

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

UNIVERSITE «Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA
FACULTE DES SCIENCES



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : **PHYSIQUE**

Option : spectroscopie moléculaire

Par

BERRIAH KHELIFA

Sur le thème

**Synthèse et caractérisations spectroscopiques des sels
d'ammoniums quaternaires dérivés de quelque acide aminé**

Soutenu le 22/06/2014 devant le jury composé de :

Président :	Mr. EL KEURTI Mohammed	UMTS
Rapporteur :	Mr. DAOUDI Sofiane	UMTS
Examineur :	Mr. CHEHROURI Mourad	UMTS
Examinatrice :	M^{elle}. OULD KADA Zahra	UMTS

Année Universitaire 2013 - 2014

Remerciements :

En premier lieu, je tiens à remercier notre « DIEU » qui m'a donné le courage et la volonté pour réaliser ce travail.

Je tiens aussi exprimer mes potentialité vis-à-vis de mon travail à cher monsieur « DAOUDI Sofiane » mon encadreur et sa patience et sa confiance grâce à vous et ses orientation même si sa disponibilité à tout moment au sein de laboratoire qu'il me guide vers le bon chemin pour faire un mémoire à l'énorme j'ai voulu néanmoins que les remarques plus important et les points principaux comme étant une source d'inspiration, pour accumuler mes recherche.

Mes remerciements s'adressent également à Mr « ELKEURTI Mohammed » Maitre de conférences A à l'université « Dr. Tahar. Moulay » de Saida, aussi que j'honore de sa présence et pour l'intérêt Qu'il a accordé à ce travail en acceptant de présider le juger.

J'ai très sensible à l'honneur qu'il me fait Mr « CHAHRORI Mourad » Maitre de conférences à l'université « Dr Tahar Moulay » de Saida, pour ma avoir honoré de sa présence en acceptant d'être examinateur de ce travail et de le juger.

Je remercie infiniment Melle « OULD KADA Zahra » Maitre assistant à l'université « Dr Tahar Moulay » de Saida, pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail en acceptant de le juger.

Je remercie particulièrement Mr « Tahar Benaissa », et les membres du laboratoire d'analyse physico-chimique.

Je tiens à remercier mes chers enseignants : ELKEURTI- M, CHAHRORI-M, BOTALEB-H, SEDEKI, DJAAFRI-A, ZAMOLI-M.

Je pense aussi à ceux et celles avec qui j'ai étudié. Pour finir, je remercie tous les amis et collègues qui m'ont soutenu et encouragé.

A toutes et à tout je leur dis merci.

Saida,2014.

Dédicace :

Je dédie ce travail à ma famille (au sens large) pour leur soutien et sa patience durant ces années de formation.

A mes Amis “Nasreddine, Walid , Hichem , Azzedine, Bensakrane, Abed Imoumene ,tayeb, yahya, hmida, Mohamed ”.

A mes collègue “Bekki, Ould kada, Mokhtar, Abed Imalek, Mennadi”. Pour leur gentillesse et leur soutien.

Le dernier dédicace, le plus importants, va à mes parents pour leur dévouement, leur compréhension et leur grande tendresse.

Je souhaite que Dieu leur préserve une longue vie.

Khelifa .B

Sommaire

Introduction général.....	01
---------------------------	----

Partie A (Théorie)

Chapitre A-1 Techniques d'analyses spectroscopiques

A-1-1-Introduction	03
A-1-2-Spectroscopie UV/Visible	04
A-1-2-1-Utilisation de la spectroscopie UV-Visible	05
A-1-2-2-Les différents types de transitions électroniques	06
a-i- Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$	06
a-ii- Transition $n \rightarrow \sigma^*$	06
a-iii- Transition $\pi \rightarrow \pi^*$	07
a-iv- Transition $n \rightarrow \pi^*$	07
a-v- Transition d – d	07
A-1-2-3-Techniques Expérimentales	07
a-i- Source.....	08
a-ii- Monochromateur	08
a-iii- Diviseur de faisceau ou photomètre	08
a-iv- Détecteur.....	09
A-1-3-Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	09
A-1-3-1-Principe de la spectroscopie IRTF	09
A-1-3-2-Types de vibrations	10
A-1-3-3-Fonctionnement du spectromètre FT-IR	10
a-i- Une source lumineuse.....	10
a-ii- l'interféromètre.....	11
a-iii- Un compartiment échantillon.....	11
a-iv- le détecteur ou capteur photosensible.....	11
a-v- Le convertisseur analogique numérique.....	11
A-1-3-4-Présentation et analyse d'un spectre IR.....	12
A-1-4-La spectrométrie de RMN	13

A-1-4-1-Principe de la RMN	14
A-1-4-2-Appareillage.....	15
A-1-4-3-Blindage des noyaux.....	17
A-1-4-4-Déplacement chimique.....	18

Chapitre A-2 Les sels d'ammonium quaternaires

A-2-1-Introduction	19
A-2-2-Définition	19
A-2-3-Historique	19
A-2-4-Propriétés chimiques des ammoniums quaternaires.....	20
A-2-4-1-Basicité	
A-2-4-2-Propriétés spectroscopiques des sels d'ammonium quaternaire	20
A-2-5-Classe des sels d'ammonium quaternaires.....	21
A-2-5-1-Classification des sels d'ammoniums quaternaires selon le nombre de substituant liés à l'atome d'azote.....	21
a-i-Les sels d'ammoniums primaires	22
a-ii-Les sels d'ammoniums secondaires	22
a-iii-Les sels d'ammoniums tertiaires.....	22
a-iv-Les sels d'ammoniums quaternaires	23
A-2-6-Utilisation des sels d'ammonium quaternaires	23
A-2-6-1-Applications médicales	23
a-i-Les antiparkinsoniens	23
a-ii-Maladie pulmonaire obstructive chronique et l'asthme aigu	24
a-iii-Rétention urinaire	24
a-iv-Les antibiotiques	25
a-v-Activités antipaludiques	25
a-vi-Activité Anticancéreux	26
a-vii-Activité antifongique	26
a-viii-Activités antivirales	26
a-ix-Les relaxations musculaires	27
A-2-6-2-Applications industrielles	28
a-i-Les biocides	28
a-ii-Désinfectants	28

a-iii-Colorant alimentaire	28
a-iv-Agents tensioactifs	29
a-v-Cosmétiques	30
A-2-7-Méthodes de synthèses des sels d'ammonium quaternaires	31
A-2-7-1-La synthèse des sels d'ammonium quaternaire à partir des sels d'ammonium	31
A-2-7-2-Sels d'ammonium quaternaire avec des contre-Novel	31
A-2-7-3-Synthèses par dosage acido basique	32
A-2-7-4-Synthèses à partir des amides	32

Chapitre A-3 Les acides aminés

A-3-1-Introduction	33
A-3-2-Généralités des acides aminés.....	33
A-3-3-Classifications des acides aminés	34
A-3-3-1- Classifications Selon la structure de la chaine latérale R.....	34
a-i-Les acides aminés à chaîne aliphatique.....	34
a-ii-Les acides aminés à chaîne latérale aromatique.....	34
a-iii-Les acides aminés soufrés.....	35
a-iv-Les acides aminés hydroxylés.....	35
a-v-Les acides aminés basiques.....	36
a-vi-Les acides aminés di-carboxyliques et leurs amides.....	36
a-vii-Les acides aminés cycliques.....	36
A-3-3-2- Classification des acides aminés en fonction de leur polarité de la chaine latérale R a pH neutre.....	37
A-3-3-3- Classifications Selon leur importance essentielle et semi-essentielle	38
A-3-4-Les propriétés des acides aminés	38
A-3-4-1- Propriétés physiques	38
ai-Aspect	38
a-ii-Solubilité	39
a-iii-Pouvoir rotatoire vis à vis de la lumière polarisée	39
A-3-4-2-Propriétés chimiques	40
a-i-Ionisation	40
a-ii-La forme Zwitterions	40
a-iv-Propriétés de la fonction carboxylique	41

A-3-4-3-Propriétés spectroscopiques	43
a-i-Spectre Dans L'ultraviolet	43
a-ii-Spectres de résonance magnétique nucléaire RMN.....	44
A-3-4-4- Propriétés biologiques.....	44
a-i-La méthionine	45
a-ii-La phénylalanine	45
a-iii-La leucine.....	45

Partie B (expérimentale)

Généralité.....	46
-----------------	----

Chapitre B-1 Techniques et appareillages utilisé

B-1-1-Techniques et appareillages utilisé	47
B-1-1-1-La pesé	47
B-1-1-2-Chauffage	47
B-1-1-3-Température de fusion	48
B-1-1-4-Titrage ph-métrique	48
B-1-1-5-Chromatographie sur couche mince CCM	48
B-1-1-6-Spectroscopie UV- Visible	49
B-1-1-7-Spectroscopie infra rouge	49
B-1-1-8-Spectroscopie RMN ^1H , ^{13}C	49
B-1-2-La liste des produits chimiques utilisés	50

Chapitre B-2 Préparation des ester d'acides aminés

B-2-1- Préparation de Phénylalanine méthyle ester	51
B-2-1-1-Characterisation spectrale	51
a-i-Spectroscopie électronique	51
a-ii-Spectroscopie infrarouge	52

B-2-2- Préparation de Méthionine méthyle ester.....	53
B-2-2-1-Caractérisation spectrale	53
a-i-Spectroscopie électronique.....	53
a-ii-Spectroscopie infrarouge.....	54
B-2-3- Préparation de Leucine méthyle ester	55
B-2-3-1-Caractérisation spectrale.....	55
a-i-Spectroscopie électronique	55
a-ii-Spectroscopie infrarouge	56

Chapitre B-3 synthèse des sels d'ammonium quaternaires dérivés des ester d'acides aminés

B-3-1-Phénylalanine ammonium bromide,N-(carboxyméthyl)- α -(méthyle ester).....	58
B-3-1-1-Caractérisation spectrale	59
a-i-Spectroscopie électronique	59
a-ii-Spectroscopie infrarouge	59
a-iii-Spectroscopie RMN.....	60
B-3-2-Méthionine ammonium bromide,N-(carboxyméthyl)- α -(méthyle ester).....	62
B-3-2-1-Caractérisation spectral.....	62
a-i-Spectroscopie électronique	62
a-ii-Spectroscopie infrarouge	63
a-iii-Spectroscopie RMN.....	64
B-3-3- Leucine ammonium bromide,N-(carboxyméthyl)- α -(méthyle ester).....	66
B-3-3-1-Caractérisation spectrale	66
a-i-Spectroscopie électronique	66
a-ii-Spectroscopie infrarouge	67
a-iii-Spectroscopie RMN.....	68
Conclusions générales	70
Annexe.....	71
Bibliographie	75

Introduction générale :

Les méthodes d'analyse spectroscopique sont très utilisées en analyse chimique, car elles sont non destructives. L'échantillon n'est pas dégradé par une réaction chimique. L'échantillon est simplement exposé à un rayonnement électromagnétique (ultraviolet UV, visible, ou infrarouge IR). En fonction de l'absorption des rayonnements, et de la mesure qui peut être réalisée, on tire des informations sur sa composition et sa structure,

L'utilisation de méthodes spectroscopiques a été à l'origine d'un des plus importants et des plus stimulants progrès en biochimie moderne¹. Ces méthodes mesurent l'absorption et l'émission d'énergie de différentes longueurs d'onde par des molécules ou des atomes². L'étude spectrale des protéines, des acides nucléiques et d'autres molécules biologiques, donne des informations complémentaires sur la structure de ces molécules et sur les processus dynamiques internes³.

Les acides α -aminés ont fait l'objet d'un grand intérêt dans tous les domaines à la fois des sciences physiques et de la vie pour plus de 150 ans. Il est bien connu que les acides aminés sont indispensables à la vie, ce sont les constituants de base des protéines, et de nombreux autres produits naturels⁴. Au-delà de ce rôle fondamental, les acides aminés sont utilisés largement que les additifs alimentaires⁵, les produits agrochimiques⁶, comme enzymes, les inhibiteurs⁷, les agents antibactériens⁸, les composés neuroactifs⁹, matières premières pharmaceutiques¹⁰ et fongicides¹¹.

Les ammoniums quaternaires sont une grande famille de molécules aux propriétés biologiques très diverses¹². On l'utilise comme tensioactifs¹³, agents antistatiques¹⁴ et adoucissants¹⁵ et comme désinfectants¹⁶, ce sont des désinfectants ayant un bon pouvoir mouillant, une très grande stabilité ; ils ne sont pas corrosifs¹⁷ et peuvent être utilisés dans une grande plage de pH¹⁸.

Notre objectif dans ce travail était de synthétiser de nouvelles molécules de sels d'ammoniums quaternaires à partir des ester d'acides aminés qui présente eu même une importante activité biologique.

Le travail présenté dans ce mémoire se divise en deux parties, la première partie de manuscrit consiste en étude bibliographique qui s'articule outre de trois chapitres.

- Dans le premier chapitre nous décrivons dans un premier temps une approche théorique et principe de fonctionnement des techniques d'analyse spectroscopiques principale utilisée lors de ce travail.
- Le deuxième chapitre de ce travail est consacré à une étude globale sur les sels d'ammoniums quaternaires nous y développons leur structure, les différentes classes, leurs propriétés physico-chimiques et leur domaine d'utilisation.
- Le troisième chapitre concerne les généralités sur les acides aminés nous y abordons leur définition ; leur classification leur propriétés physico-chimiques et spectroscopiques ainsi que leur application.

La deuxième partie est consacrée à l'étude expérimentale elle est constituée en trois chapitres.

- Le premier chapitre les techniques et appareillage utilisés dans ce mémoire.
- Le deuxième est consacré à l'étude des modes opératoires pour les préparations des esters d'acides aminés et leurs caractérisations par l'UV-Visible et la spectroscopie infrarouge.
- Le troisième chapitre est réservé aux méthodes de synthèses des sels d'ammonium quaternaires par l'action de l'acide bromoacétique et les esters d'acides aminés.

Pour terminer, dans la conclusion nous exposerons l'ensemble des résultats obtenus et quelques perspectives pour la suite de ce travail.

Partie A

Partie théorique

Chapitre A- I :
Techniques d'analyses

Chapitre A-1 : Techniques d'analyses spectroscopiques

A-1-1-Introduction :

Les méthodes spectroscopiques les plus couramment rencontrées en chimie portent les noms de spectroscopies infrarouge (IR), spectrophotométries ultraviolet-visible, spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN), sont des techniques qui utilisent l'interaction rayonnement- matière constituent aujourd'hui un outil incontournable en chimie elles permettent de identifier la composition d'un mélange naturel, déterminer avec précision la structure d'une molécule par couplage des différentes spectroscopies.

Tout d'abord, passons rapidement en revue les différentes parties du spectre électromagnétique Figure A-1-1 nous donne une bonne idée de l'étendue de ce spectre et des diverses régions utiles.

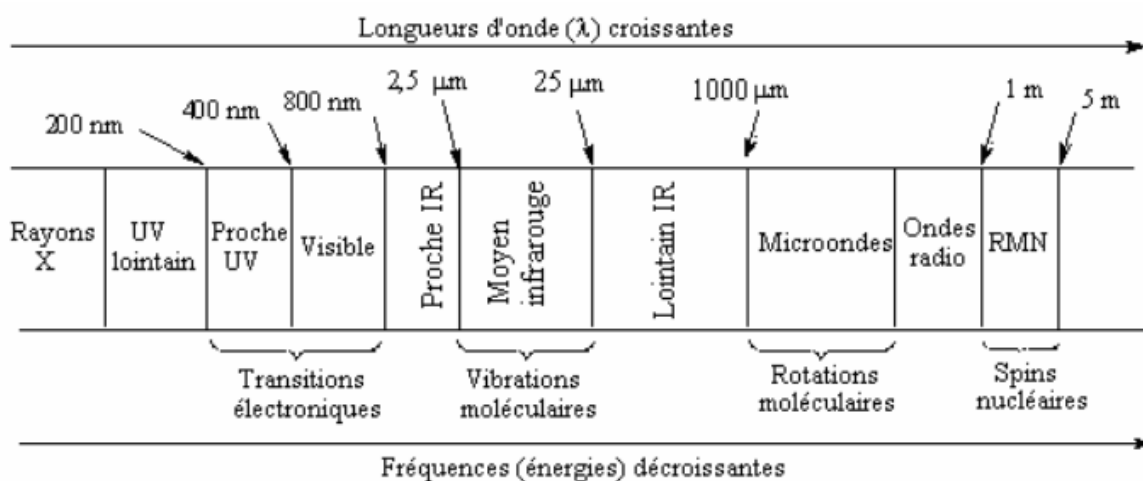


Figure A-1-1- Le spectre électromagnétique.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons plus particulièrement aux domaines des :

Le domaine de la RMN qui correspond au spin nucléaire s'étend environ des Ondes de 1 à 5 m, nous donnerons des informations quant au nombre, à la nature et à l'environnement des atomes d'hydrogène et de carbone.

Le domaine Infrarouge IR s'étend environ de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, nous donnerons des informations sur la nature des groupes fonctionnels présents.

Le domaine UV-visible s'étend environ de 180 à 800 nm, nous donnerons des informations sur les diverses transitions électroniques et la conjugaison des molécules.

A-1-2-Spectroscopie UV/Visible :

La spectrophotométrie UV / Visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine s'étendant du proche UV au très proche IR soit entre 180 et 1100 nm¹⁹. Cette partie du spectre est relativement pauvre en informations sur la structure des composés moléculaires. En revanche, l'absorbance des composés dans le proche UV et le visible est exploitée en analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert qui relie dans certaines conditions, l'absorption de la lumière à la concentration d'un composé en solution²⁰.

$$A = \epsilon_{\lambda} l c$$

La méthode s'applique non seulement aux composés qui présentent une absorption dans le visible mais également aux composés dont un dérivé obtenu par une réaction chimique présente une telle absorption²¹. La proportion de lumière incidente absorbée par un milieu transparent est indépendante de l'intensité de la lumière (pourvu qu'il n'y ait pas d'autres changements physiques ou chimiques dans le milieu). Ainsi, des milieux successifs d'égale épaisseur transmettent une égale proportion de l'énergie incidente²².

La loi de Lambert s'exprime par :

$$T = I / I_0$$

Avec :

I_0 = intensité de la lumière incidente

I = intensité de la lumière transmise (I toujours inférieure à I_0)

T = transmittance

Il est commun d'exprimer la transmittance par un pourcentage :

$$\% T = I / I_0$$

L'absorption de la lumière est directement proportionnelle à la fois à la concentration du milieu absorbant et à l'épaisseur de la cuve où se trouve le milieu²³.

Une combinaison de ces deux lois (la loi de Beer-Lambert) donne la relation entre l'absorbance (A) et la transmittance (T) :

$$A = \log (I_0 / I) = \log (100 / T) = \epsilon c l$$

Avec :

A = absorbance (sans unité)

ϵ = coefficient d'absorption molaire ou d'extinction ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

c = concentration molaire ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

l = longueur de la cuve (cm) ou trajet lumineux

A-1-2-1-Utilisation de la spectroscopie UV-Visible :

La spectroscopie UV-visible fournit généralement moins de renseignements sur la structure moléculaire²⁴ que les autres méthodes spectrométriques comme la résonance magnétique nucléaire (RMN) ou la spectroscopie infrarouge (IR). Néanmoins on l'utilise pour une confirmation de structure, soit par une identification grâce à des règles empiriques performantes soit en procédant à des comparaisons avec des spectres de référence.

Ce type de spectroscopie est très utile pour étudier les structures électroniques des molécules insaturées et pour mesurer l'étendue de leur conjugaison²⁵. Les groupes d'atomes qui absorbent sont appelés des groupes chromophores et ceux qui n'absorbent pas mais qui provoquent seulement des modifications de l'absorption par un chromophore sont dits auxochromes²⁶. Quand un chromophore est soumis à des influences électroniques, la bande d'absorption peut se déplacer vers les grandes longueurs d'onde, c'est l'effet bathochrome²⁷, ou vers les faibles longueurs d'onde, c'est l'effet hypsochrome²⁸. Si l'absorption lumineuse est augmentée, on dit qu'il y a un effet hyperchrome. Si elle est diminuée, il y a un effet hypochrome²⁹.

