

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère De l'enseignement Supérieur et De La Recherché Scientifique
Université Dr Moulay Tahar-Saida
Faculté Des Sciences et Les de Technologies
Département De Chimie



Mémoire De Fin d'études En Vue De l'obtention Du Diplôme Licence
Spécialité : Génie Des Procèdes
Option : Génie Des Matériaux

Thème

Synthèse d'un Sel d'ammonium Quaternaire et sa polymérisation
Radicalaire Thermique

Soutenu le 30 juin 2013

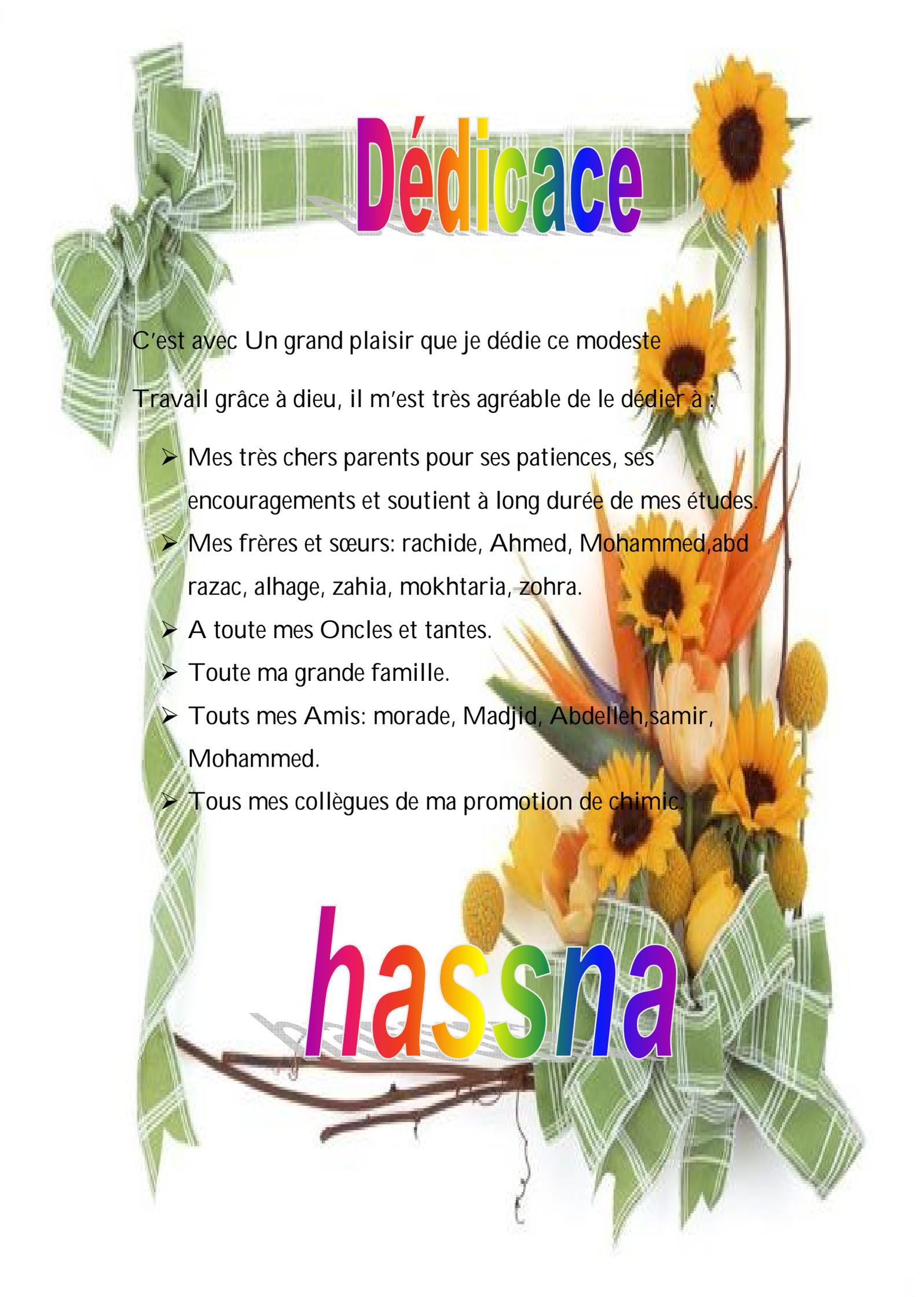
Présenter par :

*** M^{elle} Sebiat Hasnia**

le jury composé de :

M^{eme} : N . Laouadj	Présidente
M^{er} : M.zebida	Examineur
M^{er} :Y.Aimer	Examineur
M^{er} :M. Mkhouloufia	Encadreur

2012- 2013



Dédicace

C'est avec Un grand plaisir que je dédie ce modeste
Travail grâce à dieu, il m'est très agréable de le dédier à :

- Mes très chers parents pour ses patiences, ses encouragements et soutient à long durée de mes études.
- Mes frères et sœurs: rachide, Ahmed, Mohammed,abd razac, alhage, zahia, mokhtaria, zohra.
- A toute mes Oncles et tantes.
- Toute ma grande famille.
- Touts mes Amis: morade, Madjid, Abdelleh, samir, Mohammed.
- Tous mes collègues de ma promotion de chimie.

hassna

Remerciements

Avant toute chose, nous tenons à remercier Dieu le tout puissant, pour nous a donné la force et la patience.

*Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie - PFE- département de chimie à la faculté des sciences et de la technologie au sein de l'université de Moulay Tahar de Saida, sous la direction du Monsieur **M Makhloufia**, maître assistant à l'Université de Saida.*

Nous tenons à la remercier tout particulièrement pour tous ses efforts pour le soutien qu'il nous a témoigné tout au long de cet mémoire fin d'étude -PFE- sous sa direction, Ses compétence scientifiques, ses encouragement dans mes moment de doute et la confiance qu'elle nous a accordée nous a permis de mener à bien cet travail.

*Nous tenons à remercier **M^{eme} Laouedj**. N maître assistant à l'université de Saida, d'avoir assuré la présidence de jury du mémoire.*

*Nous tenons également notre gratitude à Monsieur **Zebida. M** maître assistant à l'université de Saida, pour avoir accepté de faire partie de notre jury de mémoire.*

*Nous remerciments vont également à Monsieur **Aimer. Y** maître assistant à l'université de Saida, d'avoir accepté de faire partie de ce jury.*

*Mes chaleureux remerciments vont également à Monsieur **ALLALI. K**, maître assistant l'université de Saida et chef de département de chimie pour toute l'aide qui nous a apporté durant nos études universitaires.*

SOMMAIRE

Chapitre I

I -1-Introduction :	1
I -2- Définition :	1
I-3-cas des solution aqueuses :	1
I – 4 - Classification des amines selon le nombre de substituant liés à l'atome d'azote.....	1
I-5- Cas général :	2
I – 6 - Liens avec les amines :	2
I – 7 - Structure des sels d'ammonium :	2
I – 8 - Les sels d'ammonium quaternaire :	2
I – 9 - Synthèse des sels d'ammonium quaternaires .	2
I – 10 - Réactivité des sels d'ammonium quaternaires	4
I – 11 - Applications des sels d'ammonium quaternaires	4

