction se déroule par le processus de cyclisation d'une Imidazoline stable.

### **Introduction:**

L'initialisation entre le dicyanométhylidène,  $=C(CN)$  [91] et l'oxygène carbonyle a été précisé tôt par Wallenfelles.[90] les deux unités ont le même effet inductifs et de résonance, et beaucoup de réactions connues avec des groupes carbonyles ont été réalisées pour avoir des parallèles étroits avec les groupes de dicyanovinyl.

-par exemple le chlorodicyanovinyl benzène, comme analogue correspondant à l'acide chlorhydrique, a été préparé et mis en réaction avec des amines pour former les liaisons énaminoitrile par l'intermédiaire d'une substitution nucléophile vinyloxy [91], Moore et al.[92.93.94] avaient étudié les itinéraires synthétiques pour l'introduction des groupes dicyanométhylidène au lieu de carbonyleoxygène  $C=O$ , en tant que moyens pour modifier les réactivités aussi bien que les propriétés de tels matériaux.

- Le monomère difonctionnel; par exemple le:p-bis (1-chloro-2,2 – dicyanovinyl) benzène, était synthétisé et employé pour la polymérisation avec des diverses diamines ou les diols donnant des polymères à haut poids moléculaire contenant le groupe de dicyanométhylidène [92.93.94.95].

- Récemment, nous avons trouvé une chimie intéressante dans laquelle (chlorodicyanovinyl) benzène réagit avec un excès de l'éthylène diamine pour donner 2-phenyl-2-imidazoline à température ambiante. Il semble que la réaction procède pour former en premier un additif d'énaminoitrile, qui donne plus tard l'anneau stable d'imidazoline par l'attaque nucléophile de l'amine terminale vers le carbone électropositif d'énamine.

\* Le traitement de la réaction de cyclisation thermique accompagnée par le dégagement des molécules a été étudié en utilisant l'analyse thermique et la spectroscopie infrarouge (DSC).

### **7.1. Partie expérimentale :**

1-chloro-2,2-dicyanovinylbenzène (I) et le 1,4-bis (1-chloro-2,2-dicyanovinyl) benzène (II) ont été utilisés lors de la synthèse et ont été préparés par la méthode rapportée[3]; éthylène diamine (99+%), et 3,3-diaminobenzidine (99%) a été achetée et employée sans purification. Le 1,2-phénylène diamine (98%) et le 1,4-diazabicyclo(2.2.2) octane ont été purifiés par sublimation ; d'autres produits chimiques et solvants ont été purifiés par des méthodes conventionnelles.

\* Des spectres IRS ont été obtenus sur un spectromètre Nicolet, MAGNA.IR.560 une pastille (KBr) est préparée en pillant le produit, puis placée dans l'appareil. Le spectre RMN a été pris sur un spectromètre de Bruker L'analyse thermique (DSC) a été effectuée sur un Perkin-Elmer système d'analyse thermique. Le point de fusion a été mesuré par le DSC.

#### **1\* synthèse du: 2-phényl-4,5-dihydro-imidazole ou (2-phényl.imidazoline) :**

L'éthylène diamine (2; 28g, 37,9 M mol) et 20ml de THF ont été chargés dans un ballon tri-couilles de 50ml, équipé d'une admission d'azote à la sortie et un condensateur; à la solution existante ci-dessus est ajouté 1-chloro-2, 2-dicyanovinylbenzène (0.36g, 1.91m mol de la solution), en plus 5 ml de THF goutte à goutte avec agitation pendant 10h.

Il en résulte une solution colorée en violet clair avec l'évaporation rotative afin d'éliminer le solvant et l'excès en éthylène diamine.

Il résulte un produit solide foncé qui serait placé dans un sublimateur et un produit blanc cristallisé qui serait récupéré sous vide (76% de rendement) Mp 101°C (pf.101°C).

#### **2\* synthèse du 2,2 – phénylène – bis (4,5- dihydroimidazole) ou [2,2-phénylène-bis imidazoline]:**

1,4 – bis (1chloro -2,2 – dicyanovinyl) benzène (100g) et 15ml d'éthylène diamine ont été chargés dans un ballon tri-couilles de 50ml équipé d'une admission d'azote (gaz inerte), d'un condensateur à reflux et un agitateur magnétique. La verrerie a été séchée sous l'azote pour enlever l'humidité extérieure, et la refroidir.

L'agitation dure 10 h, tout en réchauffant à 80°C de température on remarque formation d'un précipité blanc, le produit solide et simplement filtré et séché pour s'attendre à obtenir 0,52 g de produit de bis-imidazoline (avec un rendement de 72%). Mp 314°C, (pf.318°C).

## **7.2. Interprétation des résultats:**

La réaction du composé (I) avec des nucléophiles, par exemple les amines aromatiques ou aliphatique sont rapides et mènent aux énaminonitrile additifs avec de bon rendement par l'intermédiaire des vinylique.

\* Le composé (I) et le composé dysfonctionnel (II), 1,4- bis (1-chloro2, 2-dicyanovinyl) benzène, ont été préparés en deux étapes, à partir de chlorure acide correspondant employant le procédé modifié rapporté précédemment (schéma 1). [92]. Le model de la réaction de ces composés avec de grande nucléophile typique telle que les amines ou le phenoxide ont été étudié par Moore et Gong et autre pendant plusieurs années passées. Plusieurs monomères difonctionnels ont été synthétisés et employés pour préparer les divers polymères qui contiennent la dicyanovinyl dans le polymère backbone.

Ces polymères possèdent une très bonne solubilité dans les solvants organiques communs et montrer une excellente stabilité thermique qu' s'est attribuée à la réaction en chaîne inter et/ou intra suggérée par l'intermédiaire des groupes n réactifs de cyanovinyl à température élevée (>300°C). [95]

- Récemment nous avons trouvé une chimie intéressante en laquelle le composé (I) réagit avec l'excès de l'éthylène – diamine et donne 2-phenyl-2-imidazoline (III) à température ambiante, il semble que la réaction procède et forme l'additif énaminonitrile intermédiaire avec

excès en éthylène diamine, qui plus tard donne un cycle imidazoline stable par l'attaque nucléophile de l'amine terminale vers électropositive enamine carbone comme a été démontré dans la réaction du (schéma 2). Le résultat similaire a été prévu dans la réaction du composé II avec excès en éthylènediamine et le produit bis-imidazoline (IV) a été facilement séparés de la réaction et a été identifiés étant le produit prévu. Ce modèle de réaction se déroule à température ambiante dans laquelle a été suggéré une basse énergie d'activation impliquée dans cette réaction.

On a pensé que cette réaction peut mener à la formation du cycle imidazoline à 5 membres accompagnés par une libération de la partie malononitrile .