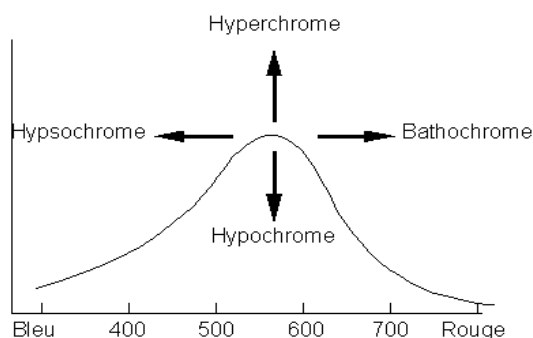


Figure A-1-2- Effet sur le coefficient d'absorption

A-1-2-2-Les différents types de transitions électroniques :

L'absorption dans le domaine UV / visible est due au passage d'un niveau électronique à un autre d'énergie supérieure avec changement des niveaux de vibration et de rotation au cours de ce processus, un électron passe d'une orbitale moléculaire à une autre d'énergie supérieure³⁰. Nous allons dans un premier temps ne considérer que les composés de la chimie organique. Seules les orbitales moléculaires construites à partir d'orbitales atomiques s et p sont à prendre en compte. Les orbitales moléculaires (OM) construites à partir des orbitales atomiques (OA) s et p sont de différents types :

- σ construites à partir d'OA ayant un recouvrement axial ;
- π construites à partir d'OA ayant un recouvrement latéral ;
- n OM non liantes ;
- π^* OM antiliantes ;
- σ^* OM antiliantes.

Les orbitales non liantes correspondent aux doublets électroniques (lone pairs) des Atomes O, N, S, Cl avec des énergies peu modifiées par rapport à celles des OA Parentes³¹.

a-i- Transition $\sigma \rightarrow \sigma^$*

La grande stabilité des liaisons σ des composés organiques fait que la transition d'un électron d'une OM liante σ vers une OM antiliante σ^* demande beaucoup d'énergie. La bande d'absorption correspondante est intense et située dans l'UV-lointain, vers 130 nm. La plus connue est celle qui correspond à la bande carbonyle située entre 270 et 280 nm. Le coefficient d'absorption molaire est faible³².

a-ii- Transition $n \rightarrow \sigma^$*

Le transfert d'un électron du doublet n d'un hétéroatome (O, N, S, Cl..) à un niveau σ^* est observé pour les alcools, les éthers, les amines ainsi que pour les dérivés halogénés. Cette transition donne une bande d'intensité moyenne qui se situe à l'extrême limite du proche-UV³³.

a-iii- Transition $\pi \rightarrow \pi^$*

La transition électronique dans les composés possédant une double liaison isolée conduit à une forte bande d'absorption vers 165-200 nm.

a-iv- Transition $n \rightarrow \pi^$*

C'est la transition de plus faible énergie. Néanmoins, elle ne correspond qu'à un faible pic sur les spectres. Elle n'existe que lorsque qu'un élément possédant un doublet non liant (O, N, S...) se trouve lié par une double liaison à un autre élément (C=O, C=S, N=O).

a-v- Transition $d - d$

Dans les complexes des métaux de transition, on assiste sous l'effet du champ cristallin à une levée de dégénérescence des orbitales d.

Figure A-1.3 présente les transitions observées en chimie organiques³⁴.

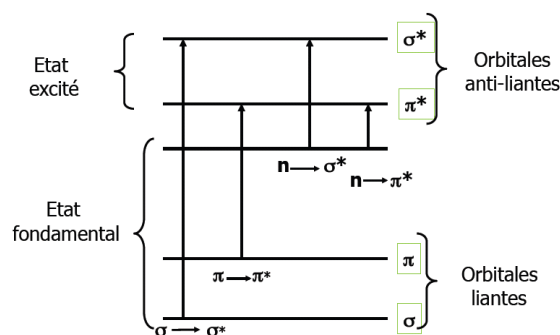


Figure A-1-3- Transitions électroniques rencontrées en chimie organique.

A-1-2-3-Techniques Expérimentales :

L'étude des absorptions nécessite l'utilisation d'un appareil appelé spectromètre. La Figure A-1-4 suivante représente le schéma de principe d'un spectromètre d'absorption UV-visible double faisceau³⁵.

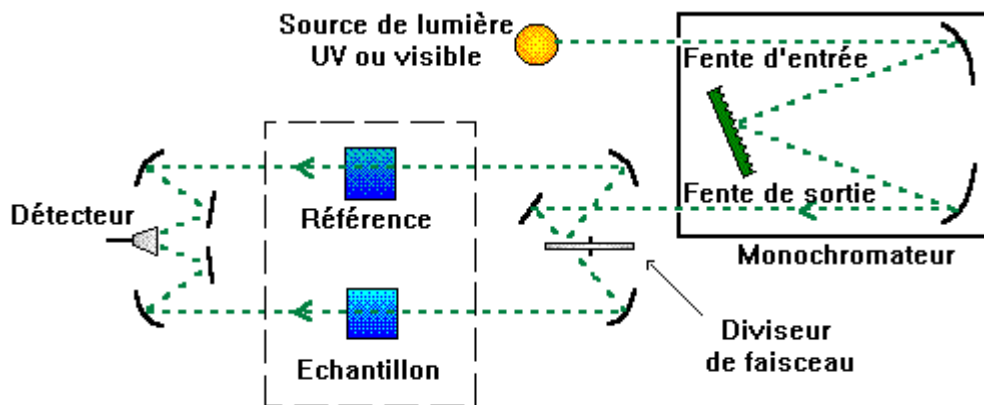


Figure A-1-4 : schéma de principe d'un spectrophotomètre d'absorption UV- visible à double faisceau.

Le spectrophotomètre UV-VIS comprend :

a-i- Source :

Le rôle de la source est de fournir la radiation lumineuse. Dans la région de l'UV (190 à 400 nm), la source est une lampe à décharge au deutérium. Une lampe à filament de tungstène est utilisée pour la région allant de 350 à 800 nm. il existe également des spectrophotomètres à lampe xénon.

a-ii- Monochromateur :

Un monochromateur formé d'un réseau diffractant la lumière de la source. Il permet de sélectionner la longueur d'onde de la lumière qui traversera la solution étudiée. Les monochromateurs les plus utilisés sont composés en général d'une fente d'entrée, d'un dispositif de dispersion comme un prisme ou un réseau et d'une fente de sortie.

En UV-VIS, le porte-échantillons est placé à la sortie du monochromateur, et non pas juste après la source, afin d'éviter de détériorer des molécules fragiles avec tout le rayonnement UV de la source et de provoquer des fluorescences

a-iii- Diviseur de faisceau ou photomètre :

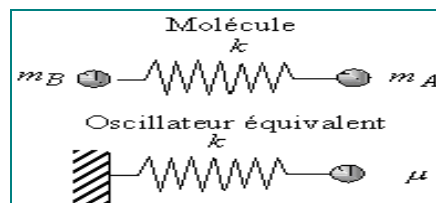
La lumière monochromatique qui émerge du monochromateur est séparée en deux faisceaux qui traversent les compartiments de l'échantillon et de la référence.

a-iv- Détecteur

Le détecteur est un tube photomultiplicateur qui convertit la lumière reçue en courant. Ce type de détecteurs est de plus en plus remplacé par des photodiodes (semi-conducteurs) plus sensibles. Le détecteur est relié à un enregistreur qui permet de tracer un spectre d'absorption de l'échantillon analysé.

A-1-3-Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :

En spectroscopie infrarouge, ce que nous observons ce n'est pas la transition des électrons, mais plutôt l'énergie associée à la vibration de la liaison³⁶. On peut même démontrer que la fréquence de vibration entre deux atomes dépend de la force de la liaison qui les unit et de leurs masses atomiques respectives selon la loi de Hooke³⁷ (qui décrit les mouvements d'un ressort):



$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

- ν : fréquence vibration
- μ : masse réduite
- k : constante de force de la liaison
- m_A et m_B : masses des atomes A et B respectivement

A-1-3-1-Principe de la spectroscopie IRTF :

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques³⁸, d'effectuer l'analyse des fonctions présentes dans le matériau. Voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules³⁹.

Le domaine de l'infrarouge se subdivise en 3 régions :

- Proche-IR 0,8-2,5 μ 13300-4000 cm^{-1}
- IR moyen 2,5-25 μ 4000-400 cm^{-1}
- IR-lointain 25-1000 μ 400-10 cm^{-1}

A-1-3-2-Types de vibrations :

Lorsqu'une molécule absorbe de l'énergie sous la forme d'un rayonnement IR, l'amplitude des vibrations des liaisons moléculaires augmente, le retour à l'état normal libère de la chaleur. Plusieurs modes de vibrations sont possibles pour un groupe d'atomes donné⁴⁰. A chacun correspond une fréquence caractéristique. Ces modes fondamentaux sont responsables des principales bandes d'absorption.

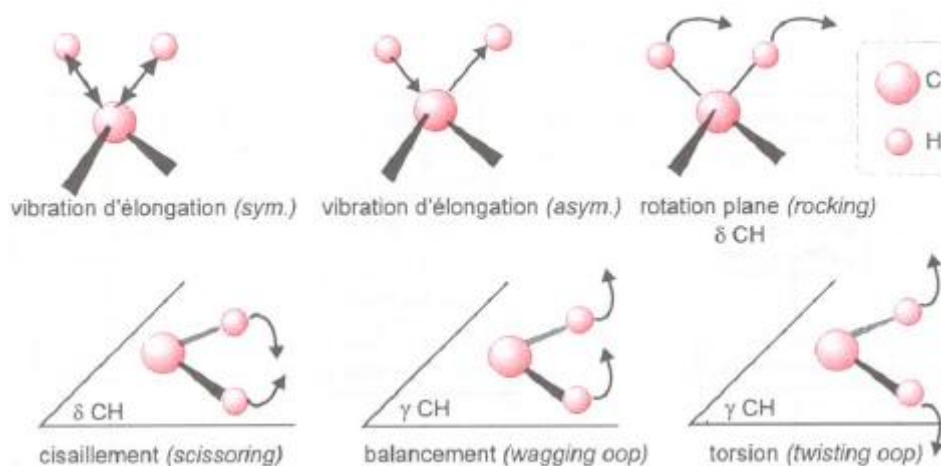


Figure A-1-5 : Modes de vibration

A-1-3-3-Fonctionnement du spectromètre FT-IR :

Pour les appareils à Transformée de Fourier, le monochromateur est remplacé par un interféromètre de MICHELSON⁴¹

Un spectromètre FT-IR comporte essentiellement de cinq parties Figure A-1-6:

a-i- Une source lumineuse :

Pour notre cas, le globalar est utilisé pour le moyen IR. Il est constitué d'un bâtonnet en carbure de silicium (SiC) et fonctionne à des températures de l'ordre de 1500°C⁴².

a-ii- l'interféromètre:

Un dispositif permettant de générer les interférences. L'interféromètre est composé d'un séparateur de faisceau, d'un miroir fixe et d'un miroir qui translate très précisément d'avant en arrière. Le séparateur de faisceau est constitué d'un matériau spécial qui transmet la moitié des rayonnements qui l'atteignent et reflète l'autre moitié. Les rayonnements de la source atteignent le séparateur de faisceau et se divisent en deux faisceaux. L'un des faisceaux est transmis à travers le séparateur de faisceau vers le miroir fixe, tandis que l'autre est reflété du séparateur de faisceau vers le miroir mobile. Les miroirs fixe et mobile reflètent à leur tour le rayonnement vers le séparateur de faisceau. Puis de nouveau, la moitié de ce rayonnement reflété est transmise et l'autre moitié est reflétée vers le séparateur de faisceau, si bien qu'un faisceau passe vers le détecteur et l'autre retourne à la source⁴³.

a-iii- Un compartiment échantillon:

Qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires (porte-échantillon) dépendant du mode de mesures utilisé.

a-iv- le détecteur ou capteur photosensible⁴⁴ :

Le spectromètre FT-IR peut comporter un ou plusieurs détecteurs, pouvant être deux types :

- pyroélectrique (générant un courant proportionnel au différentiel de température entre les 2 faces du détecteur) comme les détecteurs DTGS (Deuterated Tri-glycine Sulfate).
- photoélectrique (générant une différence de potentiel par l'absorption de photons) comme les détecteurs MCT (Mercure Cadmium Tellure) qui sont constitués d'un monocristal en alliage de mercure-cadmium-tellure déposé sur un support inerte.

a-v- Le convertisseur analogique numérique:

Qui interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique⁴⁵.

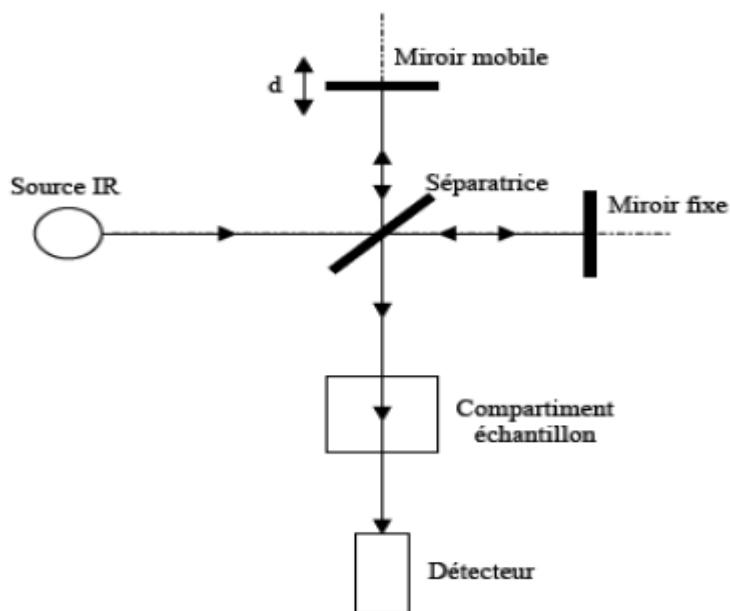


Figure A-1-6: Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR.

A-1-3-4-Présentation et analyse d'un spectre IR :

A partir d'un exemple de spectre IR, comme ci-dessous, on peut extraire quelques informations générales⁴⁶ :

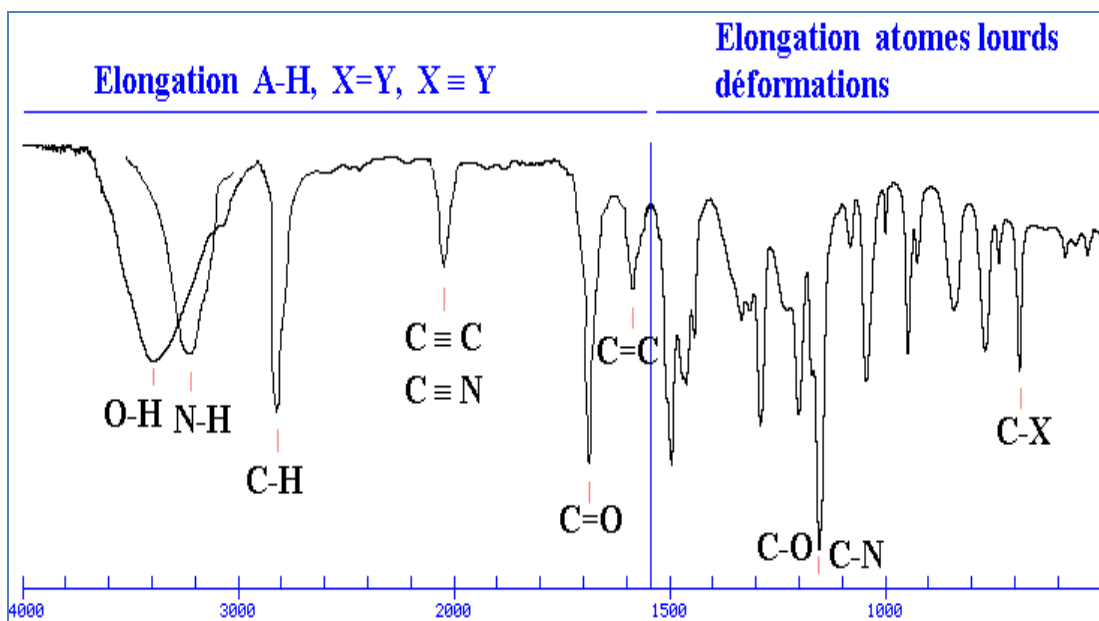


Figure A-1-7. Les différentes zones du spectre infrarouge.

➤ *Entre 4000 cm-1 et 1500 cm-1 :*

Ces bandes ou ces pics correspondent à l'absorption IR par des liaisons simples (*single bonds stretch* entre 4000 cm-1 et 2500 cm-1), par des liaisons triples (*triple bonds* entre 2500 cm-1 et 2000 cm-1), ou par des liaisons doubles (*double bonds* entre 2000 cm-1 et 1500 cm-1).

On s'intéresse essentiellement aux bandes entre 4000 et 1500 cm-1 et on relève l'abscisse et l'allure de la bande (largeur, intensité). On compare cela avec les données fournies dans une table d'absorptions caractéristiques. On en déduit la nature de la liaison chimique responsable de cette bande d'absorption.

➤ *Entre 1500 et 400 cm-1 :*

Cette zone est plus complexe ; elle est appelée empreinte digitale de la molécule. Elle est caractéristique de la molécule, mais il est en général difficile d'attribuer les pics observés à des groupes d'atomes précis.

A-1-4-La spectrométrie de R.M.N :

La Résonance Magnétique nucléaire est une technique assez récente, au regard des spectroscopies classiques. Mais les lois qui la régissent sont connues depuis plus de 40 ans⁴⁷. La spectroscopie RMN consiste en l'observation de transitions entre des niveaux d'énergie. La RMN doit permettre de suivre les transitions entre les deux niveaux magnétiques⁴⁸ $m = +1/2$ et $m = -1/2$. Ce spin atomique porte le nom de nombre quantique de spin nucléaire (I).

Lorsqu'on soumet un noyau, de spin $I = 1/2$, à un champ magnétique extérieur \vec{B}_0 , il peut opter pour :

$$2 \cdot I + 1 = 2 \cdot 1/2 + 1 = 2 \text{ orientations possibles}$$

En l'absence de champ magnétique extérieur, tous les noyaux, quel que soit leur moment magnétique, ont même énergie.

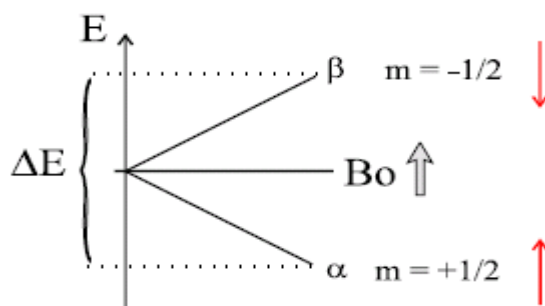


Figure A-1-8 : les transitions entre les deux niveaux magnétiques $m = +1/2$ et $m = -1/2$.

- Il aligne son propre champ parallèlement au champ extérieur, ce qui constitue un choix énergétiquement favorable.
- Soit il aligne anti-parallèlement son champ propre, mouvement qui requiert de l'énergie et est donc énergétiquement défavorisé.

Ces deux possibilités sont désignées respectivement par des états de spins α et β .

Il y correspond deux états d'énergie différents :

$$E_{\alpha} = -\mu \cdot B_0 \quad \text{et} \quad E_{\beta} = \mu \cdot B_0$$

A-1-4-1-Principe de la RMN :

Le principe de la RMN consiste à utiliser un champ magnétique pour orienter les "spins" nucléaires des atomes, et à exciter ces spins par une onde radio à la fréquence de résonance⁴⁹, ce qui fait basculer certains spins, après l'excitation, les spins reviennent à leur état initial, mais ceci n'est pas instantané : cette relaxation dépend d'une composante appelée spin-réseau (interaction des spins avec les autres atomes) et d'une composante spin-spin (interaction entre les spins). Le spin nucléaire se définit comme la résultante des moments cinétiques (= rotation sur eux-mêmes) des protons + neutrons (= nucléons) d'un atome. A ce spin nucléaire est associé un nombre quantique I. La RMN concerne essentiellement les noyaux avec un nombre de spin = 1/2 (¹H, ¹³C, ¹⁹F, ³¹P). Cette méthode permet, à condition de disposer d'une substance parfaitement pure et en quantité suffisante, d'aboutir à la détermination complète des structures avec en particulier la stéréochimie des liaisons entre atomes. Il est possible d'utiliser la RMN du proton (1H-RMN), celle du carbone (¹³C-RMN) ou celle du phosphore (³¹P-RMN). La faible abondance du ¹³C dans la nature (1% environ) fait que la RMN du carbone est peu sensible⁵⁰.