Chapitre II

II - Introduction :	5
II - 1-Définition de polymère:	5
II – 2 - Structure des polymères :	6
II – 3 - Synthèse des polymères.....	7
II – 3.2 - Procédés de polymérisation.....:	7
II – 3.2.1 - Procédé en masse:	8
II – 3.2.2 - Procédé en solution:	8
II – 4 - Polymérisation radicalaire:	8
II – 4 .1- Définition.....	8
II-4.1.1- L'amorçage.....	8
II-4.1.1.1 - Nature des amorçeurs :	10
a- Amorceur diazoïque :	10
b - Les peroxydés :	10
II-4.1.1.2. - Amorçage par le système redox :	10
II-4.1.1.3. - Amorçage photochimique :	11
II-4.1.2- Propagation :	11

II-4.1.3.-Terminaison :	11
II – 4 .4 - Conclusion :	12

Chapitre III

II- Introduction :	13
1. Synthèse du DEAEMA-BB	13
I.1. 1 . Mode opératoire :	14
III.1.2. Caractérisation spectroscopique :.....	14
II.1.2.1	
Appareillage utilisé	14
III-1.2. Caractérisations spectroscopiques du diéthylaminoéthyl-méthacrylate.....	15
III-1. 3. Caractérisations spectroscopiques du DEAEMA Bromobenzyle (DEAEMA-BB).....	16
2- synthèse du poly(DEAEMA-BB):.....	17
III – 2.1- Caractérisations spectroscopiques du polymère (DEAEMA-BB).....	18

Liste des abreviations

AIBN : azobisisobutyronitrile

DEAEMA-BB : diéthylaminoéthyle-méthacrylat de bromure de benzyle

PMMA : poly méthyl métha-acrylate

F: point fusion

CHCl₃ : Chloroforme

RMN : Résonance magnétique nucléaire

IR : infrarouge

ppm : Partie par million = 10⁻⁶

Liste des figures

Liste des figures

Figure (I-1): Les classes des amines organiques.....	01
Figure (I-2) : Structure d'un sel d'ammonium quaternaire.....	03
Figure (I-3) : Synthèse du chlorure de benzalkonium.....	04
Figure (II-1-) : Structure des polymères.....	06
Figure (II-2-) : Décomposition thermique de l'azobisisobutyronitrile.....	09
Figure (III-1): Formule générale du monomère méthacrylique synthétisé.....	13
Figure (III-2) : Synthèse du sel d'ammonium DEAEMA-BB	13
Figure (III-3): Spectre FTIR du DEAEMA.....	15
Figure (III-4): Spectre RMN 1H du DEAEMA.....	16
Figure (III-5): Spectre FTIR du composé DEAEMA-BB.....	16
Figure (III-6) : Spectre RMN 1H du DEAEMA-BB.....	17
Figure (III-7-): Spectre FTIR du composé Poly(DEAEMA-BB).....	18
Figure (III-8-): Spectre RMN 1H du composé Poly(DEAEMA-BB).....	19
Figure (III-9-) : courbe de distribution massique du polymère poly (DEAEMA-BB).....	19

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

Le travail qu'on se propose d'effectuer rentre dans le cadre d'initiation à la synthèse organique des sels d'ammonium quaternaires et polymères correspondants par amorçage radicalaire thermique du diéthylaminoéthyl-méthacrylate (DEAEMA) en utilisant l'azobisisobutyronitrile (AIBN) comme amorceur.

Le travail réalisé est subdivisé en trois parties:

Dans le première chapitre, nous aborderons des rappelles bibliographiques sur les sels d'ammonium.

Le deuxième chapitre est consacrée à une généralité sur les polymères, en se basant sur le mécanisme de polymérisation radicalaire.

Le troisième chapitre décrit la partie expérimentale et les méthodes de caractérisations utilisées ainsi que les résultats obtenues.

Nous concluons ensuite notre travail par une conclusion générale.

Chapitre I

I -1-Introduction :

Les sels d'ammonium peuvent être définis comme suit.

I -2- Définition :

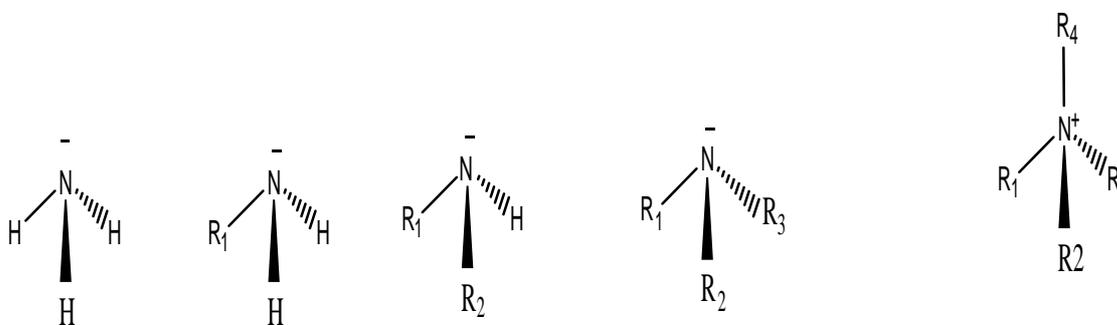
L'ion ammonium de formule NH_4^+ est un ion poly atomique de charge électrique positive c'est donc plus précisément un cation poly atomique [1] . Il est obtenu par protonation de l'ammoniac (NH_3) ; il est parfois présenté comme une molécule d'ammoniac ionisée. Il est présent dans de nombreux produits nettoyants et désinfectants.

I-3- Cas des solutions aqueuses :

La mise en solution de NH_4^+ dans l'eau correspond à l'équation suivante :

**I – 4 - Classification des amines selon le nombre de substituant liés à l'atome d'azote :**

les amines sont classées selon le nombre de substituant liés à l'atome d'azote il existe donc quatre classes d'amines, les amines primaires de type RNH_2 , secondaires de type R_2NH et les amines tertiaires de type R_3N et les ions ammonium quaternaires de type R_4N^+ ou pouvant être alkyle ou aryle la formule générale d'une amine est $\text{C}_n\text{H}_{2n+3}\text{N}$ [2].

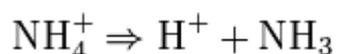


Ammoniac (NH_3) amine primaire (RNH_2) secondaire ($\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}$) amine tertiaire ($\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N}$) amine quaternaire ($\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N}^+$)

Figure I-1: Les classes des amines organiques

I-5- Cas général :

Dans le cas général, on a :



Il s'agit d'une réaction réversible, qui forme l'acide très faible de Bronsted ammonium. Le taux d'ammonium formé dépend du pH si on travaille en solution. Si on travaille avec de la vapeur d'ammoniac, elle peut réagir avec HCl pour former le sel $\text{NH}_4^+, \text{Cl}^-$

L'ammonium forme souvent un sel avec un anion. La plupart des sels d'ammonium sont solubles dans l'eau.

I – 6 - Liens avec les amines :

Chaque atome d'hydrogène de l'ion ammonium peut être remplacé « substitué » par un groupe alkyle ou par un autre groupe organique constitué de chaînes carbonées ou d'autres substituants pour former un ion dit ammonium substitué, « ion ammonium » ou ions ammonium « primaire », « secondaire », « tertiaire » ou « quaternaire » (selon le nombre d'atomes d'hydrogène substitués).

Ces ions sont les acides conjugués d'amines, sauf pour les ammoniums quaternaires qui ne peuvent pas céder de proton, qui ont pour formule N^+R_4

Ces cations, tels que le cation tétra-n-butylammonium, sont parfois utilisés pour remplacer les ions de sodium ou de potassium pour augmenter la solubilité d'un composé dans l'ensemble des solvants organiques,

Les cations ammonium ressemblent à des ions de métal alcalin tels que ceux du sodium, Na^+ , ou du potassium, K^+ , et peuvent être trouvés dans des sels comme le bicarbonate d'ammonium, chlorure d'ammonium ou nitrate d'ammonium.