- La réaction de cyclisation s'est déroulée par une simple agitation à 130-140°C.
- Le produit précipité dans l'eau a été filtré et recristallisé par l'acétone pour donner un produit jaune cristallisé avec un grand  $\eta$  réactionnel.
- Le point de fusion est mesuré par DSC et des données spectroscopiques ont confirmé la structure du composé connu.
- La réaction de cyclisation a été contrôlée par DSC (fig 1) montre le thermo gramme de DSC du composé (V). Comme il a été observé dans le 1<sup>er</sup> essai du prélèvement, le composé démontré fond dans les environs de 1.75°C ce qui a été suivi par l'exotherme immédiat suggérant la réaction de cyclisation intramoléculaire.
- Le deuxième essai n'a pas démontré que n'importe quelle transition est appréciable à 250°C et un chauffage supplémentaire a montré un pic endothermique assez large situé à 290°C, attribué à la melting à la cyclisation du produit imidazoline. Il est à noter que la réaction de cyclisation peut se produire en solution à basse température comme a été décrit précédemment, mais à l'état solide la réaction se déroule seulement à la température au dessus (melting) du composé où la molécule peut posséder assez d'énergie pour son réarrangement.
- Le malononitrile, qui a été sublimé en dehors du procédé et identifié facilement.
- La courbe sur le schéma (2) montre deux stades de models de perte de poids.
- La 1<sup>ère</sup> baisse d'environ 24 w+% (en poids), commençant dans les environs de 180°C, qui s'associent bien théoriquement à une perte de 25.4% en poids, qui correspond à une fraction de poids de malononitrile enlevée du composé (V).
- La courbe montre le thermo gramme du 2-phenyl imidazoline préparé en solution.
- Le même mode de la réaction a été conduit entre le composé dysfonctionel (II) et l'énylènediamine. Le produit résultant bis (enaminonitrileamine) (VI) a été séparé avec un bon rendement. Le thermo gramme DSC du composé (VI) a montré un pic exothermique fort à 150-200°C. correspondant à la réaction de cyclisation décrite ci-dessus.
- En outre le thermo gramme TGA a montré deux stades de la courbe de perte de poids (a montré la courbe à 2 étage de perte de poids) avec la 1ere température du début à 175°C. les résultats de DSC et TGA expliquant le dégagement de malononitrile.

- La figure (3) représente le changement spectral IR de la réaction de cyclisation du composé (VI) comme échantillon granulé.

- L'échantillon granulé étaient chauffé dans le four à 160-200°C avec un certain intervalle et finalement chauffer à 300°C.

- Le cyano (CN) étirant la bande à  $2200\text{ cm}^{-1}$  et la bande cyano vinyle (C=C) à la diminution  $1530\text{ cm}^{-1}$ , et la bande à  $1625$  et  $1441\text{ cm}^{-1}$  caractéristique du groupe imidazoline devient clair quand la réaction procède.

\* la cyclisation thermique prévu a été examinée par DSC. Le thermo gramme DSC de ont montré une large transition exothermique avec un maximum d'environ  $250^{\circ}\text{C}$ , indiquant la réaction de cyclisation de l'imidazoline. Quand l'échantillon a été refroidi on n'a observé aucune exothermicité (fig 4).

\* Le thermo gramme TGA a été obtenu en air et en atmosphère d'azote (fig 5). La perte de poids environ 20% était montré à la température ambiante entre  $200-300^{\circ}\text{C}$ , en air la perte de poids de la 2<sup>ème</sup> étape s'est produite dans les environs de  $550^{\circ}\text{C}$  (début), au lieu de cela en azote le matériel semblait tout à fait stable à une température plus élevée au dessus de  $700^{\circ}\text{C}$  et a indiqué un très grand contenu carbonisé environ 80% à  $1000^{\circ}\text{C}$ , basé sur le poids de cyclisation formé à  $500^{\circ}\text{C}$ .

- Le spectre IR et l'échantillon après le chauffage à  $400^{\circ}\text{C}$  ont été montrés dans la figure 6. L'intensité de la bande nitrile à  $2210\text{cm}^{-1}$  et de la bande cyano vinyle à environ  $1530\text{cm}^{-1}$  a diminué nettement, également la bande caractéristique  $1625$  et  $1441\text{cm}^{-1}$  du groupe imidazoline devient claire après la réaction de cyclisation .

### **Conclusion**

En conclusion, nous avons démontré que le composé mono-, ou le di-substitué chlorodicyanovinyle benzène réagissent avec un excès de l'éthylène diamine pour donner l'imidazoline avec un bon rendement réactionnel.

- la réaction thermique de cyclisation accompagnant le dégagement des molécules malonomitrile neutre a été étudiée en utilisant l'analyse thermique et la spectroscopie infrarouge.

## **8. Études théoriques et expérimentales de l'efficacité des structures et d'inhibition des dérivés d'imidazoline**

Le but de cet article est de fournir des informations sur la configuration d'électron de plusieurs inhibiteurs d'imidazoline par le calcul chimique de quantum et de chercher la corrélation entre la structure moléculaires et le comportement de l'inhibition de corrosion.

Trois dérivés d'imidazoline avec différents substituant ont été conçus par l'étude chimique de quantum. Sur la base des résultats calculés, l'efficacité d'inhibition est prévue comme dans l'ordre suivant :

Composé III>II>I ; ces composés ont été synthétisés et mesurés par la méthodes de perte de poids et la méthode électrochimiques. La prévision théorique est en bon accord avec les résultats expérimentaux. Basé sur les résultats théoriques et expérimentaux, on conclut que le groupe distributeur d'électron présenté, en particulier, le groupe de substituant avec le système conjugué, au cycle d'imidazoline améliorera l'efficacité d'inhibition de corrosion des dérivés d'imidazoline.

### **Introduction**

Les dommages de corrosion sont fréquents et très graves dans des canalisations de transport d'huile. Ceci peut non seulement coûter beaucoup annuellement pour l'inspection, la réparation et le remplacement des pipes corrodées, mais également, il y a danger au public. En conséquence, il est très important d'obtenir un inhibiteur de corrosion puissant pour abaisser les dommages de corrosion et de prolonger duré de vie des pipes [96 et 97].

Beaucoup de travail sur des inhibiteurs d'imidazoline a été étudié expérimentalement [98, 99 et 100].

Cependant, cette étude théorique [101 et 102] est relativement moins.

Par conséquent, il est nécessaire et significatif de rechercher le mécanisme de corrosion et l'influence du substituant sur l'efficacité d'inhibition.

Le calcul chimique de Quantum a été largement répandu pour étudier le mécanisme de réaction et pour interpréter les résultats expérimentaux aussi bien que pour résoudre des ambiguïtés chimiques [103 et 104].

C'est une approche pour étudier le mécanisme réactionnel de la molécule et au niveau de la structure électronique.

Généralement, on tient compte seulement des uni molécules ou du modèle de réaction des doubles molécules pour simuler le processus de réaction compliqué [105 et 106].

Par exemple, les macromolécules [107] en médecine [108], les bios macromolécules [109], le système de super molécules [110], etc. sont habituellement simulées en tant que modèles de petites moléculaires fines. Sur la base de la méthode chimique de quantum, ces modèles moléculaires peuvent être employés pour décrire les processus de réaction chimique en prenant une partie des macromolécules. Cette méthode de calcul a été largement appliquée et a fait un grand succès [101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110 et 111].

Elle s'est avérée être un outil théorique très utile pour étudier le mécanisme et le comportement d'inhibition. Il y a beaucoup de rapports sur des études chimiques de quantum d'un inhibiteur. Vosta et Elicaek [112] se sont aussi servis de l'étude de quantum sur l'inhibiteur.

costa et le Lluch [114] et d'autres auteurs ont rapporté un rapport qualitatif entre les structures et l'efficacité de l'inhibiteur d'adsorption par un calcul chimique de quantum [ 112.113.114, 115, 116 et 117 ]. Zhu et Zheng [118] et d'autres ont étudié le mécanisme d'inhibition d'un inhibiteur dans un milieu acide en employant la méthode chimique de quantum [118, 119 et 120].