La RMN du proton analyse les composés dissous dans un solvant deutérié (afin que les signaux du solvant n'interfèrent pas avec ceux de la molécule à étudier)

A-1-4-2-Appareillage:

On dispose :

- d'un aimant à l'origine du champ B_0 . Il s'agit d'un électro-aimant constitué d'un solénoïde alimenté par un courant continu c-c stabilisé. Lors du passage du courant, l'élévation de température (par effet Joule) de l'aimant nécessite également la mise en place d'un circuit de refroidissement de l'aimant⁵¹. Ce circuit de refroidissement n'est pas mentionné sur la Figure A-1-9. Pour des champs importants (à partir de 2 Tesla), on a recours à des cryoaimants utilisant des bobines supraconductrices refroidies à l'hélium liquide. On ne voit plus alors la bobine qui est insérée dans un énorme vase de Dewar, pour ces matériels B_0 est vertical⁵².
- d'un émetteur-récepteur de radiofréquences RF. Cet émetteur est constitué d'une bobine alimentée par un courant alternatif (de fréquence égale à la fréquence de Larmor). Après l'impulsion, cette bobine est utilisée en récepteur pour capter le F.I.D.
- d'une bobine de découplage. Cette bobine, analogue à celle constituant l'émetteur-récepteur RF permet de réaliser des expériences de double irradiation, servant entre autres à supprimer des couplages spin-spin (expérience de découplage). Nous verrons ce type d'expérience en spectroscopie de RMN du ^{13}C .
- d'un ordinateur. Cet ordinateur est couplé à l'émetteur-récepteur et aux différents éléments constitutifs de l'appareillage RMN. Il est à la fois chargé de piloter le spectromètre, de stocker les F.I.D., d'assurer les transformations de Fourier et de gérer la table traçante.

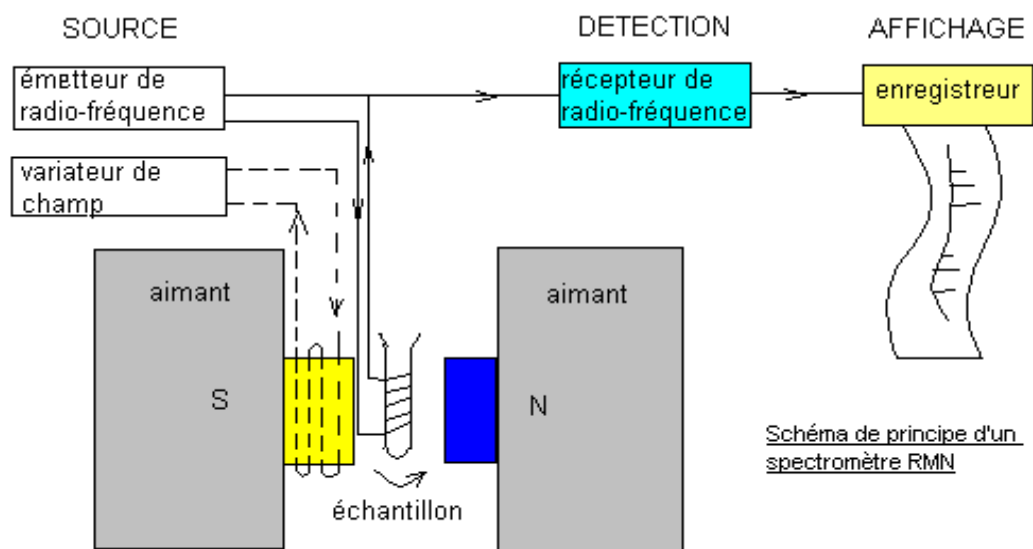


Figure A-1-9 : Schéma de principe d'un spectromètre RMN.

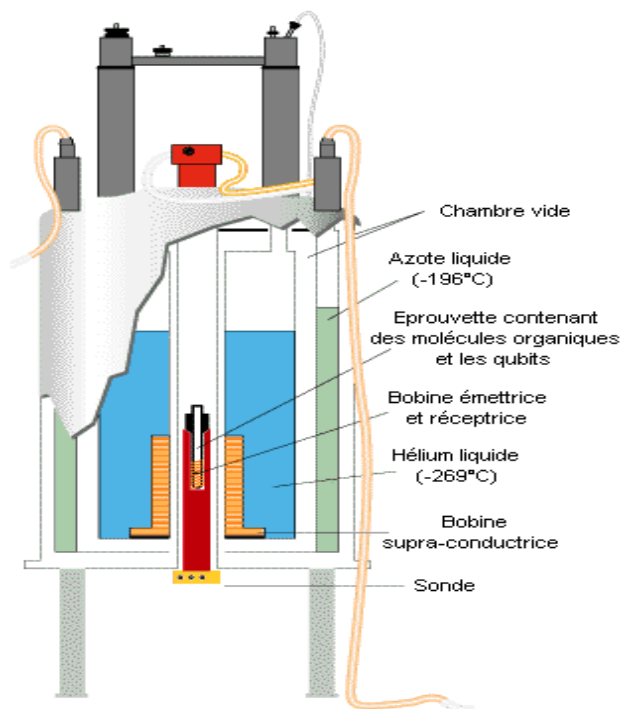


Figure A-1-10 Vue en coupe d'un spectromètre RMN.

A-1-4-3-Blindage des noyaux :

- Lorsqu'on soumet une molécule à un champ magnétique externe, ce champ agit non seulement sur les spins nucléaires, mais en même temps il induit dans un plan perpendiculaire à sa direction, une circulation des électrons autour du proton. D'où l'existence d'un champ magnétique interne⁵³.

- Ce champ peut s'additionner au champ extérieur : c'est le phénomène de déblindage

- Ce champ peut s'opposer au champ extérieur : c'est le phénomène de blindage ou d'écran.

Plus le blindage est intense, plus le proton doit être soumis à un champ extérieur fort pour que se produise la résonance. Ceci se traduit par un déplacement des pics d'absorption vers la droite du spectre. L'inverse dans le cas du déblindage⁵⁴.

L'intensité du blindage ou du déblindage dépend donc de l'environnement du proton, donc de la structure chimique du composé, et en particulier est très sensible à la présence d'électrons π ou d'électrons libres.

Si les protons ont le même environnement chimique ils résonnent pour le même champ : ils sont dits équivalents⁵⁵.

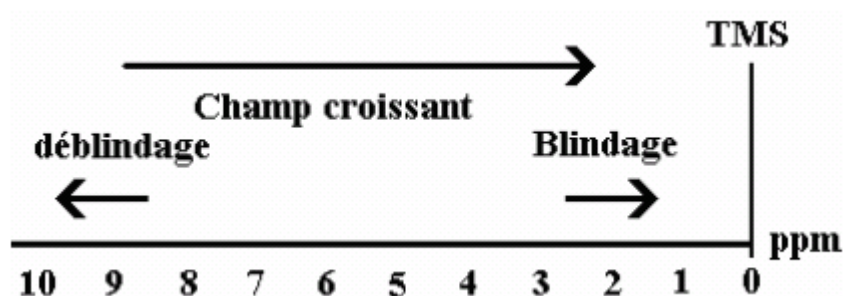


Figure A-1-11 : déplacement chimique en RMN.

A-1-4-4-Déplacement chimique :

Pour apprécier quantitativement le blindage que subit un proton on doit utiliser une référence. On utilise le signal que donnent les protons du tétraméthylsilane - TMS - $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ que l'on introduit en petite quantité (1 à 2 %) dans l'échantillon. Cet étalon interne présente de nombreux avantages :

- Les 12 protons ont le même environnement chimique et fournissent un seul signal.
 - Il est utilisable en faible quantité car son absorption est intense.
 - Sa résonance a lieu à champ plus fort que dans la plupart des cas donc son pic d'absorption est bien séparé des autres et à l'extrême droite de l'enregistrement.
 - Il présente une grande inertie chimique et ne risque pas de réagir avec l'échantillon.
 - Il est très volatil ($T_{\text{eb}} = 20^\circ\text{C}$) et s'évapore facilement de l'échantillon.
- Ce pic constitue l'origine de l'échelle de mesure⁵⁶.

Pour un proton, l'écart entre la valeur du champ pour lequel il résonne et cette origine constitue son déplacement chimique par rapport au TMS. Cette différence peut être exprimée en unité de champ magnétique ou en Hertz.

Pour éviter des problèmes d'unités, on définit une grandeur sans unité, elle aussi appelée déplacement chimique δ . S'exprime en ppm (parties par million)⁵⁷.

:

Chapitre A- II

Les sels d'ammoniums quaternaires

Chapitre A-2 Les sels d'ammoniums quaternaires

A-2-1-Introduction :

Les sels d'ammoniums quaternaires ont été pour plusieurs d'années, la classes de désinfectants la plus populaire⁵⁸, Ces dernières années les nombres d'applications des sels d'ammoniums quaternaires ont été considérément augmenté. Ils sont utilisés dans une large variété d'applications qui incluent les domaines pharmaceutiques⁵⁹ en milieu hospitalier, comme anticancéreux⁶⁰, antiviraux⁶¹, antiparasitaire⁶², antifongique⁶³ et agents antibactérien⁶⁴, comme agrochimique⁶⁵ et la préservation du bois potentiels⁶⁶ ainsi dans l'industrie alimentaires⁶⁷ le traitement de l'eau⁶⁸, industries du textile⁶⁹, de la peinture⁷⁰, Parmi les des avantages les plus favorables des QAS est aussi leur faible toxicité et décomposition de fragments simples par oxydation ou hydrolyse biodégradation⁷¹.

A-2-2-Définition

Les ammoniums quaternaires sont des composés dérivés de l'ammoniac et dans lesquels l'atome d'azote est substitué par 4 groupes alkyles sont de la structure générale $\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4^+ \text{X}^-$, avec R étant des atomes d'hydrogène, des groupes alkyle simples ou des groupes alkyle substitués par d'autres groupes fonctionnels, et X étant un anion⁷².

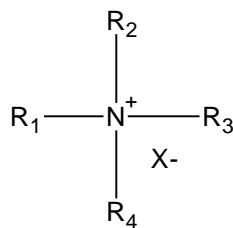


Figure A-2-1- structure générale d'un sel d'ammoniums.

A-2-3-Historique :

Menschutkin en 1890 signalé la première préparation de sels d'ammonium quaternaire par la réaction d'un halogénure d'alkyle avec une amine tertiaire. Cette réaction, appelée la réaction Menschutkin, est c'est la méthode la plus pratique pour la synthèse de ces composés⁷³. Les propriétés antibactériennes de composés d'ammonium quaternaire ont d'abord été observées à la fin du 19-ème siècle. Les effets de substituant, des structures et des

anions de sels quaternaires sur l'activité antimicrobienne ont été largement étudiées. Les composés de sels d'ammonium quaternaire ont été utilisés comme agents antimicrobiens pour la première fois par Domagk plus de soixante-dix ans⁷⁴.

A-2-4-Propriétés chimiques des ammoniums quaternaires :

Les sels d'ammoniums quaternaires l'on désigne parfois par "quats" présentent très peu de caractères communs avec les amines en raison de l'utilisation du doublet de l'azote pour une quatrième liaison, conduisant à un cation stable et constamment ionisé⁷⁵.

Ils se présentent sous forme de sels neutres, formant des solides cristallins souvent hygroscopiques. Ils sont solubles dans l'eau mais insolubles dans les solvants organiques et les lipides⁷⁶.

A-2-4-1-Basicité :

L'azote du groupement ammonium n'est pas basique car cet azote ne dispose pas d'un doublet d'électrons. Les sels d'ammonium, chlorures ou bromures par exemple, sont neutres. En revanche, les hydroxydes d'ammonium sont des bases fortes (basicité due à l'ion HO⁻, comparable à celle de KOH ou NaOH)⁷⁷.

A-2-4-2-Propriétés spectroscopiques des sels d'ammonium quaternaire :

Les sels d'amines primaires présentent une absorption large et intense entre 3000 et 2800 cm⁻¹, provenant des élongations symétriques et asymétriques dans le groupe NH₃⁺. De plus, des bandes de combinaisons multiples d'intensité moyenne apparaissent entre 2800 et 2000 cm⁻¹. La plus importante étant celle vers les 2000 cm⁻¹. Les sels d'amines secondaires absorbent fortement entre 3000 et 2700 cm⁻¹ avec des bandes multiples s'étendant jusqu'à 2273 cm⁻¹. On peut observer une bande d'intensité moyenne vers 2000 cm⁻¹. Les sels d'amines tertiaires absorbent à des longueurs d'onde plus élevées que les sels d'amines primaires et secondaires (de 2700 à 2250 cm⁻¹). Les sels d'ammonium quaternaires ne possèdent aucunes vibrations d'élongation N-H.

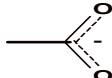
- Les vibrations de déformation angulaire N-H

L'ion ammonium montre une bande de déformation angulaire du groupe NH₄⁺ large et intense vers 1429 cm⁻¹. Le groupe NH₃⁺ d'un sel d'amine primaire absorbe de 1600 à 1575

cm^{-1} et de 1550 à 1504 cm^{-1} . Ces bandes ont pour origine la déformation angulaire asymétrique et symétrique que du groupe NH_3^+ , analogues aux bandes correspondantes d'un groupe CH_3 . Les sels d'amines secondaires absorbent entre 1620 et 1560 cm^{-1} . La bande de déformation angulaire du lien N-H des sels d'amines tertiaires est de faible intensité et ne possède aucune valeur pratique.

Une bande d'élongation large et intense du groupe NH_3^+ entre 3100 et 2600 cm^{-1} . Les bandes de combinaisons multiples et les bandes harmoniques étendent l'absorption jusqu'aux environs des 2000 cm^{-1} . Cette région des harmoniques contient, en général, une bande prédominante vers 2222 à 2000 cm^{-1} attribuée à une combinaison de la déformation angulaire asymétrique du groupe NH_3^+ avec l'oscillation de torsion de ce même groupe. L'oscillation de torsion apparaît vers 500 cm^{-1} . La bande à 2000 cm^{-1} est absente si l'atome d'azote du groupe amino est substitué⁷⁸.

Une faible bande de déformation angulaire asymétrique du groupe NH_3^+ , entre 1660 et 1610 cm^{-1} , et une bande de déformation angulaire symétrique assez intense entre 1550 et 1485 cm^{-1} .

L'ion carboxylate  absorbe fortement entre 1600 et 1590 cm^{-1} et plus

Faiblement vers 1400 cm^{-1} . Ces bandes résultent, respectivement, des élongations asymétriques et symétriques du groupe COO^- .

A-2-5-Classe des sels d'ammonium quaternaires :

A-2-5-1-Classification des sels d'ammoniums quaternaires selon le nombre de substituant liés à l'atome d'azote :

Les sels d'ammonium quaternaire pouvant être classé selon le nombre de substituant liés à l'atome d'azote. Il existe donc quatre classes des sels d'ammoniums quaternaires les sels d'ammoniums primaires de type RNH_3^+ , secondaire de type R_2NH_2^+ et tertiaire de type R_3NH^+ et les sels d'ammonium quaternaire de type R_4N^+ ou R pouvant être alkyle ou aryle.

a-i-Les sels d'ammoniums primaires :

Dans cette classe des sels d'ammoniums quaternaires dont l'azote ne comporte qu'une seule chaîne alkyl, la formule générale est présentée dans la Figure A-2-2

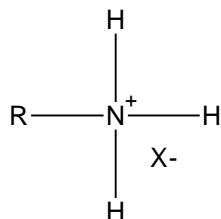


Figure A-2-2-: structure d'un sel d'ammoniums primaires.

a-ii-Les sels d'ammoniums secondaires :

Dans cette classe des sels d'ammoniums secondaires, l'azote comporte deux chaînes alkyls.

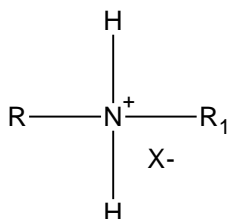


Figure A-2-3-: structure d'un sel d'ammoniums secondaires.

a-iii-Les sels d'ammoniums tertiaires :

Dans les sels d'ammoniums tertiaires, l'atome d'azote comporte trois chaînes alkyls.

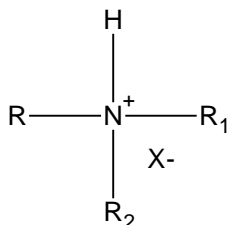


Figure A-2-4- Structure d'un sel d'ammoniums tertiaires.

a-iv-Les sels d'ammoniums quaternaires :

Dans cette classe des sels d'ammoniums quaternaires l'azote comporte quatre chaînes alkyl.

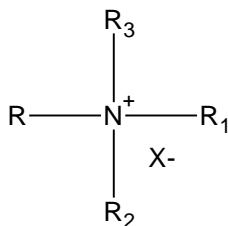


Figure A-2-5- Structure d'un sel d'ammonium quaternaire.

A-2-6-Utilisation des sels d'ammonium quaternaires :

On utilise les ammoniums quaternaires comme tensioactifs, agents antistatiques et adoucissants pour machines à laver et comme désinfectants, ce sont des désinfectants ayant un bon pouvoir mouillant, une très grande stabilité ; ils ne sont pas corrosifs et peuvent être utilisés dans une grande plage de pH. Leur efficacité comme désinfectants résulte de l'association de leurs propriétés tensioactives (abaissement de la tension superficielle ; ce sont des tensioactifs cationiques) et de leur polarité. Ils induisent des lésions membranaires des cellules. L'absorption des ammoniums quaternaires à la surface des cellules perturbe la perméabilité de la paroi ; cette paroi finit par être détruite et conduit à la destruction de la cellule. Ils ont un large spectre d'activité : bactéricide, fongicide, virulicide, sporicide⁷⁹.

Leur activité antibactérienne est reportée pour la première fois en 1915 par Jacobs et Heidelberger⁸⁰.

A-2-6-1-Applications médicales :

a-i-Les antiparkinsoniens :

Substances cholinomimétiques sont d'un grand intérêt du point de vue utilisé en thérapeutique en particulier les antiparkinsoniens⁸¹. Carbachol connu sous le nom carbamylcholine, est un médicament cholinomimétique qui se lie et active le récepteur de l'acétylcholine⁸².

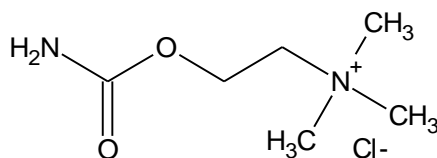


Figure A-2-6- structure de carbamylcholine.

a-ii-Maladie pulmonaire obstructive chronique et l'asthme aigu :

Le bromure d'ipratropium commercialisé sous les noms Atrovent utilisée comme médicament dans les broncho-pneumopathies obstructives chroniques et l'asthme aigu. Il permet l'ouverture des bronches⁸³.

bromure d'ipratropium

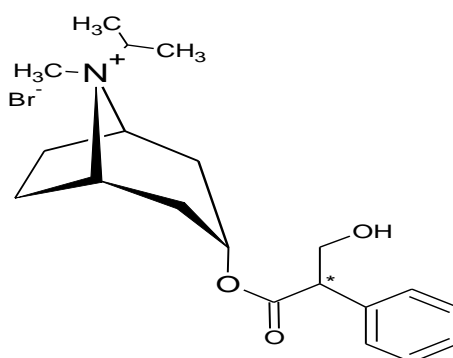


Figure A-2-7- structure du bromure d'ipratropium.

a-iii-Rétention urinaire :

La rétention aiguë d'urine est l'incapacité soudaine pour un individu d'émettre des urines alors qu'il a la vessie pleine⁸⁴. Le béthanéchol est un médicament à base d'ammonium quaternaire indiqué pour le traitement de rétention urinaire⁸⁵.