La plupart des sels d'ammonium simples sont très solubles dans l'eau.

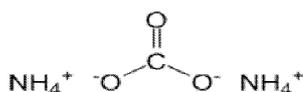
Ces ions ammonium ont une grande importance en chimie car, ils sont des porteurs de charges positives à l'intérieur de molécules organiques et sont utiles dans plusieurs applications comme les résines échangeuses d'ions par exemple. Le sulfate d'ammonium est un des engrais chimiques utilisé en agriculture.

I – 7 - Structure des sels d'ammonium :

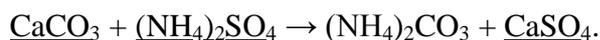
Dans l'ion ammonium, l'atome d'azote forme quatre liaisons covalentes (dont une liaison covalente de coordination), au lieu de trois comme dans l'ammoniaque, formant une structure qui est iso électronique (électroniquement semblable) à celle d'une molécule de méthane.

Le carbonate d'ammonium par exemple est un composé chimique de formule $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, se présente sous forme de cristaux cubiques incolores solubles dans l'eau et qui se décomposent entièrement à 58 °C en ammoniac NH_3 , en eau H_2O et en dioxyde de carbone CO_2 .

On le prépare, en solution aqueuse, par réaction du dioxyde de carbone CO_2 avec l'ammoniac NH_3 selon la réaction suivante:



On peut également l'obtenir en chauffant du carbonate de calcium CaCO_3 avec du sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, le carbonate d'ammonium se sublimant en laissant un résidu solide de sulfate de calcium CaSO_4 :



Il est utilisé dans l'agroalimentaire, y compris pour les produits biologiques, comme poudre à lever, sous le nom de E503[3].

I – 8 - Les sels d'ammonium quaternaire :

L'ammonium quaternaire possède la structure suivante, figure (2) :

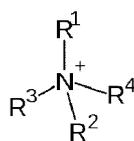


Figure (2) : Structure d'un sel d'ammonium quaternaire

Les groupes R peuvent être les même ou différents groupes alkyles ou aryles.

Les ammoniums quaternaires sont des cations poly atomiques de structure générale NR_4^+ , R pouvant être un groupe alkyle ou un groupe aryle. Contrairement aux ions ammoniums (NH_4^+) et aux cations ammoniums primaires, secondaires ou tertiaires, les ammonium quaternaires sont chargés de façon permanente, indépendamment du pH de leur solution.

I – 9 - Synthèse des sels d'ammonium quaternaires :

Les sels d'ammonium quaternaires sont préparés par alkylation d'amines, dans un processus appelé quaternisation.

une synthèse typique pour le chlorure de benzalkonium est la réaction entre une alkyldiméthylamine à chaîne longue et le chlorure de benzyle, figure (3) .

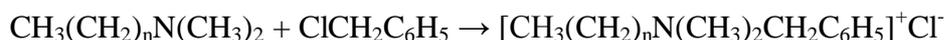


Figure (3) : Synthèse du chlorure de benzalkonium

I – 10 - Réactivité des sels d'ammonium quaternaires :

Les sels d'ammonium quaternaires ne sont en général pas très réactifs. Les cations ammonium quaternaires peuvent aussi subir une élimination de type Hofmann en cas de présence d'hydrogènes en bêta de l'azote.

I – 11 - Applications des sels d'ammonium quaternaires :

Les sels d'ammonium quaternaires sont utilisés comme désinfectants, tensioactifs, adoucissants et agents antistatiques (par exemple dans les shampooings). Dans les adoucissants liquides, on utilise souvent des chlorures d'ammonium. Dans les bandes antistatiques utilisées dans les sèche-linges, on utilise plutôt des sulfates d'ammonium. Les gels spermicides contiennent aussi des sels d'ammonium quaternaires [4].

Le diéthylaminoéthyl-méthacrylate (DEAEMA) est un composé polyfonctionnel, il renferme un atome d'azote qui est le site de la réaction de quaternisation et une partie méthacrylique qui sert de site de la réaction de polymérisation.

Le travail que nous entamons par la suite s'agit de synthétiser un sel d'ammonium quaternaire, en utilisant le DEAEMA comme amine tertiaire qui sera quaternisée par le bromobenzyle.

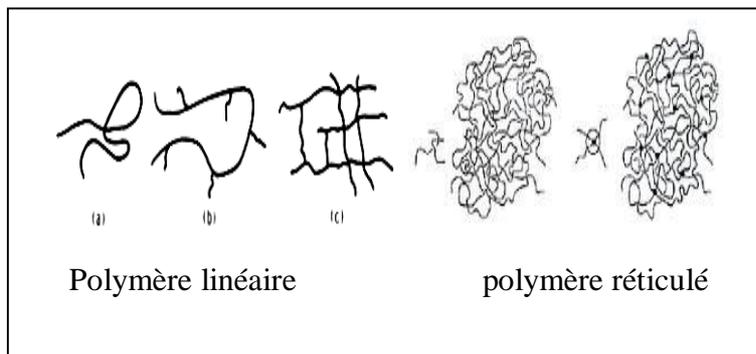
Chapitre I I

II - Introduction :

Les polymères appartiennent à une science qui a pris son essor dans les années 40. Les premiers soubresauts de la chimie des polymères sont apparus dès les années 1900 [5].

II - 1-Définition de polymère:

Le terme polymère est utilisé pour désigner des macromolécules constituées par l'assemblage d'un grand nombre de motif unitaire. Ces motifs peuvent être arrangés suivant un enchainement unidimensionnel constituant des chaines lineaires (polymères linéaires) ou bien être reliés entre eux pour former un réseau tridimensionnels (polymère réticulé).



L'échantillon polymère généralement poly moléculaire est caractérisé par des grandeurs moyennes. Soit un échantillon de polymère constitué de i espèces de macromolécules ; chacune est caractérisée par :

- Son degré de polymérisation DP_i , c'est-à-dire le nombre de motifs dans la macromolécule,
- Sa masse moléculaire $M_i = M_0 DP_i$ avec M_0 masse du motif élémentaire,
- le nombre N_i de macromolécules i .

Le degré de polymérisation moyen en nombre \overline{DPn} de l'échantillon de polymère s'écrit :

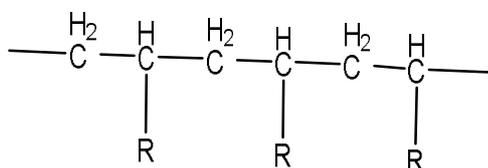
$$\overline{DPn} = \frac{\sum N_i DP_i}{\sum N_i} = \sum DP_i \left(\frac{N_i}{\sum N_i} \right)$$

On définit également le degré de polymérisation en poids \overline{DP}_p , soit P_i le poids de l'espèce i, on aura

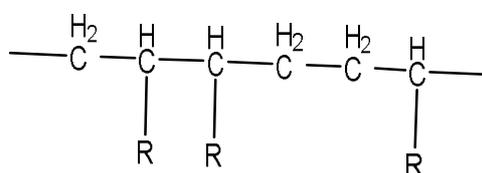
$$\overline{DP}_p = \frac{\sum P_i DP_i}{\sum P_i} = \sum DP_i \left(\frac{P_i}{\sum P_i} \right)$$

II – 2 - Structure des polymères :

Au sein d'une chaîne, les motifs unitaires peuvent être disposés de différentes façons les une par rapport aux autres. Ainsi dans le cas d'une macromolécule linéaire produite à partir d'un seul type de monomère, par exemple $CH_2=CHR$ ($R \neq H$), l'enchaînement peut être tête à queue, le plus probable, ou bien tête à tête [6].



en chaine ment tête à queue



en chaine ment tête à tête

D'autre part, dans le motif $-CH_2-CHR-$ chaque atome de carbone substitué est un centre potentiel d'asymétrie ; il y a donc deux dispositions possibles par rapport à la chaîne, les deux positions possibles du substituant R sont présentes en quantités égales et sont distribuées au hasard dans la chaîne ; le polymère formé est dit atactique. Si tous les atomes de carbone asymétriques de la chaîne ont la même structure stérique, le polymère est iso tactique. S'il y a une alternance régulière des groupes R dans la chaîne le polymère est syndiotactique, figure (II-1-).