Les résultats de ces dernières recherches ont été utilisés pour bien interpréter certains phénomènes expérimentaux. Notre recherche concerne le calcul de l'énergie d'adsorption chimique entre les imidazolines et l'atome de Fer par des méthodes chimiques de quantum, la prévision de leur efficacité d'inhibition, et puis la synthèse et la mesure.

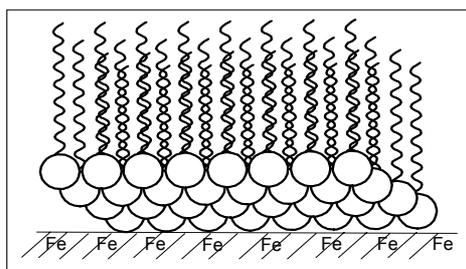
Le but de cet article est de fournir des informations pour la configuration électronique de plusieurs inhibiteurs d'imidazoline par le calcul chimique de quantum et de chercher le rapport entre la structure moléculaires et l'efficacité d'inhibition.

On prévoit que la corrélation aura par la suite comme conséquence la conception et la synthèse de nouveaux inhibiteurs pour améliorer l'efficacité d'inhibition.

Afin de comprendre plus le rapport entre la structure des composés organiques et l'inhibition de corrosion, on a utilisé les trois dérivés d'imidazolines avec des substituant différents ;ils ont été synthétisés et mesurés en employant la perte de poids et la méthode électrochimique.

### V.8.1. Modèle et méthodes de calcul

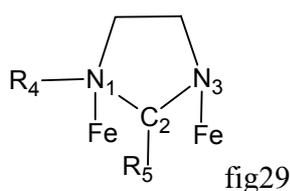
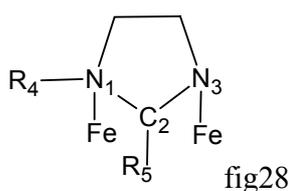
Selon l'opinion du mécanisme de formulation du film, le modèle d'adsorption de l'inhibiteur sur une surface métallique peut être décrit par la figure suivante.



**Fig27** : mécanisme de formation du film d'adsorption

Sur un état microscopique, le film de la molécule inhibitrice adsorbée sur la surface en métal est l'arrangement régulier. Étudiant le mécanisme au niveau de la molécule, nous pouvons seulement se concentrer sur l'adsorption chimique d'une molécule simple sur l'atome de Fe. Pour cette raison, un modèle d'adsorption chimique d'une molécule d'imidazoline sur un atome de Fe peut être simulé comme dans la figure 28.

La puissance de l'adsorption chimique est différente pour les composés avec différents substituants. Par conséquent, nous pouvons tenir compte des composés modèles suivants la figure 29.



Puissance d'adsorption chimique en fonction des différents substituant

Des calculs d'optimisation ont été effectués par la méthode de MNDO pour les composés S-I S-II et le S-III dans la figure 29. Dans le calcul, la distance ( $R_{N\text{Fe}}$ ) entre N et l'atome de Fe dans la figure 28 a été graduellement diminuée pour simuler le processus d'adsorption.

Les paramètres d'équilibre géométrique ont été obtenus par la méthode de MNDO et puis ont été employés pour calculer l'adsorption chimique en employant la méthode CNDO/2.

## 8.2. Résultats de calcul et conception d'aide

### 8.2.1. Propriété des structures moléculaire

Nous avons obtenu la géométrie moléculaire et nous chargeons la densité par le calcul de MNDO. On constate que le coefficient du HOMO est principalement contribué par des atomes de N en cycle d'imidazoline. Le HOMO est occupés par une seule paire d'électrons sur l'atome de N de la molécule.

Les coefficients de FMOs augmentent dans l'ordre suivant :

Composé S-I(1.327) <S-II (1.597) <S-III (2.153). Les valeurs optimisées de deux liaison C-N dans le cycle imidazoline sont 1.421 Å et 1.309 Å, respectivement. Ceci signifie que la liaison N1 - C2 - N3 est l'action de conjugaison de  $\pi$  - p entre P-orbital de l'atome N1 et  $\pi$  - MO de la liaison C2 - N3.

En raison de délocalisation,  $\pi$  -électron est facilement traduit à l'atome de Fe et est plus favorable pour l'adsorption chimique de l'atome de N sur la surface en métal.

L'absorbction chimique augmente avec l'introduction du système électron-libérant de substituant ou du système de conjugaison, qui a augmenté l'efficacité d'inhibition.

### 8.2.2. Énergie d'adsorption chimique

L'énergie chimique d'adsorption peut être décrite par l'énergie d'interaction entre l'atome de N et l'atome de Fe (énergie diatomique  $E_{N,Fe}$  dans la chimie de quantum). La valeur absolue plus grande d' $E_{N,Fe}$ , L'adsorption chimique plus forte. En utilisant le calcul CNDO/2, nous avons obtenu  $E_{N,Fe}$ , et recouvrons la population ( $Q_{N,Fe}$ ) entre l'atome de N et l'atome de Fe. On constate que l'état d'énergie d'adsorption atteigne un minimum a  $R_{N,Fe} = 2.04$  Å pour l'état final d'adsorption du composé S-I (c'est-à-dire, les longueurs de la liaison d'équilibre de N → Fe est 2.04 Å, voire le tableau 1). Ceux du composé S-II et S-III est de  $R_{N,Fe} = 1.80$  Å. Les résultats typiques sont donnés dans le tableau 1. L'énergie de stabilité ( $E_{STA}$ ) peut être écrite comme suit :

$$E_{STA} = E_{AS} - E_{GS}$$

où  $E_{AS}$  et  $E_{GS}$  représentent l'énergie intrinsèque de l'état d'adsorption et de l'état fondamental respectivement. Les résultats sont énumérés dans le tableau 1.

**Tableau 15** : les résultats typiques par la méthode de CNDO/2

Composés	$R_{N-Fe}$ (Å)	$E_{N-Fe}$ (au)		$Q_{N-Fe}$	
		N <sub>1</sub> -Fe	N <sub>3</sub> -Fe	N <sub>1</sub> -Fe	N <sub>3</sub> -Fe
<b>S-I</b>	2.040	-0.4605	-0.3394	-0.3751	-0.3102
<b>S-II</b>	1.800	-0.5239	-0.5917	-0.5307	-0.5912
<b>S-III</b>	1.800	-0.5491	-0.7040	-0.5424	-0.6226

Comme il a été démontré dans le tableau 1, la valeur absolue calculée de  $E_{N-Fe}$ ,  $Q_{N-Fe}$  et  $E_{STA}$  augmentent avec les composés, S-I, S-II, S-III.

Le  $R_{N-Fe}$  (c.-à-d. la liaison du ligand N → Fe) est 1.8 Å pour les composés S-II aussi bien que S-III et plus court que le composé S-I. Ces résultats montrent plus loin qu'un substituant contenant un groupe électron-libérant ou  $\pi$  - le système de conjugaison a comme conséquence une adsorption chimique plus forte pour les dérivés ci-dessus d'imidazoline. Pour cette raison, l'efficacité d'inhibition est prévue dans l'ordre suivant : composé S-III > S-II > S-I.

### 8.2.3. Conception d'aide

Selon des résultats calculés, nous avons trois composés : R<sub>4</sub> = hydrocarbure; R<sub>5</sub> = H (I); R<sub>5</sub> = R<sub>4</sub> (II); R<sub>5</sub> = hydrocarbure alkylaromatique (III) dans le schéma 3 et on a prévu que l'efficacité d'inhibition change dans l'ordre suivant : composé III > II > I. En conséquence, la synthèse et les mesures ont été effectuées pour ces composés.