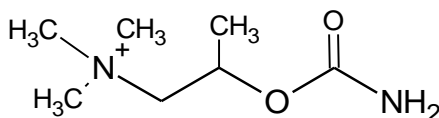


Figure A-2-8- structure de la béthanéchol.

a-iv-Les antibiotiques :

La ceftazidime est une antibiotique céphalosporine de troisième génération qui est efficace sur un large spectre d'utilisation principalement contre les bactéries à Gram négatif et le traitement d'infections oculaires⁸⁶.

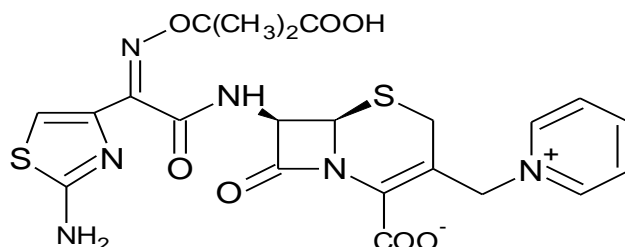


Figure A-2-9- structure de la ceftazidime.

Il est reconnaissable que l'ammonium quaternaire chargé positivement du cycle confère des avantages distinctifs de plus forte perméabilité à travers la membrane externe⁸⁷. La céfépime est une molécule antibiotique de la classe des céphalosporines de 4^e génération⁸⁸.

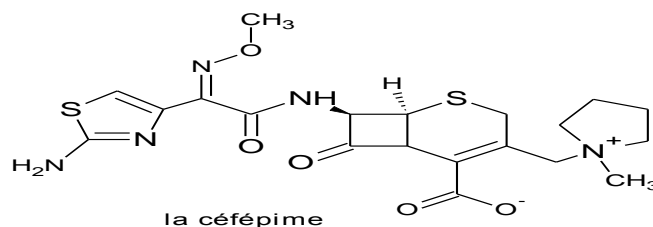


Figure A-2-10- structure de la céfépime.

a-v-Activités antipaludiques :

Le paludisme aussi appelé malaria est une maladie infectieuse due à un parasite du genre *Plasmodium*⁸⁹, Marie L. et al ont montré que les sels d'ammonium quaternaire ont des activités antipaludiques puissants contre le stade sanguin des souches résistantes du *Plasmodium falciparum*⁹⁰.

Nitidine est un alcaloïde de type benzophénanthridine trouvé dans les espèces du genre *Zanthoxylum*, Ce composé a une activité anti-paludique⁹¹.

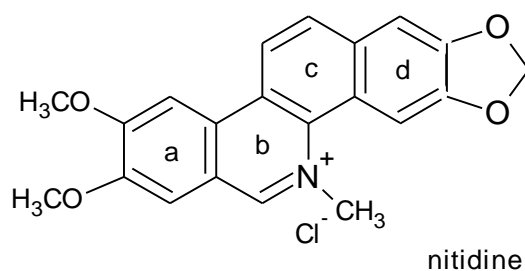


Figure A-2-11- structure de la nitidine.

Sels déqualinium et un composé bisquinoline il ya de plus de 50 ans a été utilisé avec succès comme un médicament antiseptique et désinfectant ⁹²,

a-vi-Activité Anticancéreuse :

De nouveaux aliphatiques sels d'ammonium quaternaire exercent des activités anti-prolifératives contre plusieurs types de cellules cancéreuses humaines ⁹³.le composés si dessous sont apparus comme composé anticancéreux le plus prometteur ⁹⁴.

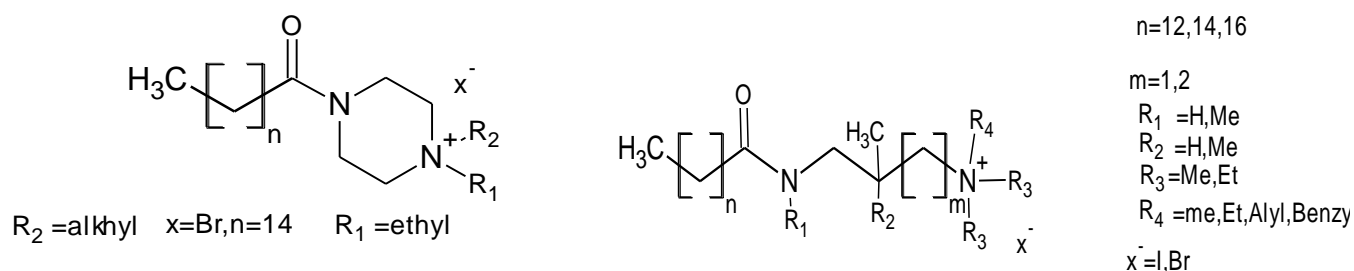
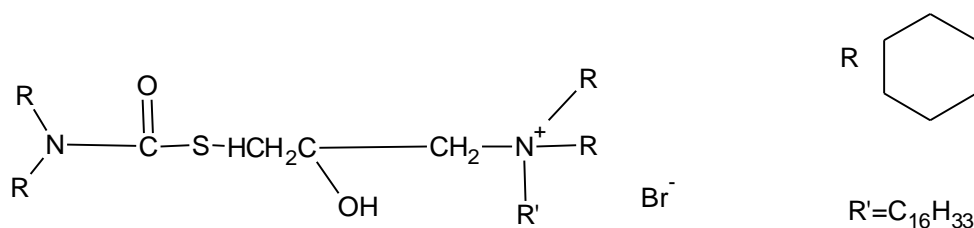


Figure A-2-12-structure de molécule Anticancéreuse.

a-vii-Activité antifongique :

L'activité antifongique des sels d'ammonium quaternaire est liée à l'effet d'inhibition de la phospholipase fongique ⁹⁵. Ont démontré un potentiel antifongique prometteur contre l'phytopathogènes du champignon *Helminthosporium oryzae* ⁹⁶.



a-viii-Activités antivirales :

L'addition de sels d'ammonium à des cellules traitées avec de l'interféron présente une activité antivirale en culture cellulaire contre un certain nombre de virus la conclusion que la plupart de l'activité antivirale est qualitativement et quantitativement attribuables à leur teneur en sels d'ammonium ⁹⁷.

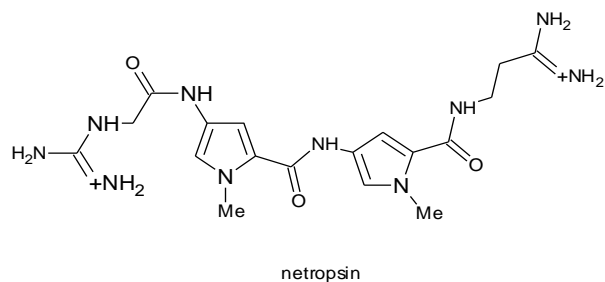


Figure A-2-13- structure de la netropsin.

a-ix-Les relaxations musculaires :

Les sels d'ammonium quaternaires sont utilisés comme médicaments pour la relaxation musculaire⁹⁸, le plus souvent en anesthésie. Lors d'une intervention chirurgicale Il est nécessaire d'empêcher le mouvement spontané du muscle.

Décaméthonium (Sincurine) est un myorelaxant dépolarisant ou agent de blocage neuromusculaire⁹⁹ il est utilisé en anesthésie pour induire une paralysie. Succinylcholine ou Le suxaméthonium utilisé en anesthésie pour provoquer un relâchement musculaire¹⁰⁰.

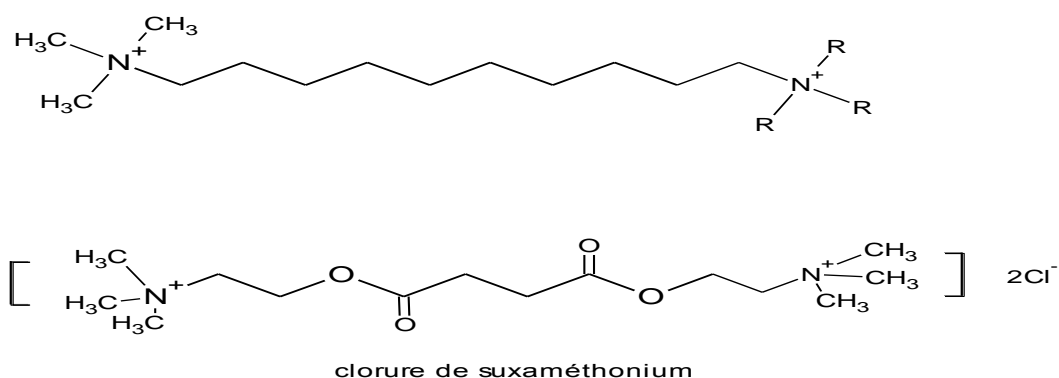
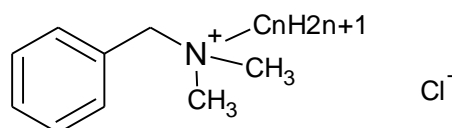


Figure A-2-14-structure des relaxations musculaires Décaméthonium et le suxaméthonium

A-2-6-2-Applications industrielles :*a-i-Les biocides :*

Les sels de pyridinium ont été décrits comme une classe potentielle de biocides¹⁰¹ tels que : chlorure d'alkylbenzylammonium, chlorure de benzalkonium, chlorure de dodécyldiméthylammonium, chlorure d'alkyldiméthylbenzyl

Clorure de benzalkonium



$$n=8,10,12,14,16,18$$

Figure A-2-15- structure des sels de pyridinium.

a-ii-Désinfectants :

Les ammoniums quaternaires ce sont des désinfectants ayant un bon pouvoir mouillant, une très grande stabilité leur efficacité comme désinfectants résulte de l'association de leurs propriétés tensioactives¹⁰² (abaissement de la tension superficielle ; ce sont des tensioactifs cationiques) et de leur polarité.

a-iii-Colorant alimentaire :

Bleu patenté V Colorant alimentaire répertorié sous le code E131, de couleur bleu cyan utilisé dans les boissons¹⁰³. Erioglaurine cette molécule est utilisée comme colorant alimentaire (E133) dans les produits laitiers, les glaces, mais aussi en cosmétique (savons, shampooings....). C'est un composé synthétique d'un bleu intense¹⁰⁴.

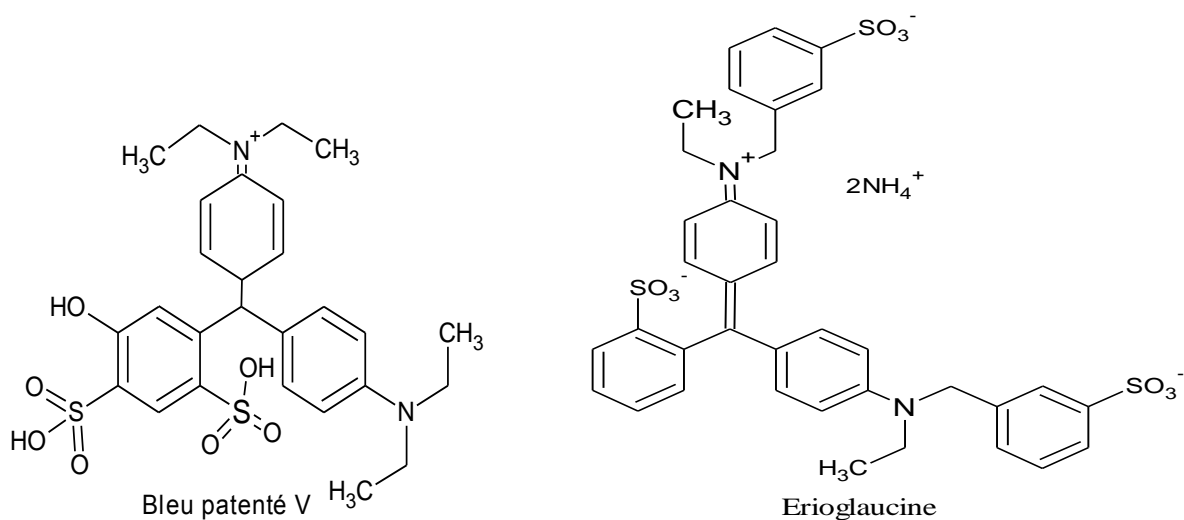


Figure A-2-16- structure des Colorant alimentaire

a-iv-Agents tensioactifs :

Les ammoniums quaternaires sont des agents tensioactifs ils ont donc un pouvoir moussant et détergent qui permet leur utilisation en bain ou sur de grandes surfaces, étant cationiques, ils sont antagonistes avec les savons et les tensioactifs anioniques.¹⁰⁵

Les tensioactifs cationiques sont caractérisés par une partie hydrophile chargée positivement, le plus souvent ce sont des sels d'ammonium quaternaires triméthylés ou des sels de pyridinium.¹⁰⁶

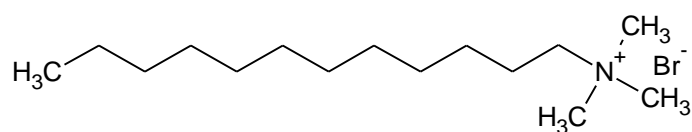


Figure A-2-17- structure de HTAB Bromure d'hexatriméthylammonium

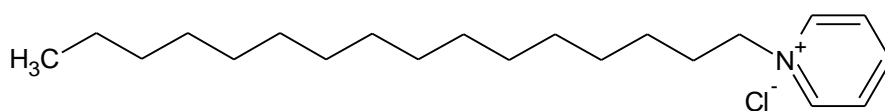


Figure A-2-18-structure HPCl chlorure d'hexadécyl pyridinium

Les tensioactifs zwitterioniques, ou amphotères, possèdent sur la partie hydrophile à la fois une charge positive et une charge négative. Ce type de tensioactifs peut alors aisément devenir cationique ou anionique selon le pH de la solution dans laquelle ils sont solubilisés. Cette structure dipolaire s'apparente à celle des phospholipides naturels et conduit à une famille de produits généralement non irritants et peu agressifs sur le plan biologique.

Exemples de tensioactifs zwitterioniques: la sulfobétaine et la carboxybétaine.

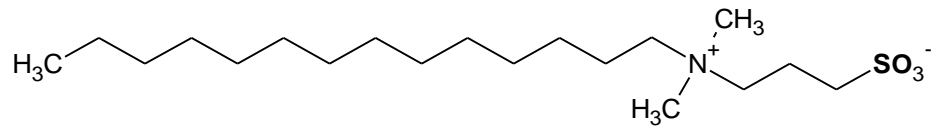


Figure A-2-19-structure d'un sel d'ammonium zwitterioniques Sulfobétaine.

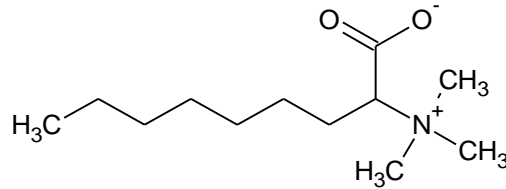


Figure A-2-20- structure du carboxybétaine.

a-v-Cosmétiques :

Certains composés de l'ion ammonium quaternaire sont utilisés dans les shampoings et après shampoings¹⁰⁷ ils empêchent que les cheveux ne s'électrisent et améliorent le coiffage Cétyltriméthylammonium (bromure) C'est un tensioactif cationique, Il est utilisé comme produit conditionneur de cheveux.

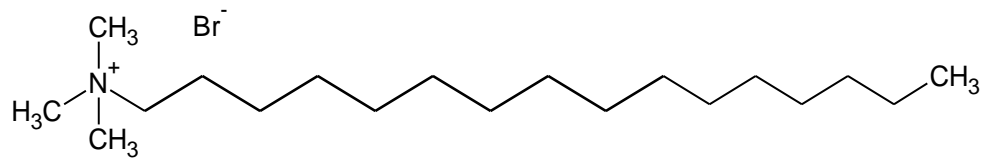
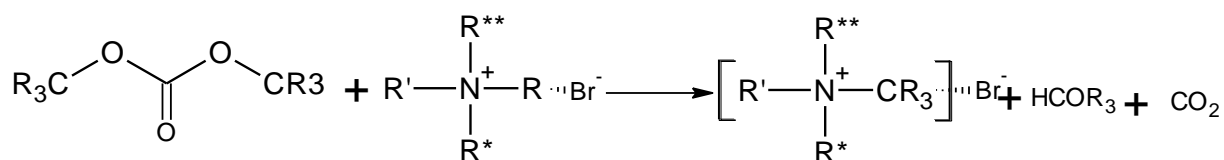


Figure A-2-21- structure de cétyltriméthylammonium.

A-2-7-Méthodes de synthèses des sels d'ammonium quaternaires :

A-2-7-1-La synthèse des sels d'ammonium quaternaire à partir des sels d'ammonium :

Les sels d'ammonium quaternaire ont été synthétisés à partir des sels d'ammonium et les carbonates de di alkyle sur un catalyseur liquide ionique 1-éthyl-3-méthylimidazolium le bromure ¹⁰⁸.



R'=H,R,R*,R** des groups alkyl

Figure A-2-22- synthèse des sels d'ammonium quaternaire à partir des sels d'ammonium

A-2-7-2-Sels d'ammonium quaternaire avec des contre-Novel :

Synthétisés par l'hydrolyse du carbonate de méthyle sels d'ammonium quaternaire ou par une réaction d'échange d'ions de carbonate de méthyle sels d'ammonium quaternaire avec des acides correspondants ¹⁰⁹.

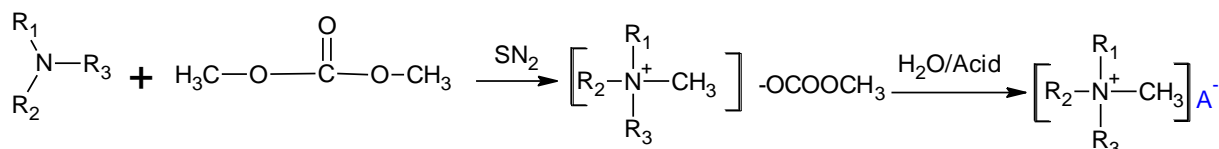


Figure A-2-23- synthèse des sels d'ammonium quaternaire avec des contre-Novel.

A-2-7-3-Synthèses par dosage acido basique :

Des sels d'ammonium d'acide caféique ont été synthétisés par neutralisation acide-base, entre l'amine et l'acide caféique.¹¹⁰

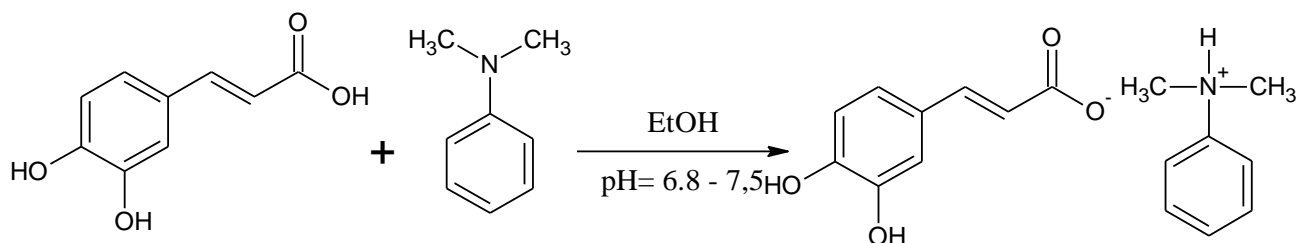


Figure A-2-24- Synthèses des ammoniums quaternaires par dosage acido basique

A-2-7-4-Synthèses à partir des amides :

Le mécanisme démontre un processus de synthèse en une seule étape pour la préparation de composé ammonium quaternaire de formule (II). R-L est un agent alkylant dans lequel R est soit un alkyl substitué et/ou insaturé et L est un groupe partant. A est H ou est soit un alkyl substitué et/ou insaturé. X est L ou un autre ion. Le composé de la formule (II) est le diméthylformamide et le composé de la formule (III) est un halogénure d'alkyle¹¹¹.