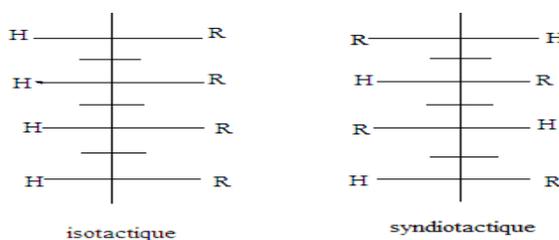


Figure (II-1-) : Structure des polymères

II – 3 - Synthèse des polymères :

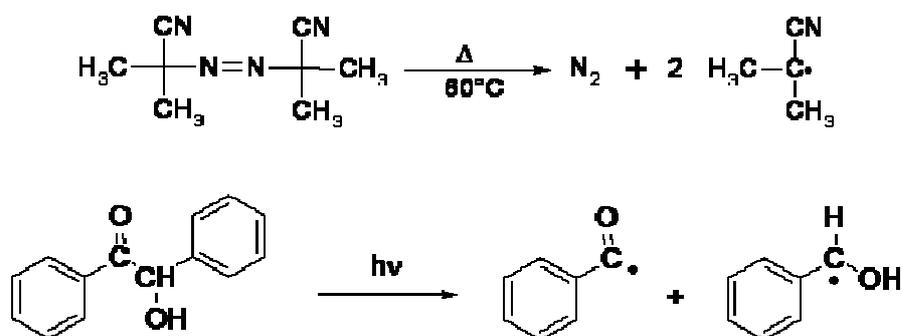
Deux types principaux de réactions permettent l'obtention de macromolécules.

Polycondensation fait intervenir des réactions classiques de la chimie organique avec élimination d'un résidu simple. La croissance des macromolécule est le résultat de réactions entre les groupes fonctionnels réactifs des précurseurs.

La polyaddition ou polymérisation proprement dite est une réaction en chaîne dans laquelle un centre actif initial permet la formation de macromolécules par réunion de molécules simples ou monomères [7].

II –3.1- Polyaddition radicalaire:

Dans le cas de la polyaddition radicalaire, on met en œuvre R^\bullet qui est un radical libre c'est-à-dire une entité chimique porteuse d'un électron non apparié, espèce très réactive obtenue par scission homolytique d'une liaison covalente. Les composés instables que sont les peroxydes organique ou inorganiques, les hydro peroxydes organiques, par exemple les azoïques aliphatiques, les per esters, peuvent sous l'action de la température ou de rayonnements générer des radicaux libres de polymérisation comme le montrent l'exemple suivant [8].



II – 3.2 - Procédés de polymérisation:

Les procédés en masse, en solution ou en milieu fondu sont des procédés monophasiques alors que les procédés en suspension, en émulsion, les polycondensation inter faciales et les polymérisations haute pression sont des procédés multiphasiques .

II – 3.2.1 - Procédé en masse:

Le procédé en masse est très souvent employé dans le cas des réactions de polycondensation, la réaction a lieu en milieu homogène à une température moyennement élevée pour que les monomères ou précurseurs et polymères résultants soient fondus .

dans le cas des réactions de polyaddition, le procédé en masse conduit à des polymères de masses moléculaires élevées ayant de bonnes propriétés mécaniques mais le dégagement thermique est important ce qui rend difficile le contrôle de la réaction de polymérisation.

II – 3.2.2 - Procédé en solution:

Procédés en solution l'emploi d'un solvant permet une meilleure dissipation de la chaleur de la réaction. Suivant la solubilité des monomères, du polymère et de l'initiateur dans le solvant, la réaction se déroule en phase homogène ou hétérogène [9].

II – 4 - Polymérisation radicalaire:**II – 4 .1- Définition:**

La polymérisation par voie radicalaire est une polymérisation en chaîne, passe par la formation d'un centre actif qui réagit sur le monomère [10]. Les étapes de la réaction sont les suivants :

II-4.1.1- L'amorçage

Cette étape est improprement nommée initiation.

Elle comprend deux réactions successives.

La première est la génération de radicaux dits primaires à l'aide d'un amorceur radicalaire improprement appelé initiateur. Plusieurs procédés de production de radicaux primaires sont utilisables. On distingue :

- Les amorceurs thermiques, générant les radicaux par décomposition thermique, par exemple l'AIBN (azobisisobutyronitrile) ;

- Les amorceurs photochimiques, générant des radicaux sous l'action d'un rayonnement lumineux ou UV, par exemple le benzyle ;
- Les amorceurs redox, pour lesquels la production de radicaux résulte d'une réaction d'oxydoréduction. Ces derniers sont hydrosolubles.

On choisit souvent le type d'amorceur selon la température à laquelle on peut travailler et en prenant en compte sa demi-vie.

La deuxième réaction est l'addition du radical sur une première unité monomère pour former le premier « maillon » de la chaîne polymère en croissance. C'est d'une manière générale la première réaction qui constitue l'étape lente et gouverne donc la vitesse globale du processus d'amorçage.

- génération des radicaux primaires : $X-CO_2-CO_2-X + \delta \rightarrow 2X-COO^\bullet$;
- décarboxylation : $X-CO_2^\bullet \rightarrow X^\bullet + CO_2$;
- addition sur la première unité monomère : $X^\bullet + CH_2=CHR \rightarrow X-CH_2-CHR^\bullet$.

Les peroxydes présentent l'inconvénient d'être instables et parfois explosifs. L'AIBN se décompose facilement en di azote et en un radical stabilisé par le groupement nitrile,

figure (II-2-)



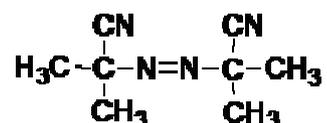
Figure (II-2-) : Décomposition thermique de l'azobisisobutyronitrile

Le centre actif qui propage la réaction de polymérisation est un radical possédant une structure quasi plane, l'assemblage du maillon suivant peut se faire par dessus ou dessous aléatoirement.

En général, le polymère obtenu est atactique ; à basse température une tendance à la syndiotacticité peut apparaître par exemple : pour le polyméthyl méthacrylates (PMMA). Les radicaux sont très réactifs et il faut éliminer toute trace de dioxygène. De nombreuses réactions parasites sont néanmoins possibles et il est difficile de contrôler une polymérisation radicalaire (masses molaires, indice de poly moléularité, fins de chaîne, etc.). Les réactions de transfert au polymère créent des ramifications. Tandis que le transfert au monomère ou au solvant diminue le degré moyen de polymérisation.