### V.8.3. partie expérimentale :

En employant la polyamine, l'acide gras et l'hydrocarbure alkylaromatique comme matières de base (charge) dans la partie précédente, nous avons synthétisé trois dérivés d'imidazoline (I, II et III) et en effectuant des analyses spectrales par IR et UV. On donne des limites d'absorption

maximales à  $1600\text{ cm}^{-1}$  pour IR et 242 nm pour UV qui sont attribués au liaison de C=N dans le cycle d'imidazoline. Ces résultats sont identiques à ceux de la référence.[26].

Les données des spectres ont indiqué que les produits désirés ont été synthétisés. La méthode de perte de poids et la méthode électrochimiques de polarisation ont été employées pour évaluer les performances de l'inhibiteur de corrosion.

### **8.3.2. Méthode de perte de poids**

#### **Mode opératoire :**

200 ml d'acide chlorhydrique HCL (5%) sont introduit dans un bêcher de 250 ml. L'échantillon synthétisé avec une concentration de 50ppm est ajouté au becher. Les morceaux en acier A3 nettoyés et pesés sont immergés dans l'acide pour 48 h à la température ambiante.

Le pourcentage de l'inhibition de corrosion (PIC) a été calculé par l'équation suivante :

$$PIC = [(V_0 - V) / V_0] \times 100 \%$$

Où :  $V_0$  et  $V$  représentent le taux de corrosion sans et avec l'addition de produits anticorrosifs, respectivement.

Les résultats du test d'inhibition de corrosion sont présentés dans le tableau 2.

**Tableau 16 :** Effet d'inhibition de corrosion avec la méthode de perte de poids

Composé	N°	Taux de corrosion mg/cm <sup>3</sup> h	PIC %
I	1	0.0661	<b>49.52</b>
	2	0.0640	<b>50.66</b>
	3	0.0632	<b>51.27</b>
II	1	0.0384	<b>68.96</b>
	2	0.0369	<b>70.21</b>
	3	0.0351	<b>71.55</b>
Blanc	1	0.1270	-
	2	0.1331	-
	3	0.1332	-
III	1	0.0208	<b>90.62</b>
	2	0.0231	<b>88.68</b>
	3	0.0189	<b>91.08</b>
Blanc	1	0.2129	-
	2	0.2251	-
	3	0.2178	-

Milieu de corrosion : solution d' HCL a 5% ; concentration en inhibiteur: 50 ppm;  
la température : 28±1°C; matériel :Pièces en acier A3.

### 8.3.3. Méthode de la courbe de polarisation :

#### Mode opératoire :

On mélange dans un bêcher l'acide chlorhydrique HCL a (5%), L' inhibiteur synthétisé avec une concentration de 50ppm, Puis l'acier du carbone A3 nettoyés et pesés est immergés, des électrodes ont été insérés dans le mélange pendant 20 minutes à la température ambiante.

La solution a été agitée à un taux d'environ 300 t/mn. Les taux de corrosion ont été mesurés par la méthode de polarisation.

L'utilisation de l'instrument des USA 273 A a fini les mesures et les données ont été automatiquement traitées avec le programme du modèle 352A. Les résultats sont donnés dans le tableau 17,

Ces résultats sont en bonne concordance avec ceux de la méthode de perte de poids.

**Tableau 17 :** Résultats de PIC par la méthode de la courbe polarisation

Composés	$I_{corr}$ ( $\mu\text{a} / \text{cm}^3$ )	$V_{corr}$ (mpy)	PIC %
I	126.80	116.50	<b>66.00</b>
II	91.04	83.32	<b>75.00</b>
III	18.10	16.30	<b>95.10</b>
Blanc	361.30	333.60	-

Milieu de corrosion : solution d' HCL a 5% ; concentration en inhibiteur : 50 ppm;  
la température :  $28 \pm 1^\circ\text{C}$  ; matériel. matériel : Électrode d'acier A3.

## 8.4. Discussion

### 8.4.1. Système de conjugaison :

Pour le composé S-I, l'atome C2 se tient dans l'hybride  $SP^3$  et est lié à l'atome de N par une liaison simple. En raison d'aucun Pz-AO, la liaison N1 - C2 - N3 ne peut pas former le système de conjugaison  $\pi$  (voir la figure 1a). Par conséquent, les deux liaisons C-N sont 1.461 Å et 1.462 Å, respectivement, prenant une liaison simple standard a (1.46 Å).

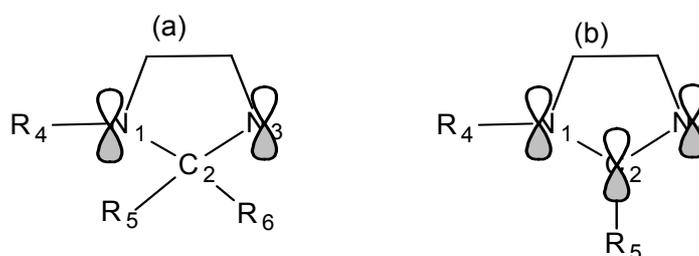


fig30 : (a) Système non conjugué ;

(b) système conjugué

Pour les composés S-II et S-III, cependant, l'atome C<sub>2</sub> se tient dans l'hybride SP<sup>2</sup> et à un π - MO. Pz-AO de l'atome N peut agir l'un sur l'autre avec le π - MO de l'atome C<sub>2</sub> pour former le système de conjugaison p-π de la liaison N<sub>1</sub> - C<sub>2</sub> - N<sub>3</sub>. Les liaisons N<sub>1</sub> - C<sub>2</sub> et C<sub>2</sub> - N<sub>3</sub> optimisés sont 1.421 Å et 1.309 Å, plus courtes que la liaison simple standard (1.46 Å) et plus longues que la double liaison (1.28 Å).

Ceci implique que la liaison N<sub>1</sub> - C<sub>2</sub> - N<sub>3</sub> a une propriété de conjugaison dans la liaison longue (voir la fig. 1 b). En raison du système de conjugaison, l'électron π est facilement traduit à l'orbital d de l'atome de Fe le long du système π. Pour cette raison, le substituant **électron-libérant** ou le système de conjugaison sur l'atome C<sub>2</sub> renforcera remarquablement l'adsorption chimique de l'atome N sur la surface en métal.

Par conséquent nous pouvons prévoir que l'introduction d'un substituant libérant l'électron ou le système de conjugaison au cycle imidazoline favorisera l'interaction de N avec l'atome de Fe afin d'augmenter l'efficacité d'inhibition.

Heureusement, les coefficients de FMOs sont dans l'ordre suivant, le S-I (1.327) < S-II (1.597) < S-III (2.153). Et les résultats calculés de :  $E_{N\ Fe}$ ,  $Q_{N\ Fe}$ , et  $E_{STA}$  ont également le même ordre (voire tableau 1). Ceux-ci montrent l'effet important du substituant.

Le composé S-III a l'interaction la plus forte entre les atomes de N et de Fe, alors que le composé S-I est le plus faible. Le système du substituant libérant l'électron ou le système de conjugaison renforce évidemment l'interaction entre l'atome de N et de Fe.

Par conséquent, on peut prévoir que l'efficacité d'inhibition est améliorée dans l'ordre suivant : I < II < III.