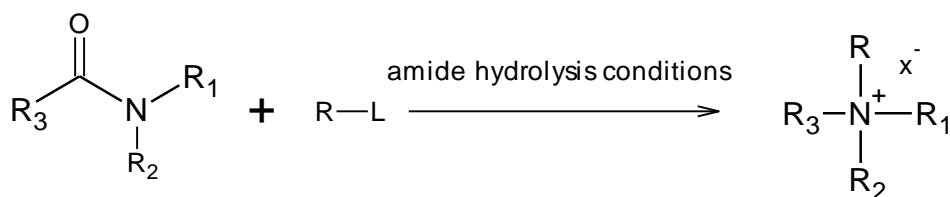


Figure A-2-25- Synthèses des ammoniums quaternaires à partir des amides.

Chapitre A- III
Les acides aminés

Chapitre A-3 Les acides aminés

A-3-1-Introduction :

Vingt pour cent du corps humain est constitué de protéines¹¹². Les protéines jouent un rôle crucial dans presque tous les processus biologiques et les acides aminés sont les éléments de base des protéines ils jouent un rôle central à la fois en tant que blocs de construction des protéines et en tant qu'intermédiaires dans le métabolisme, Une grande proportion de nos cellules, les muscles et le tissu est constitué d'acides aminés¹¹³, ce qui signifie qu'ils doivent remplir de nombreuses fonctions corporelles importantes, telles que des cellules donnant leur structure. Elles jouent également un rôle essentiel dans le transport et le stockage de nutriments¹¹⁴. Au-delà de ce rôle fondamental, les acides aminés sont utilisés largement comme additifs alimentaires¹¹⁵, les produits agrochimiques¹¹⁶, comme enzymes les inhibiteurs¹¹⁷, les agents antibactériens¹¹⁸, les composés neuroactifs¹¹⁹, matières premières pharmaceutiques¹²⁰ et comme agents fongicides¹²¹.

A-3-2-Généralités des acides aminés :

Les acides aminés sont des molécules organiques qui ont un motif structural commun un acide aminé est constitué d'une fonction amine primaire (ou, dans le cas de la proline, une fonction amine secondaire) d'un atome d'hydrogène et une fonction carboxyle fixées sur le même carbone, le carbone (C α) ce sont des acides α aminés¹²². Les acides aminés diffèrent les uns des autres par la nature de la chaîne latérale¹²³, appelée également radical (ou groupement) R. La nature de la chaîne latérale conditionne les propriétés physiques et chimiques de l'acide aminé, en particulier sa solubilité dans l'eau et sa charge à un pH donné¹²⁴.

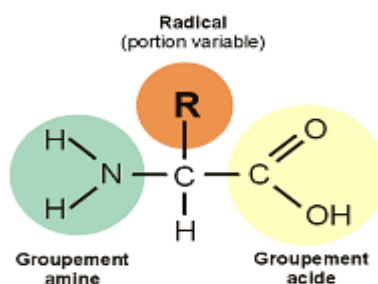


Figure A-3-1-formule générale d'un acide aminé.

A-3-3-Classifications des acides aminés :

Les classements des acides aminés sont nombreux et certains peuvent rentrer dans plusieurs catégories de classement¹²⁵.

A-3-3-1- Classifications Selon la structure de la chaîne latérale R :

Cette classification prend en compte les différents groupes fonctionnels des chaînes latérales.

a-i-Les acides aminés à chaîne aliphatique :

La chaîne latérale est une chaîne carbonée aliphatique linéaire ou ramifiée¹²⁶.

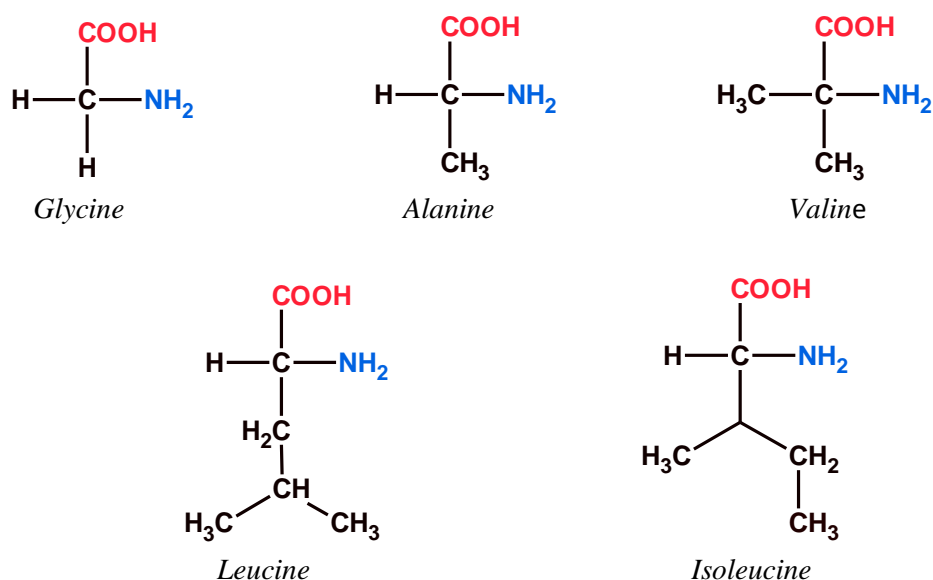


Figure A-3-2- Les acides aminés à chaîne aliphatique.

a-ii-Les acides aminés à chaîne latérale aromatique :

Le groupement R comporte un noyau aromatique, totalement insaturé, avec des doubles liaisons conjuguées, responsables de phénomènes de mésomérie ou résonance¹²⁷. Il y en a trois la phénylalanine est un acides aminés indispensable la tyrosine provient de l'hydroxylation de la phénylalanine et le tryptophane est un acides aminés indispensable possédant un noyau aromatique particulier, appelé indole.

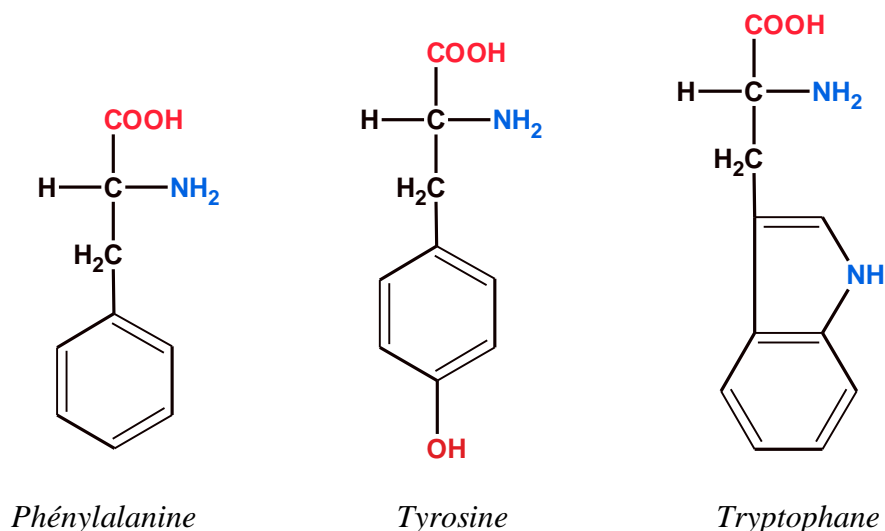


Figure A-3-3- Les acides aminés à chaîne latérale aromatique.

a-iii-Les acides aminés soufrés :

La chaîne latérale contient un atome de soufre¹²⁸.

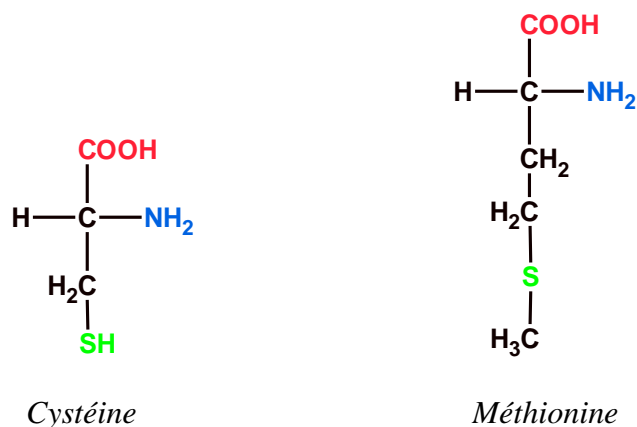


Figure A-3-4- Les acides aminés soufrés.

a-iv-Les acides aminés hydroxylés :

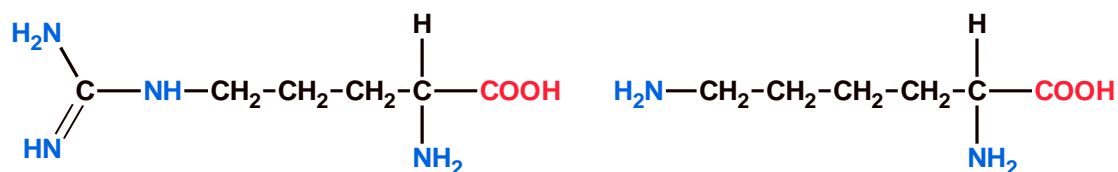
La chaîne latérale R porte une fonction hydroxyle -OH. Il y en a deux la sérine et la thréonine¹²⁹.



Figure A-3-5- Les acides aminés hydroxylés.

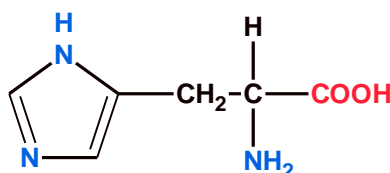
a-v-Les acides aminés basiques :

La chaîne latérale contient une fonction amine qui porte sous la forme acide conjuguée une charge positive¹³⁰.



Arginine

Lysine



Histidine

Figure A-3-6- Les acides aminés basiques.

a-vi-Les acides aminés di-carboxyliques et leurs amides :

La chaîne latérale contient un groupement carbonyle libre ou sous forme d'amide¹³¹.



Acide Aspartique

Acide Glutamique



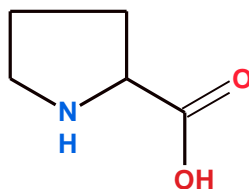
Asparagique

Glutamique

Figure A-3-7- Les acides aminés di-carboxyliques et leurs amides.

a-vii-Les acides aminés cycliques :

La proline est un acide aminé très particulier, il n'a pas de groupe aminé libre mais celui-ci est engagé dans un cycle pentagonal¹³².



Proline

Figure A-3-8- Les acides aminés cycliques.

A-3-3-2- Classification des acides aminés en fonction de leur polarité de la chaîne latérale R a pH neutre:

Selon la nature de R on parle d'acides aminés polaires ou apolaires, il s'agit de la réaction de l'acide aminé vis-à-vis de l'eau. C'est la capacité pour des molécules à établir des liaisons hydrogènes avec H_2O ou avec un autre groupement polaire. Ils possèdent des groupements fonctionnels dont la charge en milieu aqueux va dépendre du pH. Aliphatique ou cyclique sans groupement polaire. Ses acides aminés sont qualifiés d'hydrophobe plus la chaîne aliphatique est grande, plus ils sont hydrophobes¹³³.

Tableaux A-3-1- classement des acides aminés selon leurs polarités.

AA apolaires	AA polaires		
	Neutres	Acides	Basiques
Glycine	Serine	Ac. Aspartique	Lysine
Alanine	Threonine	Ac. Glutamique	Arginine
Valine	Asparagine		Histidine
Leucine	Glutamine		
Isoleucine	Cysteine		
Phénylalanine	Tyrosine		
Tryptophane			
Méthionine			
Proline			

A-3-3-3- Classifications Selon leur importance essentielle et semi-essentielle :

Tous les acides aminés n'ont pas la même importance : vous devez savoir qu'il existe 8 acides aminés particuliers. On les appelle les acides aminés essentiels/indispensables : ils doivent être impérativement apportés par l'alimentation car notre corps ne peut pas les synthétiser tout seul¹³⁴. On compte parmi eux :

Tableaux A-3-2-classement des acides aminés Selon leur importance.

Acides aminés Essentiels (indispensables)	Acides aminés semi-essentiels (Non-indispensable)
<ul style="list-style-type: none"> - Tryptophane - Valine - Leucine - Isoleucine, - Lysine - Thréonine - Méthionine - Phénylalanine - Histidine 	<ul style="list-style-type: none"> - Arginine - Alanine - Asparagine - Acide aspartique - Acide glutamique - Cystéine - Glutamine - glycine - Proline - Sérine - Tyrosine

A-3-4-Les propriétés des acides aminés :**A-3-4-1- Propriétés physiques :**

ai-Aspect :

Les acides aminés libres sont des solides cristallisés sous forme de solides blancs (figure 5) et les cristaux se décomposent avant de fondre¹³⁵.

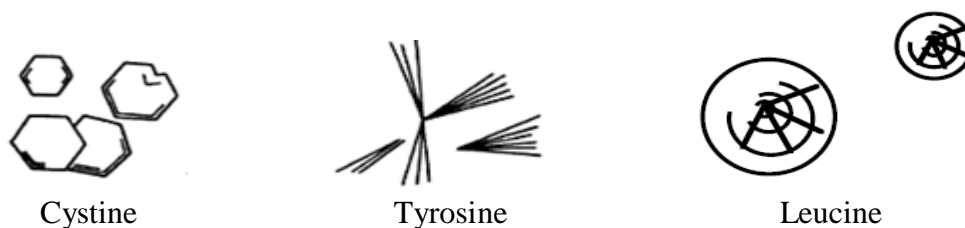


Figure A-3-9- Quelques cristaux d'acides aminés.

a-ii-Solubilité :

Les acides aminés généralement sont solubles dans l'eau si pH très bas ou très élevé. La solubilité aqueuse est en rapport avec leur structure polaire et dépend de plusieurs facteurs dont la nature de la chaîne latérale R, en particulier de sa taille et de sa polarité. Ainsi les premiers termes aliphatiques sont bien solubles (glycine, alanine) ; Par contre la leucine, la tyrosine, la cystine, etc., sont très peu solubles, Le pH de la solution au point isoélectrique pHi la solubilité est minimum la nature et la concentration des ions éventuellement présents dans la solution¹³⁶. La solubilité dans les solvants organiques est faible, mais variée d'un solvant à l'autre.

a-iii-Pouvoir rotatoire vis à vis de la lumière polarisée :

Une molécule contenant un carbone asymétrique, peut présenter une activité optique c'est-à-dire faire tourner la lumière polarisée. Pour observer cette déviation de la lumière polarisée, on utilise un polarimètre qui donne une mesure de l'angle de déviation de la lumière polarisée. Une substance dite *lévogyre* fait tourner la lumière polarisée à gauche, alors qu'une substance *dextrogyre* fait tourner le plan de polarisation à droite¹³⁷. Tout les amino- acide naturels, à l'exception de glycine, possèdent un carbone asymétrique¹³⁸, Il existe donc une série D et une série L, La forme naturelle est la série L (-NH₂ à gauche), dextrogyre Il varie en fonction de pHi, Nature du solvant, Température.

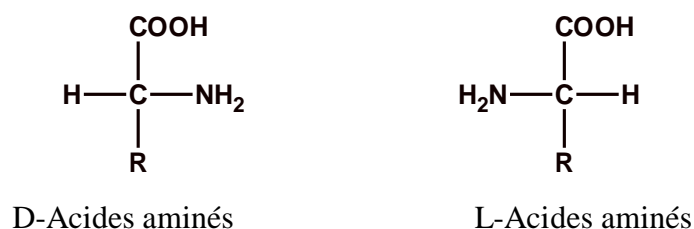


Figure A-3-10- Énantiomères des acides aminés.

Certains possèdent en plus un carbone asymétrique dans la chaîne latérale (thréonine par exemple), ce qui augmente le nombre d'isomères possibles. Les solutions d'acides aminés sont donc optiquement actives, mais le pouvoir rotatoire n'a pas d'application pratique courante car il change non seulement de valeur, mais aussi de signe selon les conditions opératoires (nature du solvant, pH du milieu). Les

variations du pouvoir rotatoire spécifique de la leucine selon le pH, illustrent bien l'influence des conditions opératoires :

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = +14,6^\circ \text{ dans une solution d' HCL 1 mol/l}$$

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = -10,7^\circ \text{ dans l'eau}$$

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = +7,6^\circ \text{ dans une solution de Na OH 1 mol/l}$$

Tous les aminoacides constitutifs des protéines appartiennent à la série L. On trouve des aminoacides de la série D, par exemple dans des antibiotiques ou dans les constituants des parois cellulaires bactériennes¹³⁹.

A-3-4-2-Propriétés chimiques :

Ces propriétés sont nombreuses par suite de la présence au sien d'une même molécule d'un carboxyle, d'une fonction amine en position α et d'une chaîne latérale plus ou moins complexe. Seules les plus importantes pour l'analyse ou la suite de notre étude, seront envisagées.

a-i-Ionisation :

C'est une propriété physicochimique essentielle car elle conditionne le comportement des acides aminés, en solution aqueuse selon le pH du milieu. Les acides aminés sont des molécules amphotères ils peuvent agir comme des acides et comme des bases¹⁴⁰.

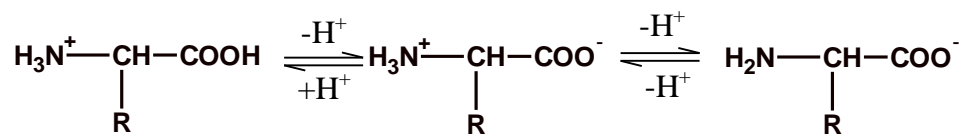


Figure A-3-11- Forme ionisables des acides aminés.

a-ii-La forme Zwitterions :

Les acides aminés existent à l'état de zwitterions, c'est-à-dire qu'ils peuvent contenir des charges positives et négatives par leurs groupements carboxylique chargé négativement et amine, chargé positivement et par les groupements ionisables de leurs chaînes latérales. Par définition le zwitterion est une forme neutre qui possède autant de charges positives que de charges négatives¹⁴¹.

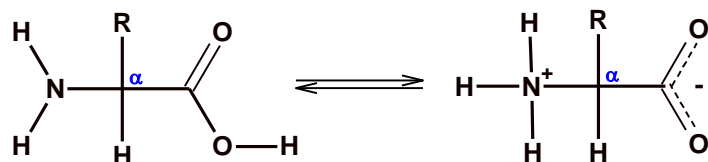


Figure A-3-12- La forme Zwitterions des acides aminés.

a-iv-Propriétés de la fonction carboxylique :

➤ *Estérification par un alcool :*

Les acides aminés forment des esters par l'action des alcools en présence d'acides¹⁴².

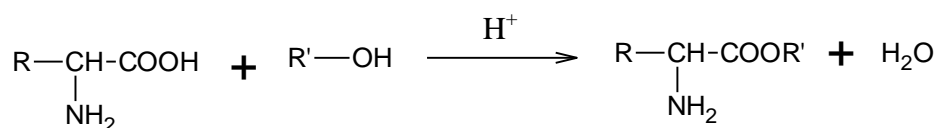


Figure A-3-13- Réactions d'estérification d'un acide aminé par un alcool.

➤ *Formation d'amide (liaison peptidique) :*

La réaction d'un acide carboxylique avec une amine s'accompagne de l'élimination d'une molécule d'eau : il s'agit d'une réaction de condensation. Donc le terme de liaison peptidique ne se limite pas aux enchaînements d'acides aminés¹⁴³.

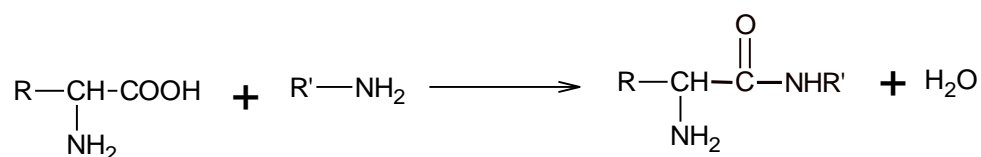


Figure A-3-14- Réactions de formation d'un amide.

➤ *Réaction de décarboxylation :*

Cette réaction est présente dans les organismes vivants pour produire à partir des aminoacides des dérivés (amines) qui peuvent être des précurseurs d'autres molécules et ce par des décarboxylases¹⁴⁴.