II-4.1.1.1 - Nature des amorceurs :**a- Amorceur diazoïque :**

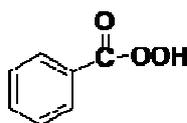
Ils sont de la forme A-N=N-A. On utilise en général l'AIBN (azobisisobutyronitrile) de formule suivante :



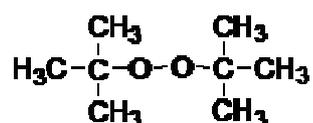
La décomposition de l'amorceur dépend du solvant et de la température

b - Les peroxydés :

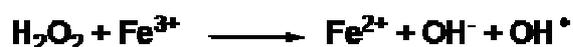
Deux classes de peroxydés :- Les hydroperoxydes, le plus employé étant l'acide perbenzoïque



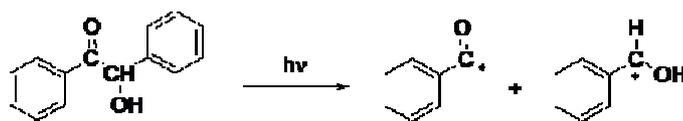
- Les peroxydées symétriques

**II-4.1.1.2. - Amorçage par le système redox :**

C'est la décomposition induite du peroxyde par l'attaque d'un ion ou d'une molécule. Les systèmes redox sont intéressants car on peut travailler à hautes températures.

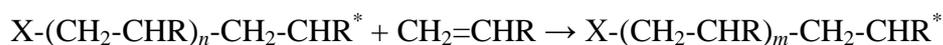
**II-4.1.1.3. - Amorçage photochimique :**

On utilise souvent la benzine qui est utilisée pour les revêtements anticorrosion.



II-4.1.2- Propagation :

La propagation est la principale étape de la polymérisation radicalaire. C'est au cours de cette étape que la chaîne macromoléculaire se forme par additions successives d'unités monomères sur le « macro-radical » en croissance selon la réaction suivante:

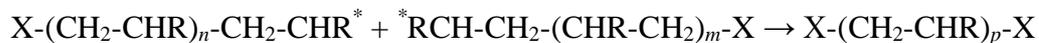


avec $m = n + 1$.

II-4.1.3.-Terminaison :

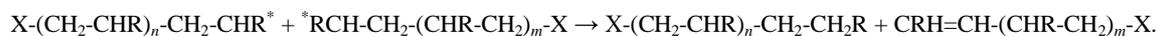
Les réactions de terminaison mettent en jeu deux macro-radicaux en croissance.

Dans le premier cas, la réaction de recombinaison, deux macro-radicaux reforment une liaison covalente :



où $p = n + m + 2$.

Dans le deuxième cas, la réaction de dismutation, les deux macro-radicaux donnent lieu à une réaction de transfert d'hydrogène, suivie d'une recombinaison. Le résultat global peut s'écrire :



La proportion relative de ces deux modes de terminaison dépend essentiellement du type de monomère employé, de l'accessibilité des sites radicalaires c'est-à-dire de l'encombrement stérique des sites actifs.

II – 4.4 - Conclusion :

La polymérisation radicalaire est très utilisée car elle s'applique à une grande variété de monomères éthyléniques et ce dans des conditions et des techniques diverses. Cinq grandes techniques sont principalement utilisées :

- la polymérisation en masse - la polymérisation en solution - La polymérisation en dispersion- La polymérisation en suspension - La polymérisation en émulsion

Chacune de ces techniques ayant ses avantages et ses inconvénients. La polymérisation radicalaire peut également être utilisée pour la synthèse de copolymères. Nous voyons donc que cette méthode permet l'obtention d'une très grande variété de polymères. Les connaissances sur les aspects cinétiques et thermodynamiques de ce type de polymérisation on permet aujourd'hui d'effectuer de la polymérisation radicalaire contrôlé.

Le chapitre trois de ce mémoire décrit la réaction de polymérisation du monomère synthétisé à partir DEAEMA quaternées par le bromobenzyle

Partie Expérimentale

III- Introduction :

Dans cette partie de notre travail, nous avons essayé de synthétiser un sel d'ammonium quaternaire DEAEMA-BB et son polymère le poly (DEAEMA-BB) et les caractériser par différentes méthodes spectroscopiques afin de confirmer la substitution et la polymérisation.

Le sel d'ammonium quaternaire que nous envisageons de synthétiser à partir de DEAEMA contient, une tête polymérisable méthacrylique, un atome d'azote quaternaire et une chaîne aryle notée R, représenté sur la figure (III-1)

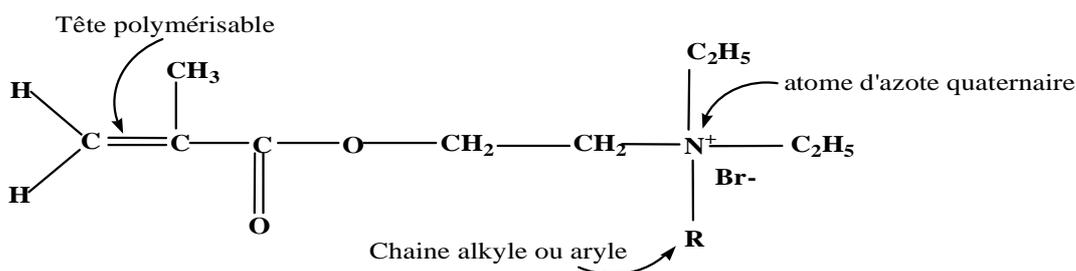


Figure (III-1): Formule générale du monomère méthacrylique synthétisé

III.1. Synthèse du DEAEMA-BB :

Le mode opératoire de la synthèse est effectué selon le schéma de la figure (III-2)

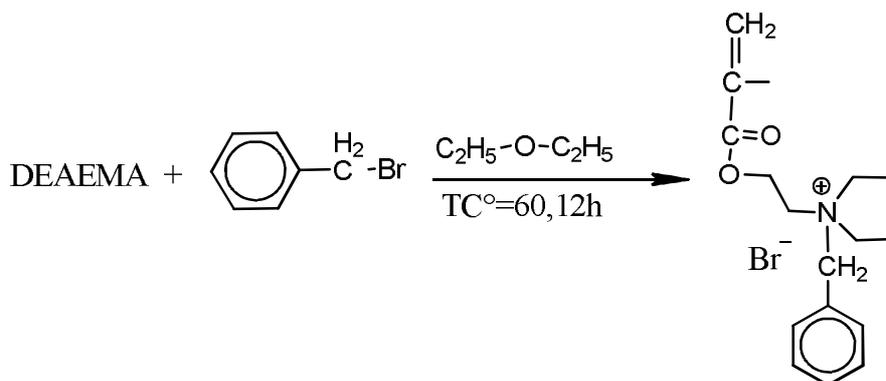


Figure (III-2) : Synthèse du sel d'ammonium DEAEMA-BB

III.1. 1 . Mode opératoire :

Dans un réacteur de 100 ml, nous introduisons 20 ml de DEAEMA, 23 ml de bromure de benzyle et 40 ml de diéthyle éther, on ajoute quelques traces d'hydroquinone ensuite le mélange est porté à reflux à une température de 60°C pendant 12 heures.

Après refroidissement du mélange une poudre blanche est obtenue par filtration, lavée plusieurs fois par le diéthyle éther et conservée à 50 °C sous vide, le rendement (Rdt) de la réaction est de l'ordre de 25%.

III.1.2. Caractérisation spectroscopique :**III.1.2.1 . Appareillage utilisé :**

Les spectres infra rouge ont été tirés sur un spectrophotomètre de type **FTIR- Shimadzu FTIR 8036**.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN ^1H) ont été tirés sur un spectrophotomètre de type **Bruker Avance 300 MHz**.

Analyse élémentaire : La composition chimique du sel d'ammonium quaternaire est déterminée à l'aide d'un appareil de type **Vario MICRO Cube Élément Analyzer**.