#### **8.4.2. Résultats expérimentaux**

Trois composés synthétisés ont été mesurés par les méthodes de perte poids et électrochimique. La moyenne de la protection en pourcentage, des deux méthodes a été obtenue. Les valeurs des deux méthodes ont la même tendance :

composé I (51.54 % / 65 %) < II (72.25 % / 75 %) < III (90.5 % / 95.1%). Les résultats mesurés confirment le calcul chimique de quantum. La prévision théorique est en bon accord avec les données expérimentales.

### ***Conclusions***

1. La liaison N1 - C2 - N3 est de propriété de conjugaison p- $\pi$ . L'introduction du substituant libérant l'électron ou le système de conjugaison sur l'atome C2 renforcera remarquablement l'adsorption chimique de l'atome de N sur la surface en métal.
2. les limites d'absorption maximales à  $1600\text{ cm}^{-1}$  en IR et 242 nm en UV sont donnée pour les trois composés synthétisés et assignée a la liaison C=N du cycle imidazoline.  
Les données de spectres indiquent que des composés objectifs ont été synthétisés.
3. La moyenne de la protection en pourcentage (PIC) mesurée par deux méthodes augmente dans le même ordre: composé I (51.54 % / 65 %) < II (72.25 % / 75 %) < III (90.5 % / 95.1 %). Les données théoriques sont en accord avec les résultats expérimentaux.
4. Se basant sur les résultats théoriques et expérimentaux on conclut que le substituant donneur d'électron, en particulier le groupe de substituant avec le système conjugué, dans le cycle imidazoline améliorera l'efficacité d'inhibition

## **CONCLUSION GENERALE**

Dans notre travail de magistère, nous étions proposé d'étudier l'accès aux composés hétérocyclique comportant le motif imidazoline autant que tensioactif.

Dans ce mémoire nous présentons les résultats d'une étude comparative entre deux méthodes de synthèse pour l'obtention de l'imidazoline et de ses dérivés. Il s'agit ici d'une synthèse efficace ; par suite de la fonctionnalisation des structures hétérocycliques.

Non seulement avec la méthode classique le déroulement de la réaction est beaucoup plus lent, mais aussi, la purification du produit synthétisé est beaucoup plus lente ; en effet il y'a formation de produits intermédiaires, ce qu'on nous remarquons d'après la couleur. Ce qui nous a poussé a purifié d'avantage le produit synthétisé.

Si nous comparons les deux méthodes, nous remarquons un gain de temps considérable, avec la méthode sous ultrasons ou un quart 30mn est suffisant pour une réaction complète tandis que sous chauffage classique elle dure 12h.

L'idéal était d'utiliser le mode de la cavitation acoustique sonochimique celle-ci est capable de limiter la formation de produit intermédiaires.

Ce mode permet de ne pas chauffer brutalement le milieu lorsqu'il est composé de substrat volatil et d'atteindre des température plus élevées que celle d'ébullition du substrat en fin de réaction ce qui augmente le rendement de la réaction.

l'efficacité de l'imidazoline sur le plan de l'activité inhibitrice de corrosion ; bien que généralement l'imidazoline soit destinée aux domaines pharmacologique et de la détergence, nous avons pu démontré que des substituées de cette dernière peuvent être appliqué dans le domaine de l'inhibition de corrosion.

**SOURCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] J. Fayn, A. Cambon, Introduction to surfactant analysis. Journal of Fluorine Chemistry. 24/27.1990.
- [2] R.J.Jasinki, J.A. Martin & F.W.Valone, Proc. Corrosion. Electrochem.Soc. 240 (1986). 63/68.
- [3] R.J. Jasinki. Proc. Electrochem. Soc. 139. 1986. 86/87.
- [4] J. A. Martin, F. W, Valone. Corrosion. Electrochem. Soc. 281. 1985. page 41.
- [5] Eliasek and J. Vosta. Inhibiteur de corrosion électrolytique, Société dite, freinds jourdan-monneret. Perfectionnements. octobre 1948.976. page 24.26.
- [6] J. briant. Phénomènes d'interface. Agents de surface. I.F.P., E.N.S.P.M. Troisième cycle de science pétrolières.53/58 Juillet 1989.
- [7] T. Suzuki and K. Mitsuhashi, S eikei Daigaku Kogakubu Kogaku Hokoku, Chem. Abstr. 1976, 86, 139916X, 22. 1579. 80.
- [8] A. Kyrides. L.P.U.S. Patent 2. 392/ 326. 1946.
- [9] T. Scholz. C.R. Ind. Eng. Chem., 1945, 37, 120/122.
- [10] H. Magosch. K, H. DE Patent 2, 154, 948, 1973.
- [11] Jentsch. W. Seefelder. M. Chem. Abstr. 62, 16239b, 98 (4), 1342. 9. 1965.
- [12] Sawa. N. Nippon Kagaku Zasshi. Chem. Abstr., 70, 19983q, 89 (8), 7 80-4. 1968.
- [13] Frank, A. Dockner, T. DE Patent 2,521, 513, 1976.
- [14] Dominique Gennet, Samir Z. Zard et Haiwen Zhang. Chem. Commun. 1870. 2003.
- [15] Miller D. D., Hsu F. L., Ruffolo R. R. Jr., Pâtil P. N. J. Med. Chem. 19. 1382. 1976.
- [16] Hsu F. L. , Hamada A., Booher M. E., Fuder H., Patil P. N., Miller D. D. J. Med. Chem. 23 1232. 1980.
- [17] Miller D. D., Hamada A., Clark M. T., Adejare A., Patil P. N., Shams G., Romstedt K. J., Kim S. U., Intrasuksri. U., MeKenzie J.L., Feller. D. R. J Med. Chem, 33, 1138. 1990.
- [18] King et al Eur. J. Pharmacol. 281 101. 1992.

- [19] Bruban et al Ann. N. Y. Acad. Sci. 1999.881 102.
- [20] Hofmann Ber. Les groupes alkyles à chaîne linéaire. EUR-Lex - 31996D0335 - FR. 21, 2332. 1888.
- [21] Ladenburg A. Ber. les groupes alkyles à chaîne linéaire celex-txt - 31996D0335. 1894. 27, 2952.
- [22] Chitwood H. C., Reid E. E. J. Am. Chem. Soc. 1935, 57, 2424.
- [23] Fer M. Riebsomer J.L. Chem. Rev. 1954, 54, 593.
- [24] Riebsomer J. L. J. Am. Chem. Soc. 1948. 70. 1629.
- [25] Pachter I. J., Riebsomer. J. L. J. Heterocycles. Org. Chem. 1950, 15, 909.
- [26] Bieraugel H., Plemp R., Pandit U. K. Heterocycles 1980, 14, 947. Bieraugel H., Plemp R., Pandit U. K. Tetrahedron 1983, 39, 3987.
- [27] Baumgartner H., O'Sullivan A. C. Tetrahedron 1997, 53, 2775.
- [28] Memander B.O. Askelof. Recepteur D'imidazoline. E.Swedish patent 121 , 537, Chem Abstr. 1949, 43, 3467.
- [29] Bristown N.W.J. Chem. Soc. 1957, 513. Singh H., Sarin R.J.Ind.Chem.1986,256 , 81.
- [30] Danwe C., Buddrus J. Synthesis. Chem. Soc. 1995, 171.
- [31] Short W.F., Oxley P. Polychlores alkyles. Chem Abstr.1949, 43, 5049.
- [32] Houlihan W.J., Boja J.W., Parrino V.A., Kopaj tic T.A., Kubar M.J. Med. Chem. 1996, 39, 4935.
- [33] Oxley P., Short W. F. J. composes heterocycliques contenant des azotes quaternaires. Chem. Soc. 1947, 497.
- [34] Landor S.R., Landor P.D., Fomun Z.T., Mpango G.W.B.J.Chem.Soc.Perkin Trans.I. 1979, 2289.
- [35] Marsura A., Luu-Duc C., Gellon G. Synthesis. [www.coe.int/T/F/Coh%20E9sion\\_sociale/soc-sp/VERNIS%2096-5.pdf](http://www.coe.int/T/F/Coh%20E9sion_sociale/soc-sp/VERNIS%2096-5.pdf) - Résultat complémentaire. 1985, 537.
- [36] Gobbini M. Giaconi P. Stradi R. Synthesis [www.ejustice.just.fgov.be/mopdf](http://www.ejustice.just.fgov.be/mopdf) 1983. 940.
- [37] Malnati M.L., Straoli R., Rivera E.J.Heterocyclic chem. 1981, 18, 921.
- [38] Oi R., Sharpless K.B. Tetrhedron lett. 1991, 32, 999.