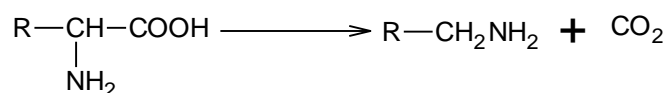


Figure A-3-15- Réaction de décarboxylation.

a-vi-Propriétés générales liées au groupe amine

- *Le dosage des acides aminés par la méthode de « Van Slyke » :*

La fonction amine primaire donne des amides (avec les chlorures d'acides) et réagit avec l'acide nitreux pour donner une désamination. Cette réaction est mise à profit pour faire un dosage des acides aminés par la mesure du volume d'azote dégagé. (Méthode de Van Slyke)¹⁴⁵.

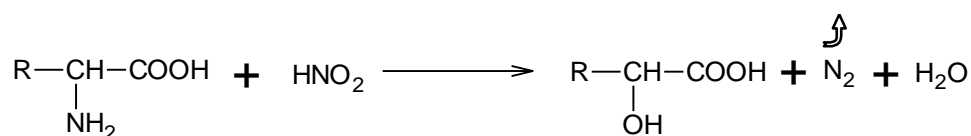


Figure A-3-16- dosage des acides aminés par la méthode de « Van Slyke ».

- *Formation d'imine « base de Schiff » :*

La condensation d'une amine primaire sur un aldéhyde ou une cétone conduit à la formation d'imines¹⁴⁶. Ces imines sont souvent stables lorsque l'amine porte un groupe aryle. Sinon, dans certains cas, elles se décomposent ou polymérisent.

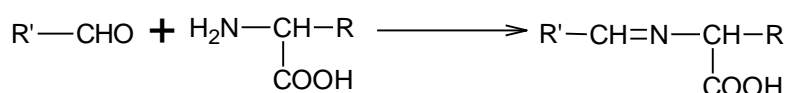
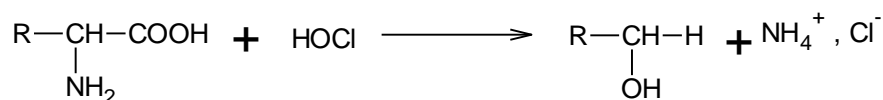


Figure A-3-17- Réaction de formation d'imines .

- *Réaction avec la ninhydrine :*

La réaction avec la ninhydrine est l'une des plus connue et utilisée, elle aboutit à un produit violet pour les amines primaires et à un autre dérivé de couleur jaune pour les amines secondaires¹⁴⁷.



Hypochlorite

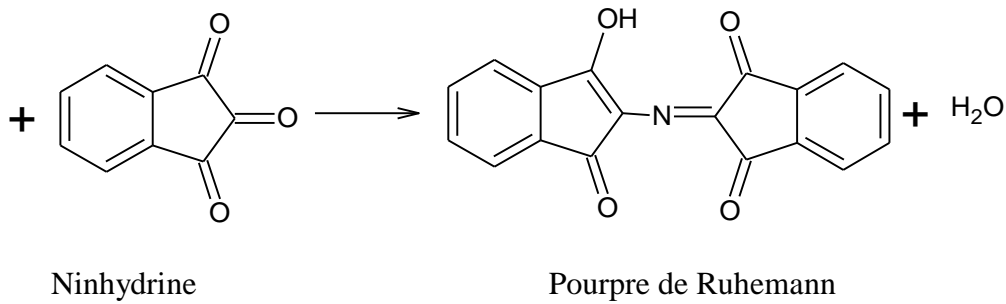


Figure A-3-18- Réaction avec la ninhydrine.

➤ *Formation de la liaison peptidique :*

Les acides aminés se lient entre eux par une liaison peptidique le radical carboxyle d'un acide aminé (R₁) se lie au radical aminé de l'acide aminé (R₂) suivant la réaction et forme un dipeptide¹⁴⁸.

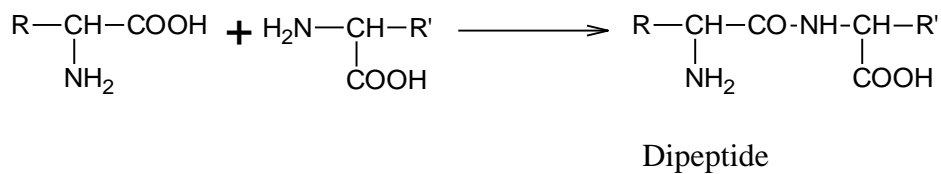


Figure A-3-19- Réaction de formation des peptides

A-3-4-3-Propriétés spectroscopiques:

a-i-Spectre Dans L'ultraviolet :

Aucun acide aminé n'absorbe la lumière dans la région visible du spectre électromagnétique .cependant, plusieurs absorbent les radiations ultraviolettes et tous absorbent dans l'infrarouge, Les radicaux aromatiques de certains acides aminés (Phénylalanine, Tyrosine, et surtout tryptophane) ont la propriété d'absorber la lumière ultraviolette. Sur ce graphe les ordonnées représentent l'absorption de la lumière transmise en fonction des longueurs d'onde représentées en abscisse. Les acides amines présentent une absorption importante à une longueur d'onde inférieure à 230 nm, mais de plus, certains d'entre eux absorbent entre 250 et 300 nm par suite de la structure de leur chaine latérale).ce sont surtout le tryptophane par son noyau indole ($\lambda=280\text{nm}$) et la tyrosine par son noyau phénol¹⁴⁹.

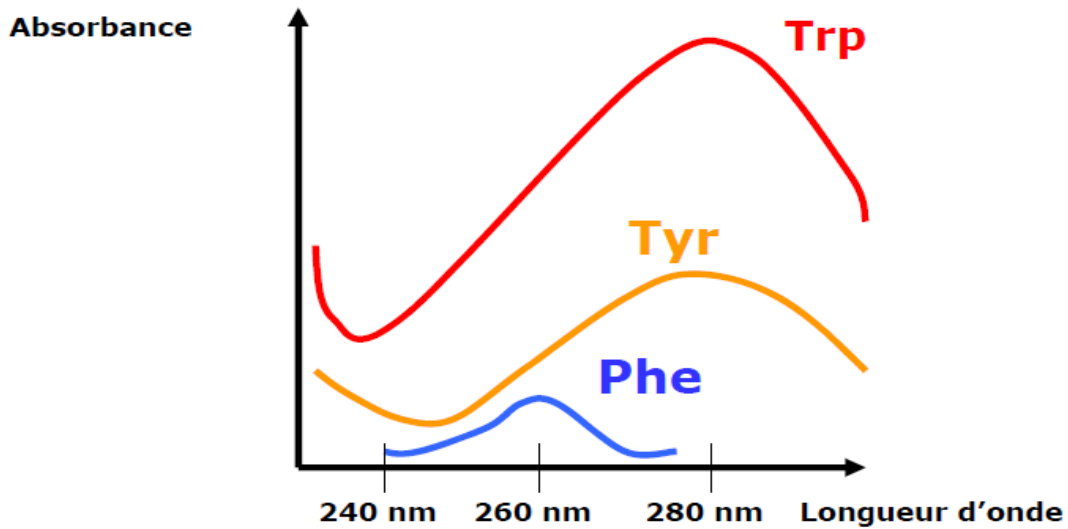


Figure A-3-20- Spectres d'absorption ultraviolet des acides aminés aromatiques .

a-ii-Spectres de résonance magnétique nucléaire RMN:

Le déplacement chimique des protons des acides aminés dépend de leur environnement chimique particulier et donc de leur état d'ionisation. Deuxièmement, la variation de la densité électronique au cours d'un titrage se transmet le long de la chaîne carbonée des acides aminés aliphatiques et le long de la partie aliphatique des acides aminés aromatiques. Des changements dans le déplacement chimique des protons concernés traduisent cette variation. Enfin, la valeur des constantes de couplage entre les protons et les atomes de carbone adjacents dépend, dans certains cas, de l'état d'ionisation de l'acide aminé. Ce qui semble refléter des différences entre les diverses conformations adoptées par l'acide aminé selon son état d'ionisation¹⁵⁰.

A-3-4-4- Propriétés biologiques:

Les rôles des acides aminés sont variés, leur fonction essentielle est d'entrer dans la composition des protéines grâce à la synthèse protéique et peptidique. Quand le régime apporte trop d'acides aminés, ces derniers perdent leur fonction amine et sont transformés en glucides et lipides qui sont mis au réserve. Il n'y a pas de réserve en acides aminés, bien que les protéines musculaires peuvent être catabolisées et fournir ainsi des acides aminés quand le régime n'en apporte pas (dénutrition). Certains acides aminés sont les précurseurs de substances ayant un intérêt métabolique¹⁵¹.

Dans notre étude nous nous sommes intéressées à trois acides aminés essentiels qui possèdent une importante propriété biologique qui se résume comme suite :

a-i-La méthionine :

La méthionine neutralise les métaux lourds. Elle lutte contre le vieillissement cellulaire car c'est un puissant anti-oxydant¹⁵². Elle permet d'abaisser le taux d'histamine et du cholestérol¹⁵³, en stimulant la production de la lécithine du foie, qui permet la fluidité de la membrane cellulaire. La méthionine participe à la dégradation des lipides¹⁵⁴, prévient leur accumulation dans le foie et les artères. Cet acide aminé essentiel renforce l'équilibre nerveux en participant à la synthèse des neurotransmetteurs¹⁵⁵. La méthionine contribue à la santé de la peau, des cheveux et des ongles¹⁵⁶.

a-ii-La phénylalanine :

La phénylalanine représente environ 4 % des acides aminés de notre organisme. C'est un antidépresseur naturel¹⁵⁷, il est en effet transformé par l'organisme en dopamine, noradrénaline et adrénaline qui sont des molécules essentielles dans de nombreuses transmissions nerveuses. La Phénylalanine combat la dépression, améliore la mémoire, Aide à la désintoxication de l'alcool et des drogues.

a-iii-La leucine :

La leucine possède plusieurs rôles tout d'abord, elle agit au niveau du processus de réparation des tissus dermiques, osseux et musculaires¹⁵⁸. Elle permet également d'apporter l'énergie nécessaire aux muscles pour leur fonctionnement. De plus elle stimule la croissance en favorisant la synthèse d'hormones de croissance¹⁵⁹. La leucine agit également sur la glycémie en stimulant la sécrétion d'insuline elle est capable d'abaisser le taux de sucre sanguin¹⁶⁰.

Partie B

Expérimental

Généralité :

Ce mémoire a pour objectif la synthèse et l'étude physico-chimique des sels d'ammonium quaternaire synthétisés à partir des ester d'acides aminés qui sont obtenus par estérification des trois acides aminés essentiels qui sont le phénylalanine, le méthionine et le leucine selon le chemin réactionnel décrite dans le schéma B-1 est de présenter les différentes synthèses effectuées dans le présent travail, la caractérisation et interpréter l'ensemble de résultats mesurés sur ces composés.

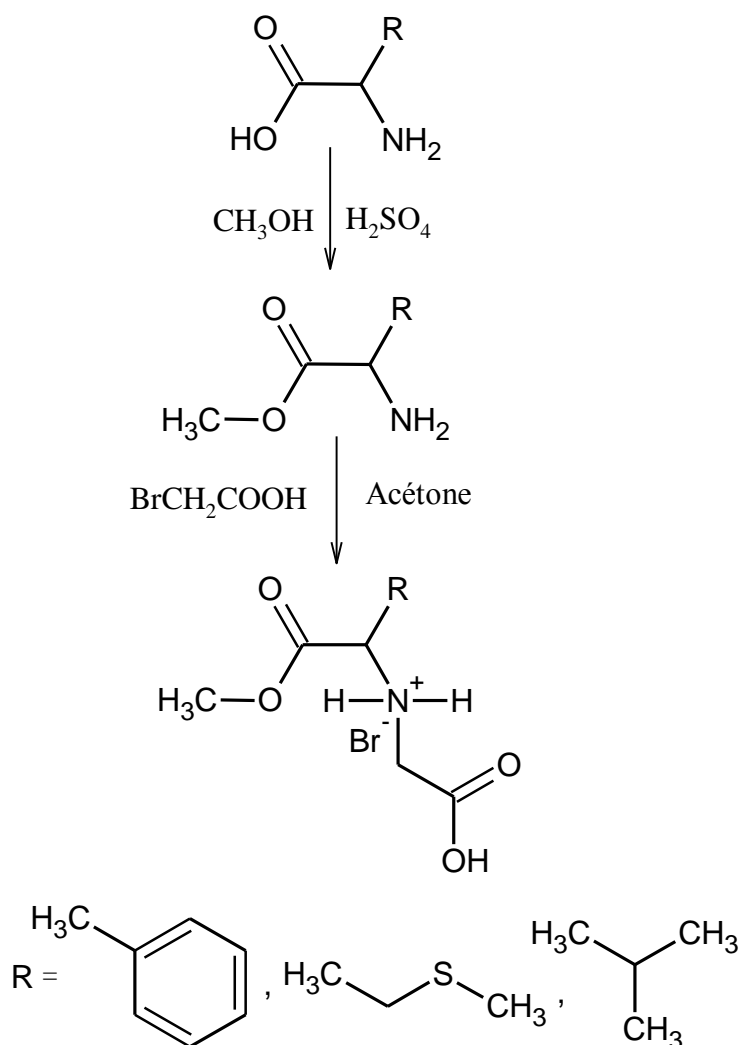


Schéma B-1 : Chemin réactionnel global.

Chapitre B- I
Techniques et
appareillages
utilisées

Chapitre B-1 Techniques et appareillages utilisé

B-1-1-Techniques et appareillages utilisé :

B-1-1-1-La pesé :

La pesé des réactifs à été effectue par l'emploi d'une balance électrique analytique précise de types SCALTEC sa précision est de 10^{-4} g.



Figure B-1-1- balance de types SCALTEC

B-1-1-2-Chauffage :

Le mélange réactionnel est porté au reflux sur bain d'huile, sur un appareil de type HEIDOLPH muni avec un régularisateur de température.



Figure B-1-2-plaque chauffante de type HEIDOLPH.

B-1-1-3-Température de fusion :

Tous les points de fusion des produits synthétisés ont été déterminés en tube capillaires ouverts sur un appareil Électrothermique de type Gallenkamp ($Y_{\max}=400^{\circ}\text{C}$) à bain de d'huile dans le laboratoire de chimie organique bioactive LCOB USTO.



Figure B-1-3- appareil Électrothermique de type Gallenkamp.

B-1-1-4-Titrage ph-métrique :

Les pH sont mesurés avec du papier pH.

B-1-1-5-Chromatographie sur couche mince CCM :

La pureté des composés a été systématiquement évaluées par la chromatographie sur couche mince (CCM) en utilisant du gel de silice (60A° TLC) sur des plaques en verre de diamètre de (0.3 X 4 X 10) cm, ces derniers sont préparées au niveau de notre laboratoire que l'on active, après séchage, à 100°C pendant 2 heures à l'étuve; après élution dans le solvant approprié les plaques sont révélées par l'iode.

CCM (éluant : v/v), (R_{f_x})

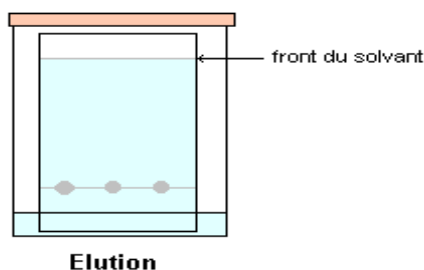


Figure B-1-4-Schéma Chromatographie sur couche mince CCM.

B-1-1-6-Spectroscopie UV- Visible :

Les spectres électroniques ont été enregistrés sur un spectrophotomètre de type shimadzu UV-2401, en utilisant des cuves de quartz de 1cm d'épaisseur, entre 180 et 800 nm sur des solution de 10^{-4} mol/l en utilisant l'eau comme solvant.



Figure B-1-5- Spectromètre UV-Visble de type shimadzu UV-2401PC.

B-1-1-7-Spectroscopie infra rouge :

Les spectres IR en été enregistrés sous forme de pastille de KBr dans un spectromètre Jasco V-530 entre 400 et 4000 cm^{-1} (laboratoire de chimie organique département de chimie université d'Oran es-senia).et spectromètre de type shimadzu 8000 (université MOULAY Taher Saida).



Figure B-1-6- Spectromètre FTIR de type Jasco V-530

B-1-1-8-Spectroscopie RMN ^1H , ^{13}C :

Les mesures ont été effectuées au laboratoire de polymère département de chimie université d'Oran es-senia les spectres RMN ^1H des produits, ils ont été enregistrés sur un appareil de type BRUCKER AM (300MHz) dans le CDCl_3 et le CD_3OD comme solvant.

Le standard interne pour le spectre est le TMS ($\delta=0.00\text{ppm}$) les déplacements chimiques sont donnés en ppm.



Figure B-1-7- appareil RMN de type BRUCKER AM (300MHz)

B-1-2-La liste des produits chimiques utilisés :

Tableaux B-1-1- liste des produits chimiques utilisés

Produits (pureté%)	Formule brute	Mg/mol	T _f °C	T _{eb} °C	d g/cm ³
Les acides aminés					
L-méthionine	C ₅ H ₁₁ NO ₂ S	149.21	281	-	-
L-Phénylalanine	C ₉ H ₁₁ NO ₂	165.19	283	-	-
L-leucine	C ₆ H ₁₃ NO ₂	131.17	286	-	-
Les solvants					
Ether di éthylique	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	74.12	-116	35	0.715
Chloroforme (99.6)	CHCl ₃	119.38	-63.5	61.2	1.48
Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	84.93	-95,1	40	1.33
Méthanol (99%)	CH ₃ OH	32.04	-98	64.5	0.79
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	46.07	-117	79	0,78
Réactifs et catalyseur					
Acide Bromoacétique	C ₂ H ₃ BrO ₂	138.95	50	208	1,93
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	98.07	-15	310	1.84
Bicarbonate de sodium	NaHCO ₃	84,00	50 °C	-	2,22
Sulfate de magnésium anhydre	MgSO ₄	120.48	-	-	2,65
Gel de silice	SiO ₂	-	-	-	-
Iode	I ₂	126.9	113.7	184.3	-

Chapitre B- II
Préparation des ester

Chapitre B-1 Préparation des ester d'acides aminés

B-2-1- Préparation de Phénylalanine méthyle ester :

L'acide aminé le L- Phénylalanine (3g; 0,018 mol) et dissous dans le méthanol avec 2ml d'acide sulfurique concentré comme catalyseur, le mélange et porté aux reflux dans un bain d'huile à une température de 80 C° ; l'avancement de la réaction à été suivez par la CCM. $R_f=0.8$ dans l'éluant le CH₃Cl. Après l'achèvement de la réaction le mélange à été refroidi par de l'eau glacée et l'acide à été neutralisé par du bicarbonate de sodium et finalement nous obtenant un solide après l'évaporation de solvant.

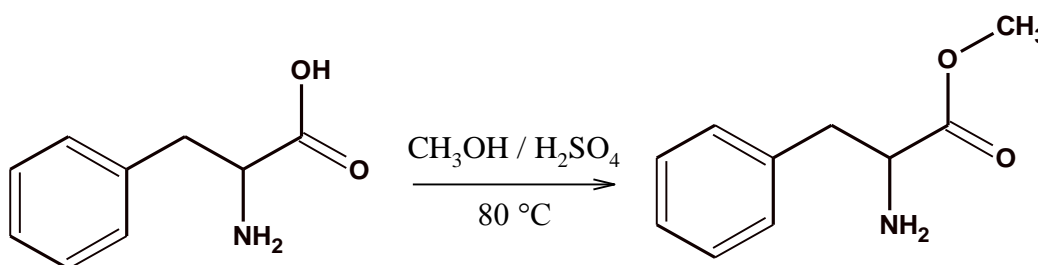


Schéma B-2-1 Préparation de Phénylalanine méthyle ester.

Rendement = 73%

Point de fusion : 164-165 °C

B-2-1-1-Caractérisation spectrale

a-i-Spectroscopie électronique :

Le spectre électronique du composé Phénylalanine méthyle ester a été enregistré entre 190 à 800 nm dans le H₂O trois bandes ont été observées à 263 nm, 257 nm, et à 210 nm qui représente des transitions de type $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$. Ces bandes sont différentes de celles du spectre de Phénylalanine annexe 1.