Température de fusion : banc kofler de type Wagner et munz

Avant de procéder à la caractérisation de notre sel d'ammonium, on cite quelques données spectroscopiques infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) et de la résonance magnétique nucléaire du noyau d'hydrogène (RMN ^1H) du DEAEMA; figure (III-1), (III-2)

III-1.2. Caractérisations spectroscopiques du diéthylaminoéthyl-méthacrylate:

a - FTIR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}): on note la présence de la partie vinylique située à 1638 cm^{-1} caractéristique de la liaison C=C et la fonction ester à 1728 cm^{-1} de la liaison C=O, Figure(III-3).

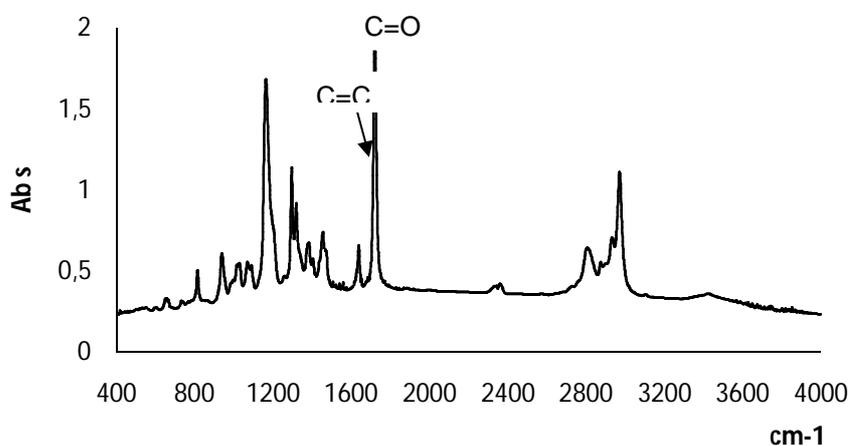


Figure (III-3): Spectre FTIR du DEAEMA

N.B: en vue de caractériser le DEAEMA et le sel d'ammonium par RMN du ^1H nous avons indexé les protons par les lettres a, b.... etc.

Les spectres R.M.N ^1H ont été effectués dans le CDCl_3 en utilisant le TMS comme référence interne.

b - RMN ^1H (ppm): H (g) 1,09 ; H (c) 1,93 ; H (f) 2,58 ; H (e) 2,75 ; H (d) 4,21 ; H (b) 5,54 ; H (a) 6,09. Figure (III- 4).

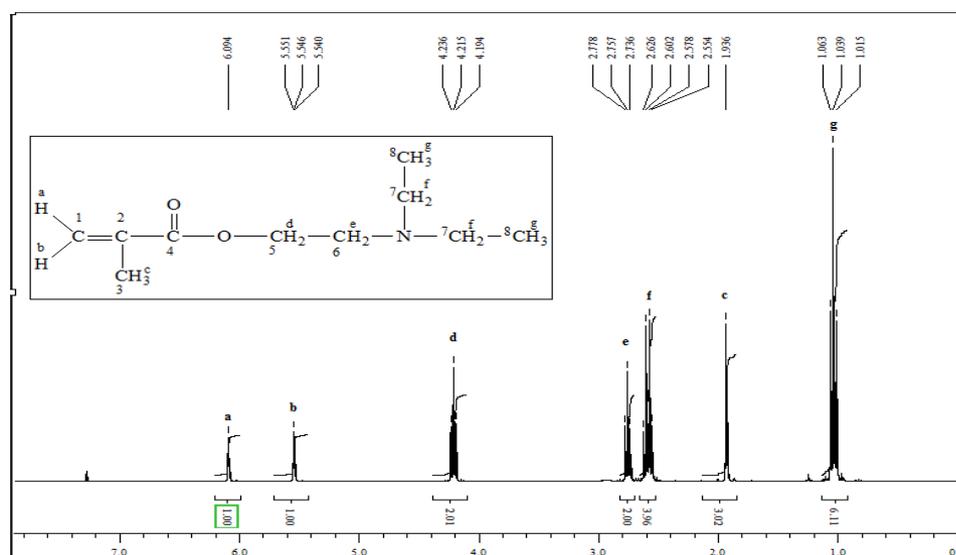
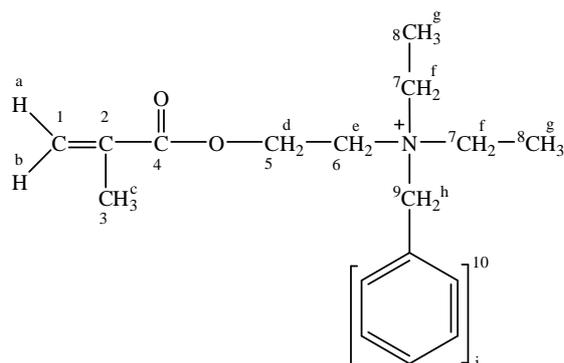


Figure (III-4): Spectre RMN ^1H du DEAEMA

III-1.3. Caractérisations spectroscopiques du DEAEMA Bromobenzyle (DEAEMA-BB)



a- **FTIR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}):** Outre la présence de la partie méthacrylique située à 1643 cm^{-1} et la fonction ester à 1725 cm^{-1} , la spectroscopie infrarouge permet de confirmer la présence d'un cycle benzénique monosubstitué à $713, 766 \text{ cm}^{-1}$ et de la fonction ammonium par une bande d'absorption à $\tilde{\nu}_{\text{C-N}^+} = 1397 \text{ cm}^{-1}$ caractéristique de la liaison CN^+ , figure (III-5).

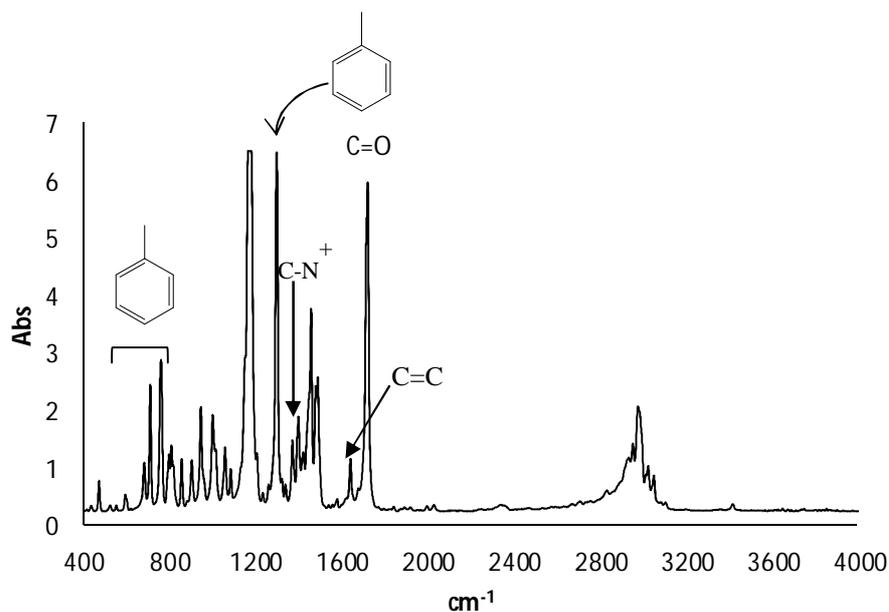


Figure (III-5): Spectre FTIR du composé DEAEMA-BB

Analyse élémentaire du DEAEMA-BB donne les pourcentages suivants :

b - Analyse élémentaire: la composition chimique de l'ammonium DEAEMA-BB est estimée à : $\text{C}\% 56,97$, $\text{H}\% 7,44$, $\text{N}\% 3,64$.