- [39] Hiyama T., Koide H., Fujita S., Nozaki H. *Tetrahedron. Chem. Soc.* 1973, 29, 3137.
- [40] Fujita., Hiyama T., Nozaki H. *Tetrahedron. Chem. Soc.* 1970, 26, 4337.
- [41] Kohn.H., Jung S.H..*J.Am. Heterocyclic. Chem Soc.*1983, 105, 4106.
- [42] Louis J. Crane, Maria Anastassiadou, Jean-Luc Stigliani, Geneviève Baziard-Mouysset and Marc Payard. *Laboratoire de Chimie Pharmaceutique, Université Paul Sabatier, Faculté des Sciences Pharmaceutiques*, 2004.
- [43] Wallenfels, K.; Friedrich, K.; Rieser, J.; Ertel, W.; Thi eme, H. K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1976, 15, 261.
- [44] Hansruedi Baumgartner and Anthony C. O'Sullivan\* *Ciba-Geigy AG, CH-4002, Basel, Switzerland.* March 1998.
- [45] J. Thomas Ippoliti\* and Jeffrey Evanson. *Department of Chemistry, University of St. Thomas, St. Paul, MN 55105. Silas C. Blackstock.Department of Chemistry, Vanderbilt University, Nashville, TN 37235.*2000, 123, 185.
- [46] Lucet D., Le Galt T., Mioskowski C. *Angew. Chem Int. Ed* 1998, 37, 2580.
- [47] Saigo K., Kubota H., Takebayashi S., Hasegawa M. *Bull. Soc.Chem. Jpn.* 1986, 59, 931.
- [48] Kohn H., Jung S. H. *J, Am.Chem. Soc.* 1983, 105, 4106. Jung S. HH., Kohn H., *Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 2931. Jung S. H., Kohn H., *Tetrahedron Lett.* 1984, 25, 399.
- [49] Politzer, I. R., Meyers, A. I., *Aldehydes from 2-benzyl-4, 4, 6-trimethyl-5, 6-dihydro-1, 3(4H) oxazine*, *Org. Synth.* 1971, 51: 24.
- [50] Godefroi, E. F., *The reductive ring cleavage of 1,3-disubstituted imidazolium iodides by sodium borohydride*, *J. Org. Chem.*, 1968, 33(2): 860.
- [51] Mannheim, H. S., *Methods for producing imidazolines and derivatives thereof*, *USP 3 408 361*, 1968, 10.
- [52] Shi Zhen, Li Na, *The synthesis of alkylimidazoline dicarboxylate*, *Journal of Northwest University (Natural Science ed. in Chinese)*, 1994, 24(3): 219.
- [53] Aspinall, S. R., *Ethylenediamine, monoalkyl derivatives*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, 63: 852.
- [54] Linsker, F., Evans, R. L., *N-Alkylethylenediamines*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, 67: 1581.
- [55] Spa 350 W et al, *N-Alkylethylenediamines*. *Chem .Abstr ;* 1957, 12075.
- [56] Campos M.E., Jiménez R ; Martinez F., Salgado H. *Heterocycles* 1995, 40, 841.
- [57] Martin P.K; Matthews H.R. , Rapport H. , Thyagarajan G.J.*Org.Chem.*1968., 33, 3758.
- [58] Hughey J.L, Knapp.S. , Shugar.H.*Synthesis* , reflex.raadvst - consetat. be/ reflex / Mbbs / 20 1980, 489.
- [59] Amemiya. Y. Miller.D., Hsu.F.L. *Synthetic Commun.* 1990, 20, 2486.

- [60] Dubowchik. K.G.M. , Padilla. L., Edinger K., Finestone R.A.J. *Org. Chem.* 1996, 61, 4676.
- [61] Boethling RS Lynch DG (1992). Quaternary Ammonium Surfactants. *Handbook of Environmental Chemistry, Anthropogenic Compounds: Detergents, Part F.* H. O. d. O. NT. Berlin, Springer Verlag. 3: 146-176.
- [62] Connell DW. *General Characteristics of Organic Compounds which Exhibit Bioaccumulation. Bioaccumulation of Xenobiotic Compounds.* C. DW. Boca Raton, CRC Press. 1989. 203.
- [63] Z. Lukacs and A. Rusher. *Information Review Imidazoline Derivatives (Working Draft)*, Prepared under EPA Contract No. 68-02-43251 for: TSCA Interagency Testing Committee. Rockville, Dynamic Corporation. 1987.
- [64] FSQSC. Imidazolium (IQAC), Ethoxylated Ethanaminium (EEQ), and Polyethoxylated Ethanaminium (PEQ) Quaternary Ammonium Compounds: Mammalian Toxicology, Environmental Fate, and Toxicity to Benthic Organisms. Washington, The Fabric Softener Quats Steering Committee (FSQSC). 1988.
- [65] Jagannath D.R. *Mutagenicity Test on Varisoft 475 (75%) in the Ames Salmonella/Microsome Reverse Mutation Assay.* Kensington, Hazleton Laboratories America Inc. 1989. 85,89.
- [66] Pty. Ltd. Standards Australia. *Australian Standard Eye protection in the Industrial Environment.* Sydney, Standards Australia. AS 1336, 1994. 123.
- [67] Thompson G.W. *Varisoft 3690N (90%): Lot SC 49-84, Dot Skin Corrosivity - Method, Summary; Primary Eye Irritation - Method, Summary.* Madison, Raltech Scientific Services. 1981. 45, 47.
- [68] Mortier, R.M. Blackie & Sons. Orzulik, S.T. Eds. *Chemistry & Technology of lubricants* , 1992, 62, 80.
- [69] Harrison. J.J. Ruhe. Jr. *imidazlidine, Technology of lubricants; W.R.U.S. Patent 5 , 565, 528, 1996.*
- [70] Gutierrez. A. U. S. *lubrifiant additif. Patent 5,565, 128, 1996.*
- [71] Honen , L.R. , Anderson , R.G. U.S. Patent 3,565,804,1971.
- [72] Honen , L.R , Lewis, R.A. U.S. Patent 4,288, 612 , 1981.
- [73] Cherpeck. R.E. U.S. Patent 5, 393 , 309, 1995.
- [74] Z. Song. S. Zhen. *Ecole de la Science et de technologie environnementales, université de Tianjin, 300072, P.R. La Chine. Tianjin Intitute de génie chimique, Tianjin 300076, P.R. La Chine. École du génie civil, université Belfast. 1999. 25.134.*
- [75] A. L. Abuhijleh , *Polyhedron* , 1996 , 15 , 285.
- [76] K. Nonoyama , W. Moni and M. Nonoyama, S. Benett, S. M. Brown , G. Conole , M Kessler , S. Rowling , E. Sinn and S. Woodward , *J. Chew. Polyhedron* 1994, 13, 891. *Soc. Dalton trans*, 1995, 367.
- [77] G. Xue, Q. Dai and S. Jiang. *Imidazoline bidentate. J. Am. Soc* , 1988 , 110