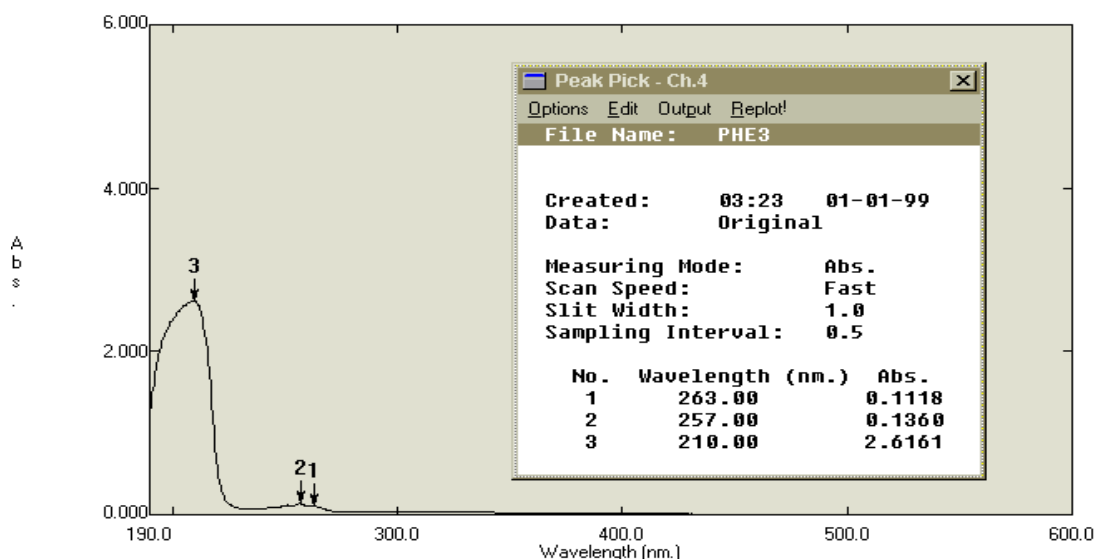


Figure B-2-1- spectre UV-Vis de Phénylalanine méthyle ester dans H_2O .

a-ii-Spectroscopie infrarouge :

Parmi les bandes caractéristique du composé Phénylalanine méthyle ester et la bandes du groupement carbonyle $C=O$ situe à 1661.27 cm^{-1} , la bandes $C=C$ situe à 1454.84 cm^{-1} et la bandes $C-O-C$ situe à 1009.42 cm^{-1} , ainsi que la bandes de la fonction amine situe à 3192.14 cm^{-1}

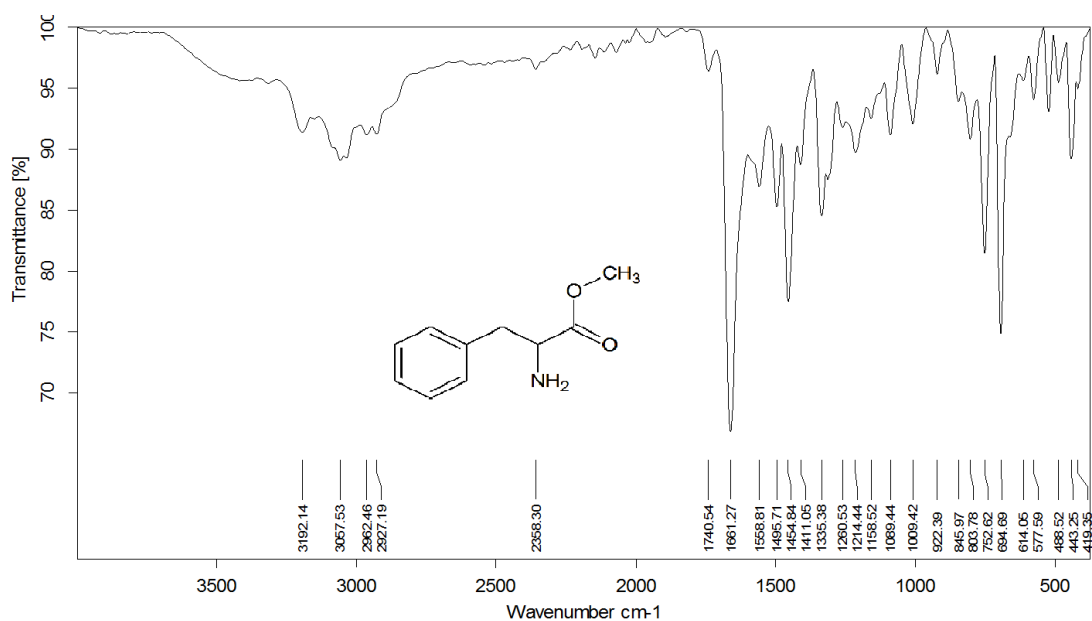


Figure B-2-2- spectre infrarouge de Phénylalanine méthyle ester dans KBr .

B-2-2- Préparation de Méthionine méthyle ester

A une solution de l'acide aminé L-méthionine (3g, 0.02mol) dissous dans le méthanol avec 2ml d'acide sulfurique concentré, le mélange a été chauffé au reflux pendant 16 h dans un bain d'huile à une température de 80 C° puis on neutralise le mélange avec du bicarbonate de sodium et nous obtenant le produit après filtration et évaporation du solvant. la CCM indique une tache de $R_f=0.54$ dans l'éluant le (CH₃Cl/CH₃OH, 4 :1).

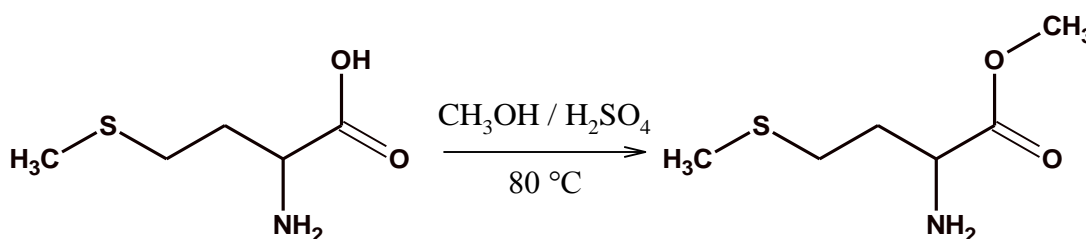


Schéma B-2-2 Préparation de Méthionine méthyle ester.

Rendement = 78%

Point de fusion : 231-234 °C

B-2-2-1-Caractérisation spectrale

a-i-Spectroscopie électronique :

Le spectre électronique du Méthionine méthyle ester révèle une seule bande à 222 nm qui correspond à une transition de type $n \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \sigma^*$ différente de celle du produit de départ, la méthionine (annexe 2) qui présente trois bandes d'absorption à 197, 234, 370 nm.

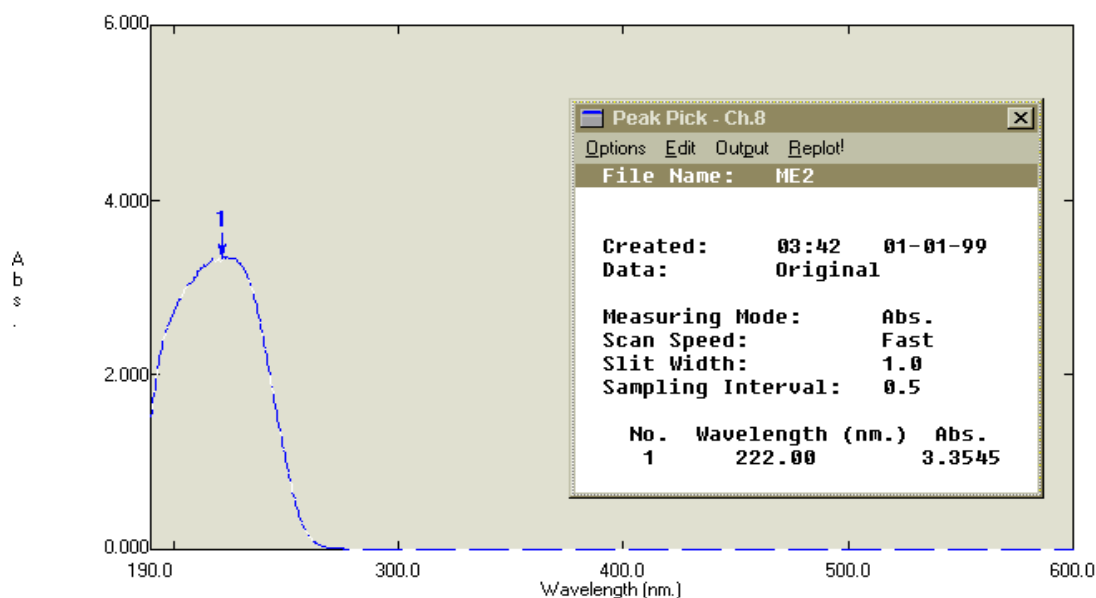


Figure B-2-3- spectre UV-Vis de Méthionine méthyle ester dans H_2O .

a-ii-Spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge du Méthionine méthyle ester montre une bande intense de vibration d'élongation située à $1670,2\text{ cm}^{-1}$ qui caractérise le groupement $C=O$ et une bande d'élongation à $1010,6\text{ cm}^{-1}$ qui caractérise le groupement $C-O-C$ et d'une large bande située à $3454,3\text{ cm}^{-1}$ correspondante au groupement $N-H$.

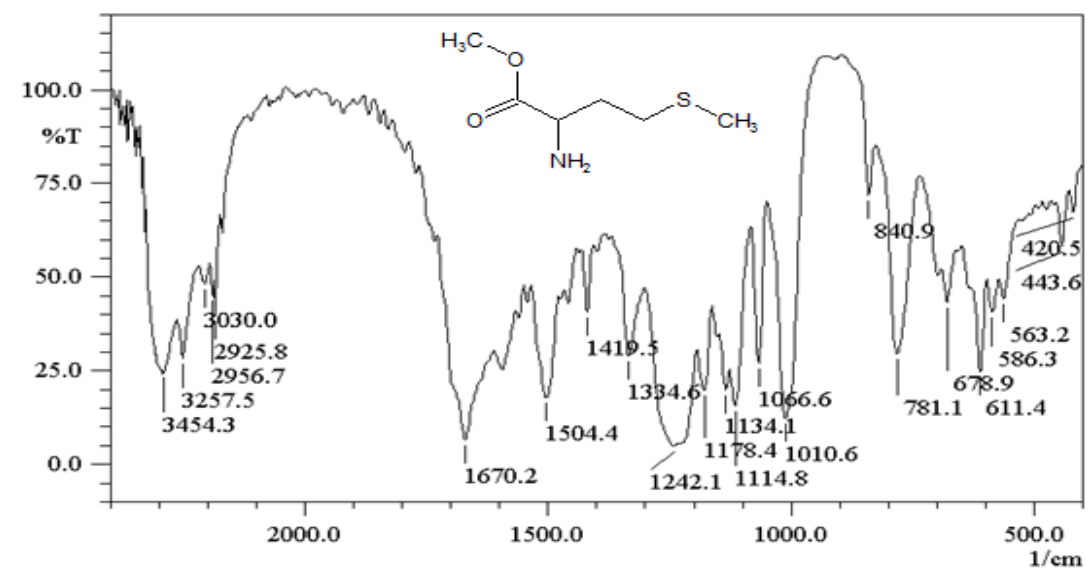


Figure B-2-4- spectre infrarouge de Méthionine méthyle ester dans KBr .

B-2-3- Préparation de Leucine méthyle ester :

Un mélange de l'acide aminé L-leucine (3g, 0.022mol) et un excès du méthanol avec 2 ml d'acide sulfurique concentré et porté au reflux pendant 16 heures. Après l'achèvement de la réaction le mélange est refroidi, une tache et révélé par la CCM de $R_f=0.21$ dans le CH_3Cl , et l'acide à été neutralisé par une solution de bicarbonate de sodium, le produit obtenu est un solide de couleur blanche après évaporation de solvant.

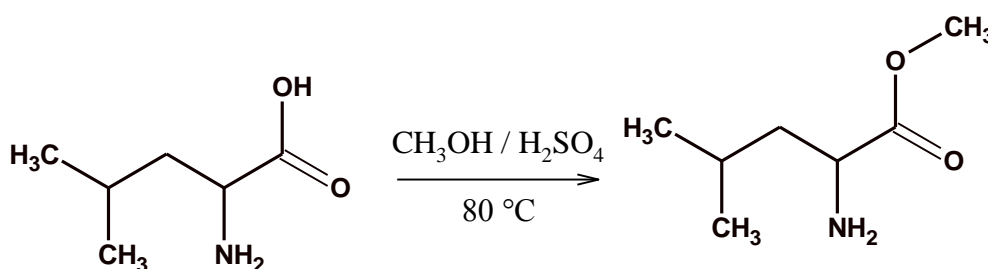


Schéma B-2-3 Préparation de Leucine méthyle ester.

Rendement = 84%

Point de fusion : $86-87\text{ °C}$

B-2-3-1- Caractérisation spectrale

a-i-Spectroscopie électronique :

Le spectre électronique du Leucine méthyle ester révèle une seule bande d'absorption à 196 nm attribuée à la transition de faible énergie de type $\pi \rightarrow \pi^*$ différent de celle du spectre de l-leucine annexe 3.

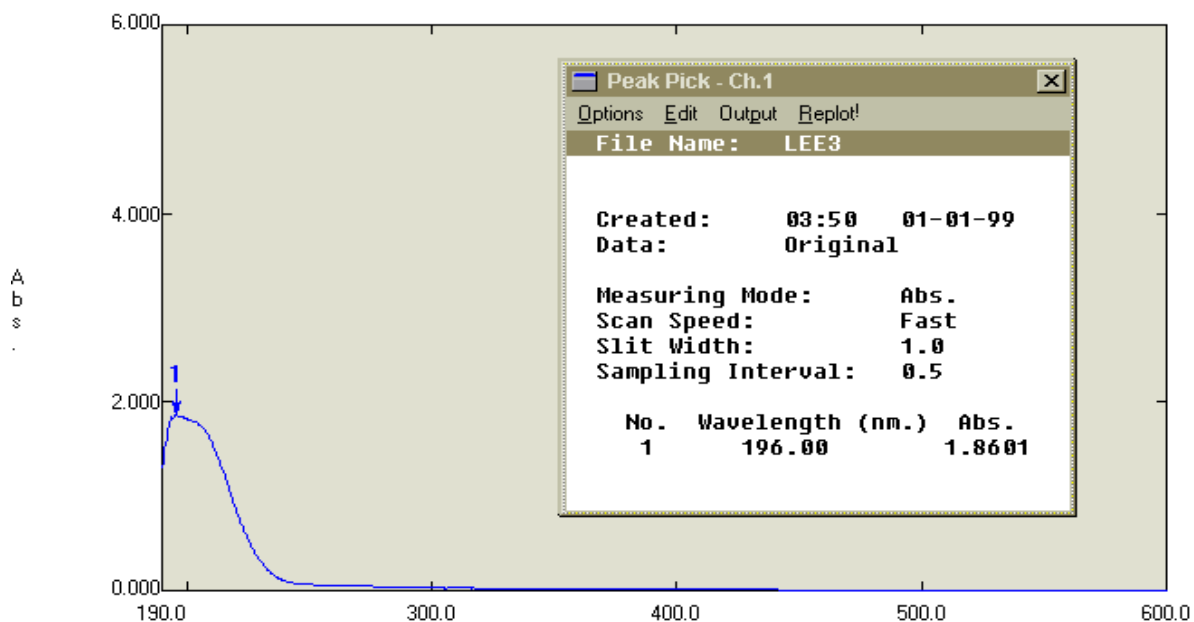


Figure B-2-5- spectre UV-Vis de *Leucine méthyle ester* dans H_2O .

a-ii-Spectroscopie infrarouge :

Le spectre infrarouge du *Leucine méthyle ester* montre une bande de vibration d'élongation du groupement N-H située à 3196.43 cm^{-1} et une bande d'élongation de faible intensité située à 1094.4 cm^{-1} qui caractérisé le groupement C-O-C, et une autre bande intense de vibration d'élongation à 1752.98 cm^{-1} qui caractérise le groupement C=O.

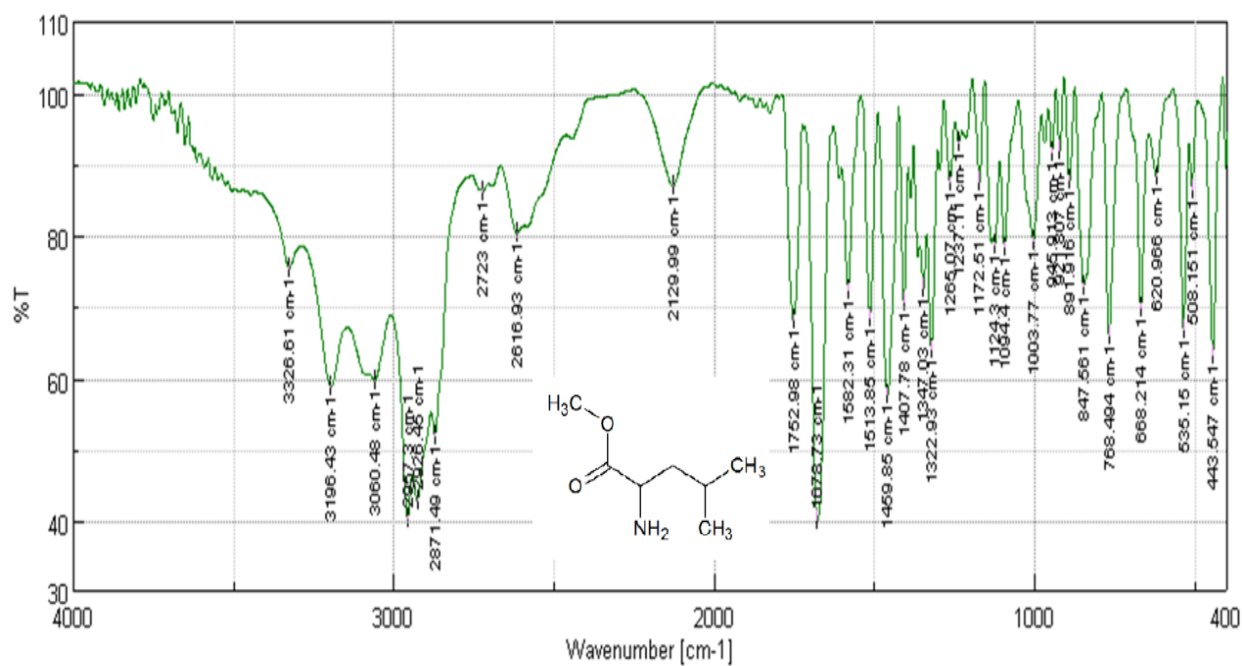


Figure B-2-6- spectre infrarouge de l'acide amine Leucine méthyle ester dans KBr.

Chapitre B- III
Synthèses des sels
d'ammoniums

Chapitre B-3 synthèse des sels d'ammonium quaternaires dérivés des ester d'acides aminés

B-3-1-Phénylalanine ammonium bromide, N-(carboxyméthyle)- α -(méthyle ester):

Un mélange de phénylalanine méthyle ester (0.5g, 0.0027 mol) et l'acide bromoacétique (0.38g, 0.0027 mol), dissous dans l'acétone (20ml) et porté au reflux à une température de 50°C pendant 8 h l'avancement de la réaction et suivez par la CCM (chloroforme) Rf=0.64, après refroidissement le produit est obtenu sous forme de cristaux après évaporation du solvant, en suite il est purifier avec du diéther.