Le spectre RMN ^1H du produit DEAEMA-BB fait apparaître les signaux suivant, figure (III-6) :

c- RMN ^1H (ppm): H (g) 1,43; H (c) 1,93 ; H (f) 3,58 ; H (e) 3,89 ; H (d) 4,67 ; H (b) 5,66 ; H (a) 6,13 ; H (h) 5,05 , H (i) 7,44 – 7,66.

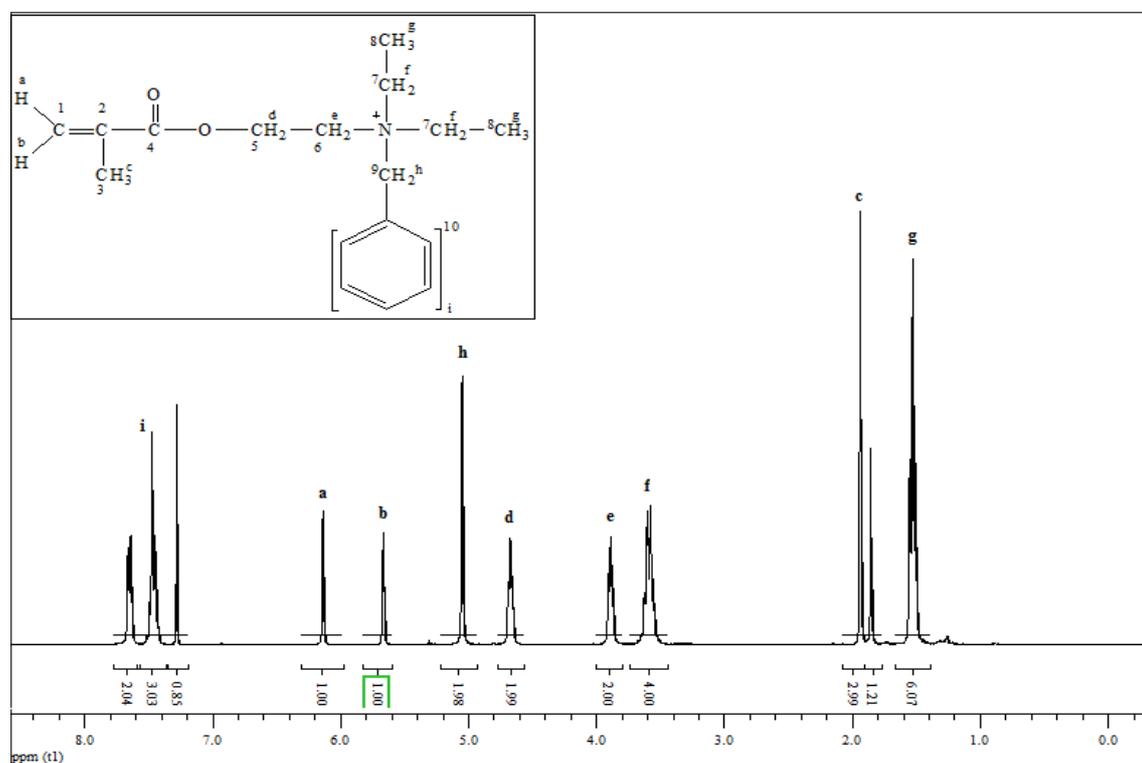


Figure (III-6) : Spectre RMN ^1H du DEAEMA-BB

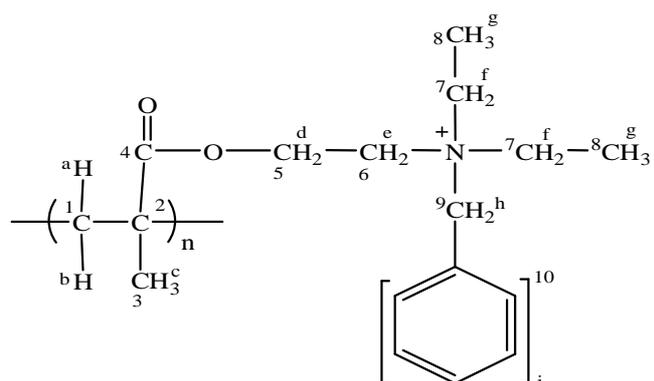
Conclusion : d'après les données spectroscopiques on peut confirmer la structure du composé DEAEMA-BB.

III-2- synthèse du poly(DEAEMA-BB):

Dans un ballon de 250 ml 2,26 g du DEAEMA-BB est additionnée à 30 ml acétontrile on ajoute ensuite 0,0113 g AIBN le mélange est porté à reflux durant 24 heures,

Après refroidissement du mélange une poudre blanche est obtenue par filtration .

III – 2.1- Caractérisations spectroscopiques du polymère (DEAEMA-BB)



a - FTIR $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) : on note un léger déplacement des bandes et une diminution de l'intensité de la bande à 1636 correspondant à la vibration de la liaison C=C de la partie vinylique.

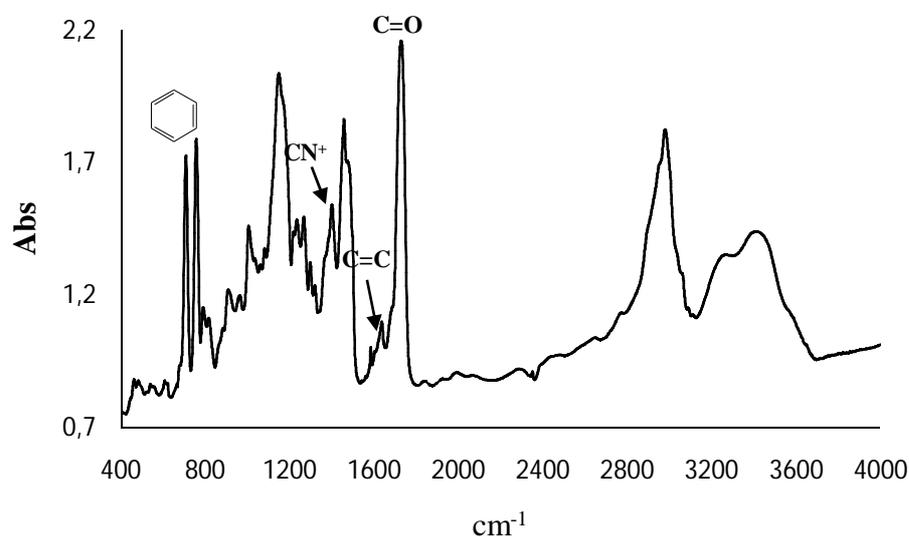


Figure (III-7-): Spectre FTIR du composé Poly(DEAEMA-BB)

Le spectre R.M.N ^1H a été effectué dans le CDCl_3 en utilisant le TMS comme référence interne. A l'issue, du spectre est représentée par la figure (III-8-).

On distingue les signaux suivants :

b - RMN ^1H (ppm): H (g) 1,25; H (c) 0,86 ; H (f) 3,60 ; H (e) 3,93 ; H (d) 4,66 ; H (b) 1,84 ; H (a) 1,84 ; H (h) 5,30 , H (i) 7,49 – 7,63.