- [78] F. Bonati, L. A. Oro, M. T. Pinillos and C. Tejel, *J. Organomet. Chem. Soc.* 1994, 465, 267.
- [79] S. S. Tandon, L.K. Thompson, J. N. Bridson and J. C. Dewan, *Inorg. Chem.* 1994, 465, 267.
- [80] J. Beremer, S. Uhlenbrock, A. A. Pinkerton and B. Krebs. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1993, 619, 1183.
- [81] C. Navarro-Ranniger, F. Zamora, I. Lopez-Solera. A. Monge and J.R. Masaguer, *J. Organomet. Chem.* 1996, 506, 149.
- [82] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert and P. L. Pye, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* 1977, 2160.
- [83] B. Cetinkaya, E. Cetinkaya, H. Küçükbay and R. Durmaz, *Anzheim-Fosh ; Drug Res ;* 1996. 46. 821.
- [84] B. Cetinkaya, I. Özdemir, C. Bruneau and P. H. Dixneuf, unpublished work. Antibacterial activity. 1994. 86.
- [85] E. Cetinkaya and, M.F. Lappert. *Chemistry and chemical Engineering. Symposium. Abstracts, Kusadasy.* 1989. 140.
- [86] J. Chatt and L. M. Venanzi. *J. Chem. Soc.* 1957, 4735
- [87] J. Chatt and L. M. Venanzi. *J. Chem. Soc.* 1957, 2351.
- [88] P. McCormack, P. Jones and S. J. Rowland. *Pétrole et groupe environnemental de géochimie, département des sciences environnementales, centre environnemental de recherches de Plymouth, université de Plymouth, cirque de Drake, Plymouth PL4 8AA, R-U*
- [89] Ian H. Gilbert, David C. Rees, Alan. K. Crockett and Raymond C. F. Jones Parke-Davis Research Unit, Addenbrookes Hospital Site, Hills Road, Cambridge, CB2 2QB, U. K. Chemistry Department, University of Nottingham, Nottingham, NG7 2RD, U.K. April 1995. March 2000.
- [90] Christophe Marseguerra. Montesquieu - 95220 Herblay. mars 99. 2/ 11.
- [91] **Ultrasons et sonochimie**, n°68. SINAPTEC. <http://www.sinaptec.fr>. Mai 2002.
- [92] Written by Tanguy Verraes. Travail de fin d'études 1997. *Ultrasound. Ingénieur industriel Chimie (Meurice).* novembre 2004.
- [93] DION, JEAN-LUC, AGBOSSOU, KODJO, ARCHAMBAULT, JEANS-203 *Chimie physique. WWW.Sinaptec.Fr/Ultrasons/ ultrasons\_et\_fluides.htm. août 1997.*
- [94] Ultrasons de puissance, cavitation et sonochimie, [www. Isem.fr/ recherche/ acoustique/ Dpta cou/ activites/ ultrasons puissance. htm#applications.](http://www.Isem.fr/recherche/acoustique/Dpta_cou/activites/ultrasons_puissance.htm#applications)
- [95] Prof. Thierry Lepoint. *Sonochimie et Étude la Cavitation. Institut Meurice. 1070 Bruxelles. Belgium. 2002 DPI Goettingen, RFA. 08. novembre 2002. www.polytech/ gc/ fichier/ gregweb. htm.*
- [96] Clément Pouliot, *Chimie Organique et Formulation. Source OCL. N°1. Vol 1. 08. 09/ 94*
- [97] Wallenfels, K. Friedrich, K. Rieser, J. Ertel, W. Thieme and H.K. *Angew. Chem.Int. cd. Engl.* 1976, 15, 261.
- [98] Rapport, *Z.ACC. imidazoline synthesis. Chem. Res.* 1981, 14, 7.

- [99] Moore, J.A. Robello, D.R. *Macromolecules. Chem.* 1989, 22, 1084.
- [100] Moore, J.A. Mehta, P.G. *Macromolecules. Chem.* 1993, 26, 916.
- [101] Kim, J-H. Moore, J.A. *Macromolecules. Chem.* 1993, 26, 3510.
- [102] Moon, H-S. Kim, S-T. Gong, M.S. *Micromole. Chem.; Rapid Commun.* 1991, 12, 591.
- [103] A. Ruscher, G. Kutsan and Z. Lukacs, Studies on the Mechanisms of Corrosion Inhibition by Acetylenic Compounds in Hydrochloric Acid Solution. *Corrosion Science* 35 5-8. 1993. p.1425-1430.
- [104] R. Zvauya and J. Dawson, Inhibition Studies in Sweet Corrosion System by a Quaternary Ammonium Compound. *J. Applied Electrochemistry* 24. 1994. p.943-947.
- [105] J.X. Zheng and J.M. Zhou, Control of Corrosion by Inhibitors in Drilling Muds Containing High Concentration of H<sub>2</sub>S. *Corrosion* 49 2. 1993. p. 170-174.
- [106] Y.C. He, J. Wang, B.G. Huang *et al.* The corrosion and Scaling Inhibition by Imidazole Derivatives MC and MP in Oilfield Produced Water for Reinjection. *Oilfield Chemistry* 14 4. 1997. p. 336-339.
- [107] J.X. Zheng, The Present Situation of Research and Application of Inhibitors in China. *Corrosion & Protection* 18 3. 1997. p. 132-136 (China).
- [108] S.G. Ning, M.L. Shi *et al.* The Relationship of Corrosion Inhibition Efficiency on Steel in Acids with Electron Density and the Energy of Frontal Orbital of Imidazole Derivatives. *J. Chinese Society for Corrosion and Protection* 10 4. 1990, pp. 383-390 (China).
- [109] V.S. Sastri and J.R. Perumareddi, Selection of Corrosion Inhibitors for Use in Sour Media. *Corrosion* 50 6 .1994. p. 432-437.
- [110] D.X. Wang, H.M. Xiao and S.S. Li, Quantum Mechanical and Molecular, Mechanical Studies of the Hydrolysis of Methyl Nitrate and the Solvent Effect. *J. Physical Organic Chemistry* 3 (1992), pp. 361-366.
- [111] A.E. Dorigo and K.N. Houk, On the Origin of Proximity Effects on Reactivity. A Modified MM2 Model for the Rates of Acid-Catalyzed. Lactonizations of Hydroxy Acids. *J. Am. Chem. Soc.* 109. 1987. p. 3698-3708.
- [112] Michael L. McKee, A Theoretical Study of Unimolecular Reaction of Dimethyl Persulfoxide. *J. Am. Chem. Soc.* 120. 1998, p. 3963-3969.
- [113] A.D. Becke, Density-Function Thermochemistry III: The Role of Exact Exchange. *J. Chem. Phys.* 98 7 .1993. p. 5648-5652.
- [114] Daqing Gao, Yuh-Kan Pan *et al.*, Theoretical Evidence for a Concerted Mechanism of the Oxirane Cleavage and A-ring Formation in Oxidosqualene Cyclization. *J. Am. Chem. Soc.* 120. 1998. p. 4045-4046.
- [115] S.B. Rong, H.L. Jiang, Z.Q. Chi, K.X. Chen *et al.*, Studies on Quantitative Structure-Activity Relationship of the Stereoisomers of 3-Methyl Fentanyl Derivatives. *Acta Pharmaceutica Sinica* 32 6. 1997. p. 420-425 (China).
- [116] C. Alhambra, Li Wu *et al.*, Walden-Inversion Enforced Transition-State Stabilization in a Protein Tyrosine Phosphatase. *J. Am. Chem. Soc.* 120. 1998, p. 3858-3866.
- [117] P.L. Cummins and J.E. Gready, Coupled Semiempirical Molecular Orbital and Molecular Mechanics Model (QM/MM) for Organic Molecules in Aqueous Solution. *J. Computational Chemistry* 18 12 .1997. p. 1496-1512.