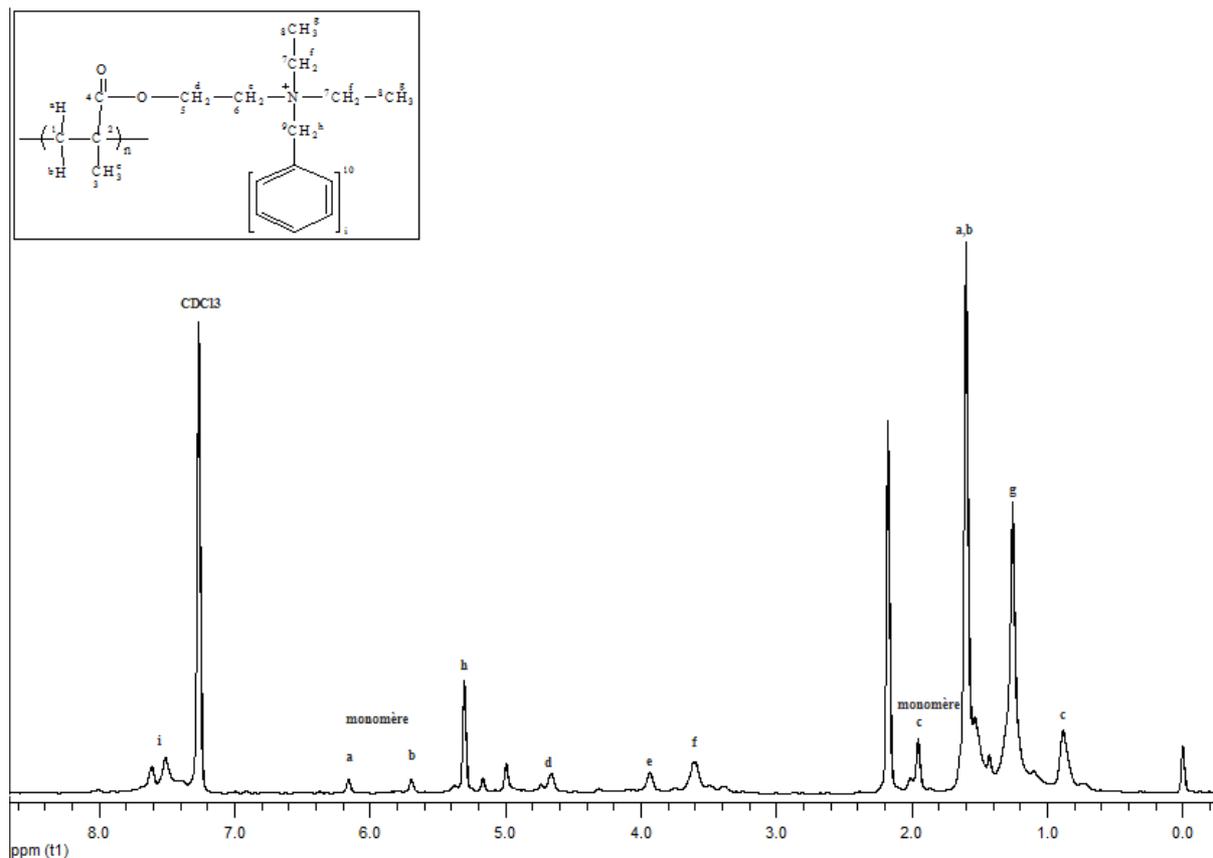


Figure (III-8)-: Spectre RMN ^1H du composé Poly(DEAEMA-BB)

Les masses molaires moyennes en nombre (Mn) et en poids (Mw) du polymère Poly(A1) sont estimées à 54642 et 91802 respectivement en utilisant le diméthylformamide (DMF) comme éluant, la courbe de distribution massique est donnée par la figure (III-9-).

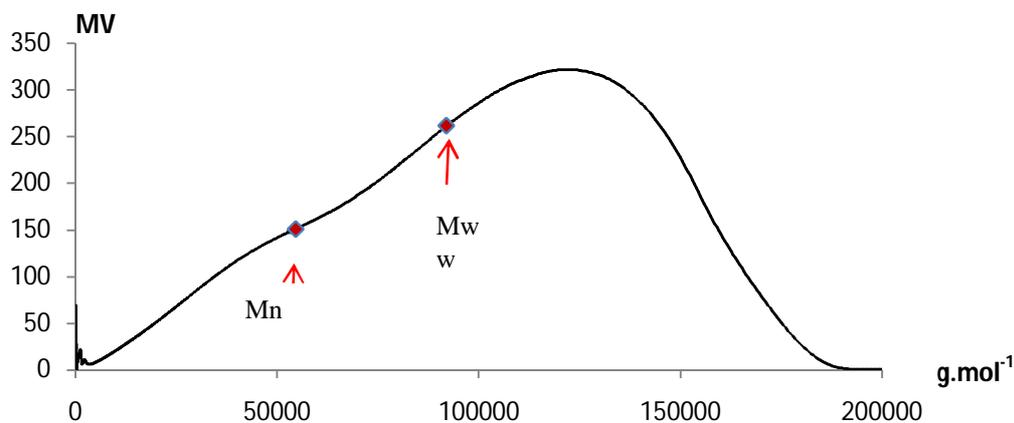


Figure (III-9-) : courbe de distribution massique du polymère poly (DEAEMA-BB)

Conclusion Générale

Conclusion générale

La méthode de synthèse que nous avons abordé était de synthétiser un sel polymérique à partir d'un sel monomérique que nous avons préparé au laboratoire afin d'aboutir à un polymère totalement quaternisé et de contrarier la deuxième méthode qui est la polymérisation du DEAEMA en suite la réalisation de la réaction de quaternisation la polymère qui n'aboutie pas généralement à la quaternisation total (obtention d'un copolymère) .

Bibliographie

[1] : <http://fr.wikipedia.org/wiki/Ammonium>

[2]: Merahi Howaria ; Saadouné Aïcha : mémoire de fin d'études du diplôme de master spécialité : chimie organique option matériaux organiques thème : « Synthèse d'ammoniums quaternaires à partir des dialkylaminonéthacrylate »

Soutenu à saïda le 25/06/2012

[3] : <http://umvf.univ-nantes.fr/odontologie/enseignement/chap3/site/html/2.html>

« Sulfate d'ammonium [archive] » dans la base de données de produits chimiques *Reptox* de la CSST (organisme québécois responsable de la sécurité et de la santé au travail), consulté le 25 avril 2009

(en) Charles W. George and Ronald A. Susott, (April 1971), « *Effects of ammonium phosphate and sulfate on the pyrolysis and combustion of cellulose* [archive] », avril 1971.

[4] : <http://hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/ammonia-ammoni/index-fra.php>

http://chimie.sup.pagespersoorange.fr/polymeres/GENERALITESPOLYMERES.html#_Toc12269657
5

[5] : intitulé « Quaternary ammonium cation » : ©Dunod, paris, 1990, pour la nouvelle présentation
© Masson, paris, 1993, 1997, Pour les précédentes éditions ISBN 2100 chimie industrielle

[6] : intitulé « Quaternary ammonium cation » : ©Dunod, paris, 1990, pour la nouvelle présentation
© Masson, paris, 1993, 1997, Pour les précédentes éditions ISBN 2100 chimie industrielle.

[7] : intitulé « Quaternary ammonium cation » : ©Dunod, paris, 1990, pour la nouvelle présentation
© Masson, paris, 1993, 1997, Pour les précédentes éditions ISBN 2100 chimie industrielle

[8] : intitulé « Quaternary ammonium cation » : ©Dunod, paris, 1990, pour la nouvelle présentation
© Masson, paris, 1993, 1997, Pour les précédentes éditions ISBN 2100 chimie industrielle

[9] : intitulé « Quaternary ammonium cation » : ©Dunod, paris, 1990, pour la nouvelle présentation
© Masson, paris, 1993, 1997, Pour les précédentes éditions ISBN 2100 chimie industrielle

<http://hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/ammonia-ammoni/index-fra.php>

[10] : <http://www.challengeautism-eg.com/>

Bibliographie