- [118] D.Q. Zhang, L. Yu and Z. Lu, Inhibition and PPP Quantum Chemistry Study of Benzothiazole Derivatives. *J. Chinese Societyfor Corrosion and Protection* 18 4. 1998. p. 307-310 (China).
- [119] J. Vosta and J. Eliasek, Study on Corrosion Inhibition from Aspect of Quantum Chemistry. *Corrosion Science* 11 4 . 1971. p. 223-229.
- [120] R. Sayos, M. Gonzalez and J.M. Costa, On the Use of Quantum Chemical Methods as an Additional Tool in Studying Corrosion Inhibitor Substances. *Corrosion Science* 26 11. 1986. p. 927-934.
- [121] J.M. Costa and J.M. Lluch, The Use of Quantum Mechanics Calculations for the Study of Corrosion Inhibitors. *Corrosion Science* 24 11/12. 1984. p. 929-933.
- [122] F.B. Growcock, Inhibition of Steel Corrosion in HCL by Derivatives of Cinnamaldehyde, Part I, Corrosion Inhibition Model. *Corrosion* 45 12. 1989. p. 1003-1007.
- [123] F.B. Growcock and W.W. Freinier, Inhibition of Steel Corrosion in HCL by Derivatives of Cinnamaldehyde, Part II, Structure-Activity Correlation. *Corrosion* 45 12. 1989. p. 1007-1015.
- [124] Z.L. Tang and S.Z. Song, Some Aspects of Quantum Chemical Study on Organic Inhibitors. *J. Chinese Societyfor Corrosion and Protection* 15 3. 1995. p. 229-236 (China).
- [125] Z.L. Zhu and J.X. Zheng, On the Inhibition Mechanism of Inhibitor No. 7801 in an Acidic Medium. *J. Huazhong Univ. Of Sci. & Tech.* 23 5. 1995. p. 121-124 (China).
- [126] P.G. Abdul-Ahad and S.H.F. Al-Madfai, Elucidation of Corrosion Inhibition Mechanism. by Means of Calculated Electronic Indexes. *Corrosion* 45 12. 1989. p. 978-980.
- [127] M.D. Luo, L.A. Yao and Q.Y. Wu, A Study on Correlation Between Electronic Structure and Inhibition Properties of Five-Membered Dinitrogen Heterocyclic Compounds. *J. Chinese Societyfor Corrosion and Protection* 16 3. 1996. p. 195-199 (China).
- [128] J.X. Zheng, Z.P. Lu and F.M. Peng, Synthesis, Identification and Inhibitory Property of a New Imidazoline Corrosion Inhibitor. *Oilfield Chemistry* 11 2. 1994. p. 163-167 (China).

**Liste des tableaux et des figures**

<p><b>Liste des figures</b></p>
---------------------------------

**Figure1** : Solubilisation de molécules insolubles dans les micelles

**Figure 2**: la détergence et la solubilisation

**Figure 3** : Voie de synthèse des tensioactifs synthétiques

**Figure 4**: Les intermédiaires de la synthèse de tensioactifs

**Figure 5** : Mécanisme de la réaction

**Schéma (1:2)** : Réaction de substitution biomoléculaire nucléophile

**Figure 6** : la cavitation acoustique

**Figure 7** : Implosion des microréacteurs chimique sur surface liquide

**Figure 8** : Implosion des microréacteurs chimique sur surface solide

**Figure 9** : Evolution de la bulle de cavitation à proximité d'une surface solide

**Figure 10** : Cavitation ultrasonore

**Figure 11**: Evolution d'une bulle unique durant un cycle acoustique

**Figure 12** : Sonoluminescence

**Figure 13/14** : Implosion d'un échantillon MoS<sub>2</sub> (lubrifiant automobile) préparé avec et sans ultrasons

**Figure 15** : Présentation schématique du banc de mesure

**Figure 16**: Sonolyse en milieu aqueux

**Figure 17**: un exemple de commutation sonochimique

**Figure 18** : Sonolyse en milieu aqueux 2

**Figure19** : La génération d'aérosols

**Figure20** : Diamètre aérodynamique équivalent de la gouttelette en fonction de la fréquence

**Figure 21** : Spectre IR du 2octadécyle 2imidazoline

**Figure 22** : Spectre RMN du 2octadécyle 2imidazoline

**Figure 23** : Spectre IR du 2dodécyle 2imidazoline

**Figure 24** : Spectre IR du 2dodécyle 2imidazoline

**Schéme I** : schéma de l'installation

**Figure 25** : Dispositif utilisant la cornetage

**Figure 26 :** Dispositif utilisant la corne radiale

**Figure 27:** Mécanisme de formation du film d'adsorption

**Figure 28/29 :** Puissance d'adsorption chimique en fonction des différents substituants

**Figure 30 :** (a) système non conjugué ; (b) système conjugué ;

<b>Liste des tableaux</b>
---------------------------

**Tableau 1 :** Répartition des différentes classes de tensioactifs en Europe et dans le monde en (1999, 2000)

**Tableau 2 :** Segmentation du marché mondial des tensioactifs suivant les débouchés

**Tableau 3 :** Tableau récapitulatif de la synthèse de différentes classes de tensioactif

**Tableau 4 :** Tableau récapitulatif des tensioactifs cationiques

**Tableau 5 :** Tableau récapitulatif des tensioactifs amphotères

**Tableau 6 :** Influence de la chaîne aliphatique

**Tableau 7:** Différents types d'Imidazoline à base Amphotérique et leur application

**Tableau 8 :** Composants principaux d'acide gras de Varisoft 3690

**Tableau 9 :** Composants principaux d'acide gras de Varisoft 475

**Tableau 10:** Fréquence de vibration des principales fonctions dans le 2octadécyle 2imidazoline

**Tableau 11 :** Fréquence de vibration des principales fonctions dans le 2dodécyle 2imidazoline

**Tableau 12 :** Etude comparative des deux méthodes de synthèses

**Tableau 13 :** Résultats typique par la méthode CNDO/2

**Tableau 14:** Effet d'inhibition de corrosion avec la méthode de perte de poids

**Tableau 15:** Résultats de PIC par la méthode de la courbe de polarisation