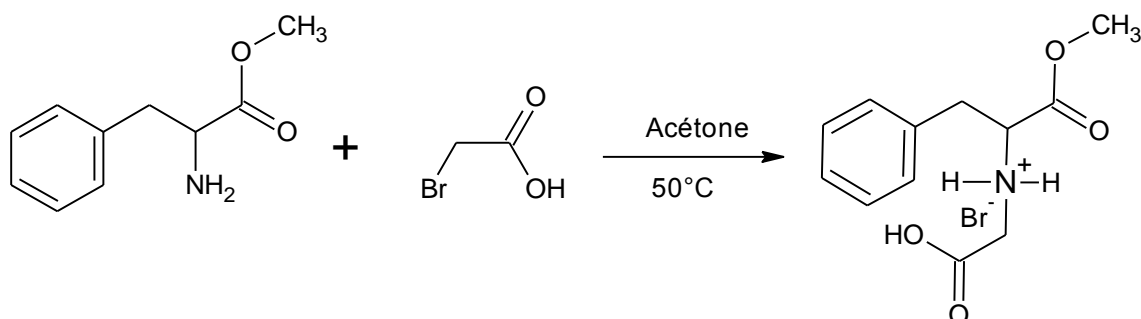


Schéma B-3-1-synthèse du sel d'ammonium quaternaire dérivés de Phénylalanine méthyle ester.

Rendement = 75%

B-3-1-1-Caractérisation spectrale :

a-i-Spectroscopie électronique :

Le spectre électronique du sel d'ammonium quaternaire dérivés de Phénylalanine méthyle ester donne une seule bande d'absorption de type $\pi-\pi^*$ à 205 nm.

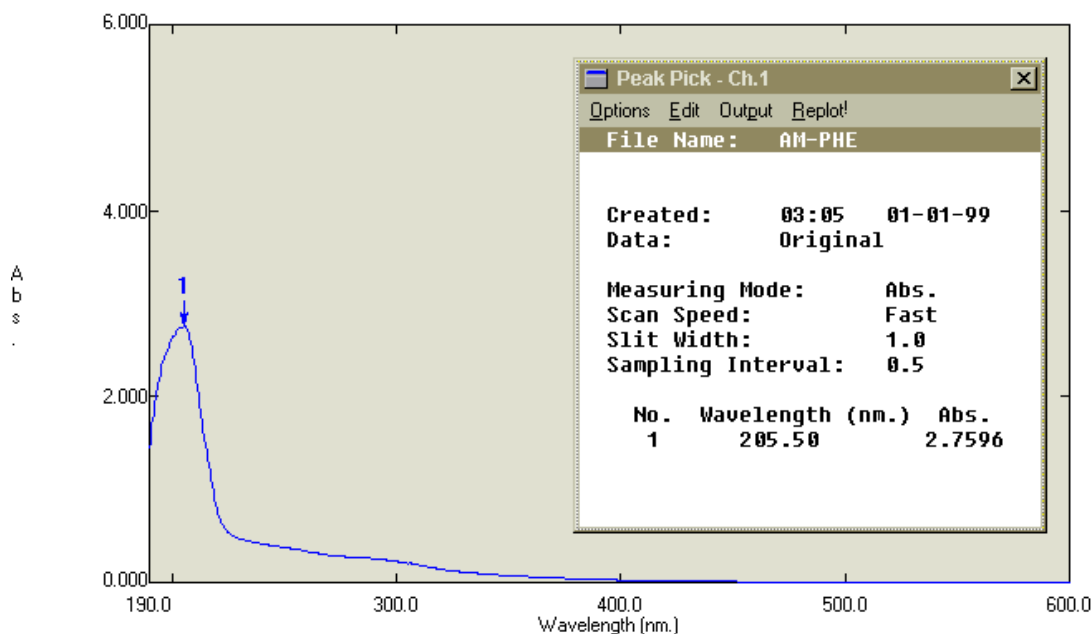


Figure B-3-1- spectre UV-Vis du sel d'ammonium quaternaire dérivés de Phénylalanine méthyle ester dans H_2O .

a-ii-Spectroscopie infrarouge :

Le spectre infrarouge du composé du sel d'ammonium quaternaire dérivés de Phénylalanine méthyle ester montre une bande forte intense de vibration d'élongation située à 1740.44 cm^{-1} qui caractérise le groupement $C=O$ et une forte élongation située à 1061.62 cm^{-1} qui caractérise le groupement $C-O-C$ et une bande moyenne à 1596.77 cm^{-1} caractérisant le groupement $C=C$ aromatique et une bande d'élongation du groupement $C-N$ située à 1168.65 cm^{-1} , ainsi qu'une bande à 3229.22 cm^{-1} et une autre bande à 3408.57 cm^{-1} qui caractérise la bande $-OH$.

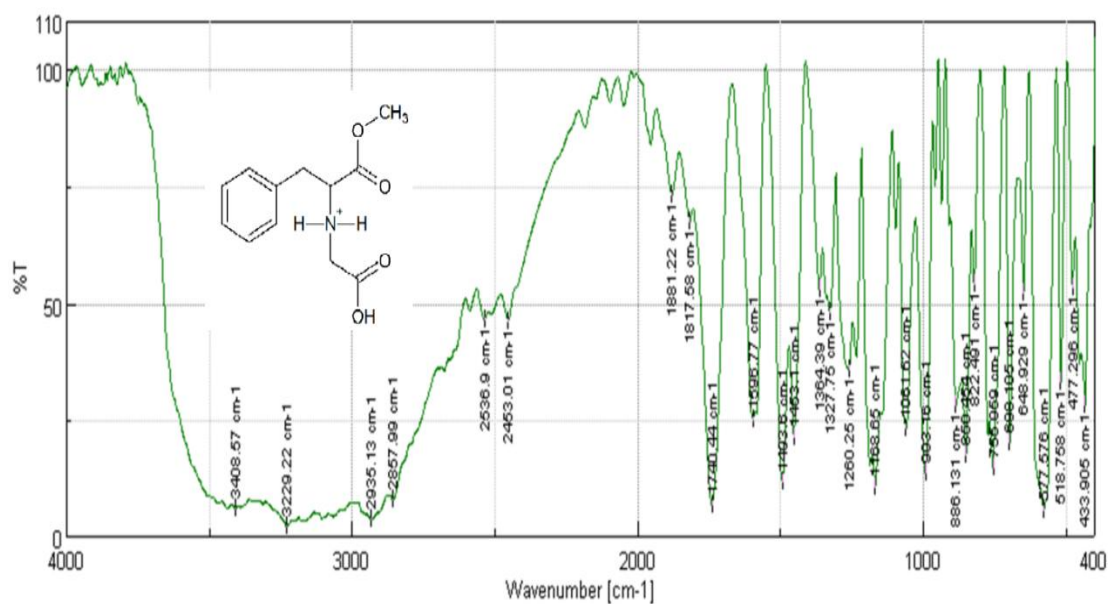


Figure B-3-2- spectre infrarouge de sel d'ammonium quaternaire dérivés de Phénylalanine méthyle ester dans KBr.

a-iii-Spectroscopie RMN:

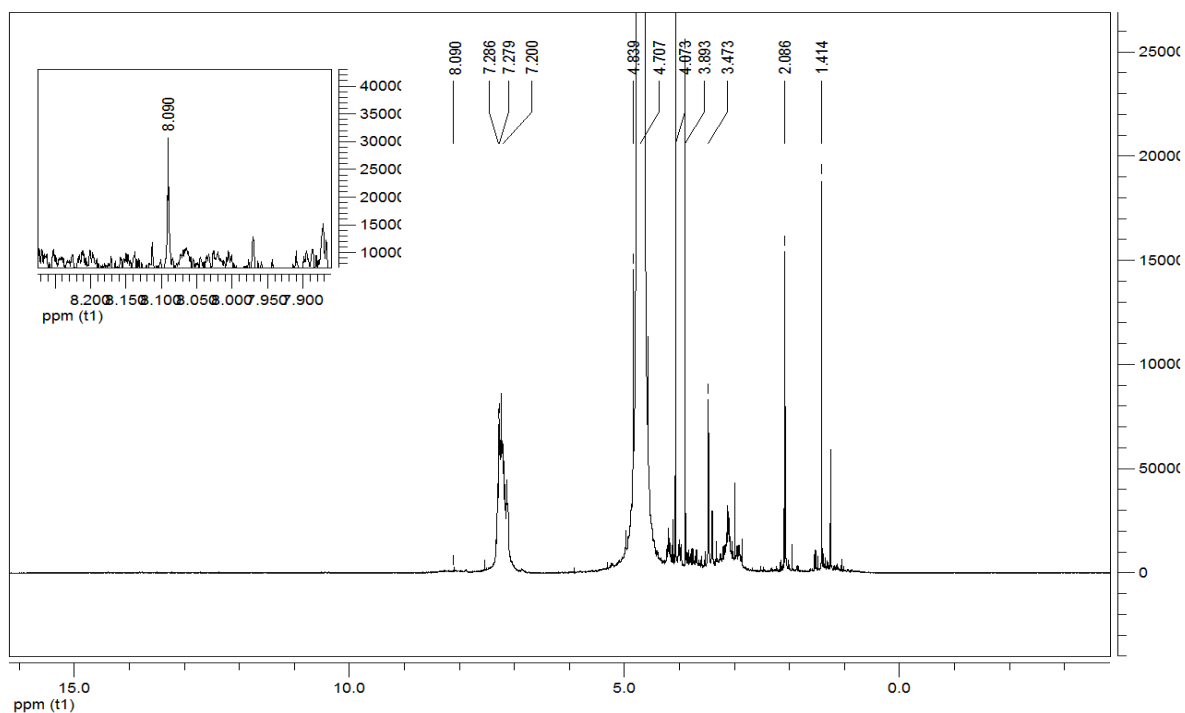
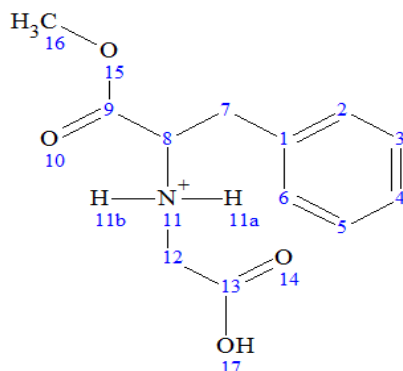


Figure B-3-3- Spectre RMN ^1H du sel d'ammonium quaternaire dérivés de Phénylalanine méthyle ester dans D_2O .



RMN ^1H (300MHz, D_2O), δ (ppm): 8.090 (1H, 11a, 11b); 7.286 (1H, C5); 7.279 (1H, C3); 7.200 (1H, C6); 4.707 (1H, C8); 4.073 (2H, C12); 3.893 (3H, C16) ; 3.473 (2H, C7)

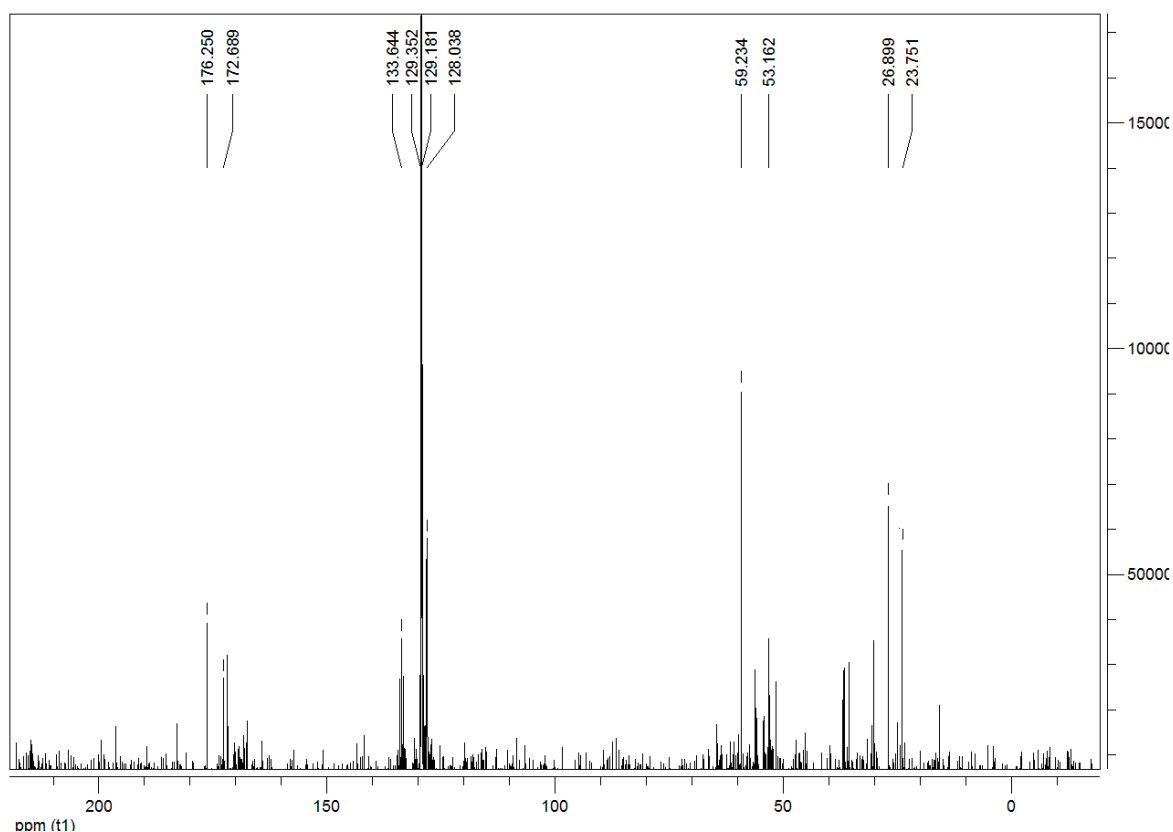


Figure B-3-4- Spectre RMN ^{13}C du sel d'ammonium quaternaire dérivés de Phénylalanine méthyle ester dans D_2O .

RMN ^{13}C (300MHz, D_2O), δ (ppm): 176.250 (C9), 172.689 (C13), 133.644(C1), 129.352 (C2,C6); 129.181 (C3,C5), 128.038 (C4), 58.234 (C8), 53.162 (C16), 26.899 (C12) , 23.751 (C7).

B-3-2-Methionine ammonium bromide,N-(carboxymethyl)- α -(methyl ester):

La quaternisation de méthionine méthyle ester(0.5g, 0.0030 mol), a été faite par l'acide bromoacétique (0.38g, 0.0027 mol), dans l'acétone comme solvant , en suite le mélange et porté aux reflux a une température de 50°C après 8 heure nous obtenant une tache de $R_f=0.50$ dans l'éluant($\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_3\text{OH}$; 8 :2) ; après le mélange et refroidie et le produit est obtenu sous forme de cristaux et lavée par la suite avec du diéthyl éther.

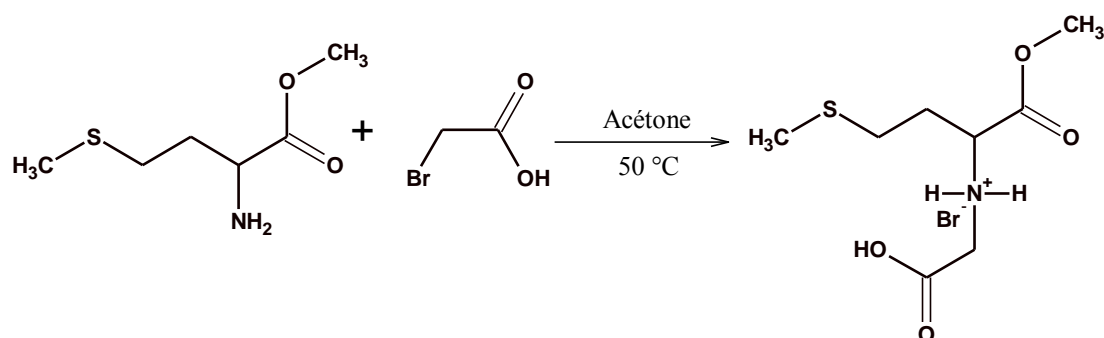


Schéma B-3-2-synthèse du sel d'ammonium quaternaire dérivés de Méthionine méthyle ester.

Rendement = 52%

B-3-2-1-Characterisation spectrale :

a-i-Spectroscopie électronique :

Le spectre électronique du sel d'ammonium quaternaire dérivé de Méthionine méthyle ester présente une bande de transition $\pi \rightarrow \pi^*$ à 214 nm et une autre de transition $n \rightarrow \pi^*$ à 269 nm.

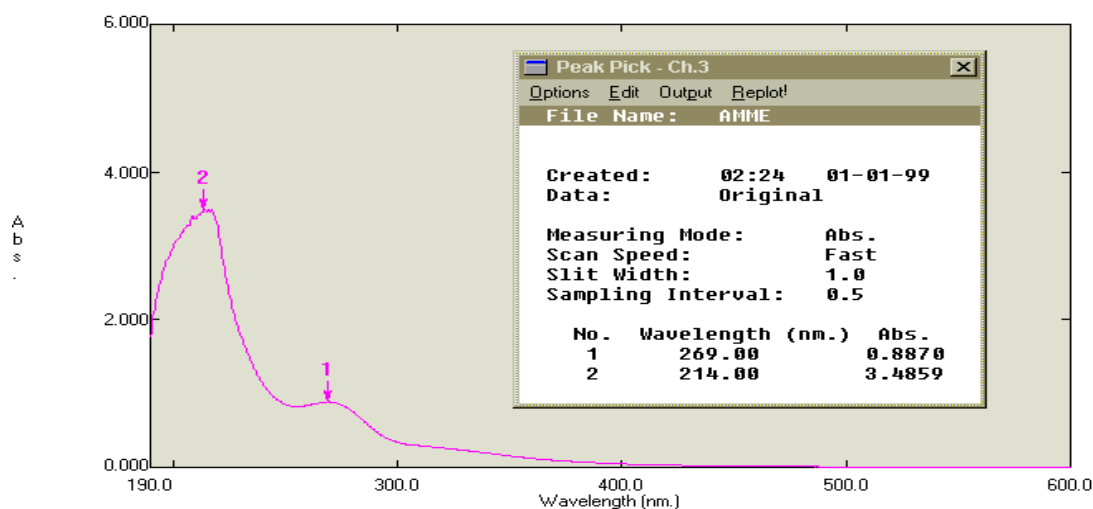


Figure B-3-5- spectre UV-Vis de sel d'ammonium quaternaire dérivés de Méthionine méthyle ester dans H_2O .

a-ii-Spectroscopie infrarouge :

Le spectre infrarouge du Méthionine méthyle ester montre une bande située à 3509.81 cm^{-1} qui caractérise le groupement O-H et une forte bande d'élongation caractérisant le groupement C=O située à 1738.51 cm^{-1} et une autre bande de vibration d'élongation située à 1004.73 cm^{-1} caractérisant le groupement C-O-C, et une moyenne bande d'élongation caractérisant le groupement C-N située à 1377.89 cm^{-1} .

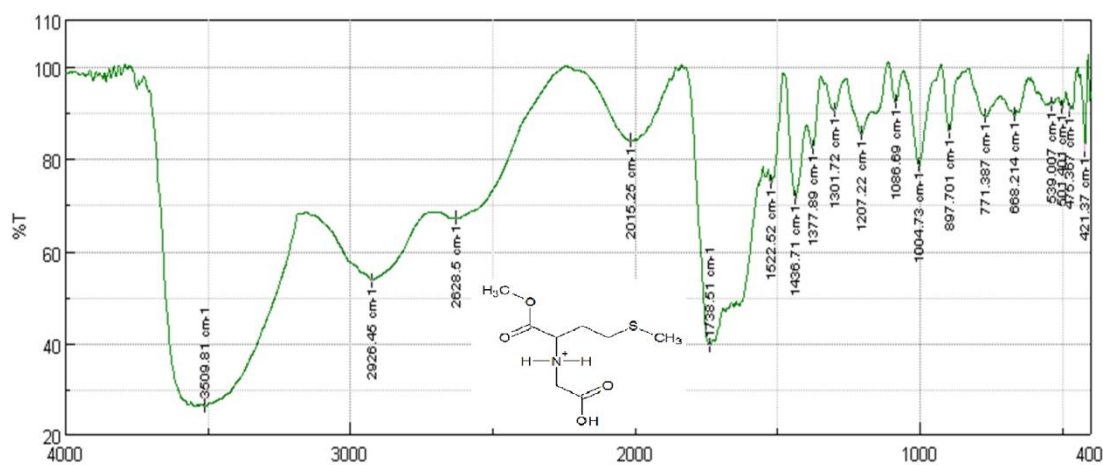


Figure B-3-6- spectre infrarouge du sel d'ammonium quaternaire dérivés de Méthionine méthyle ester dans KBr.

a-iii-Spectroscopie RMN

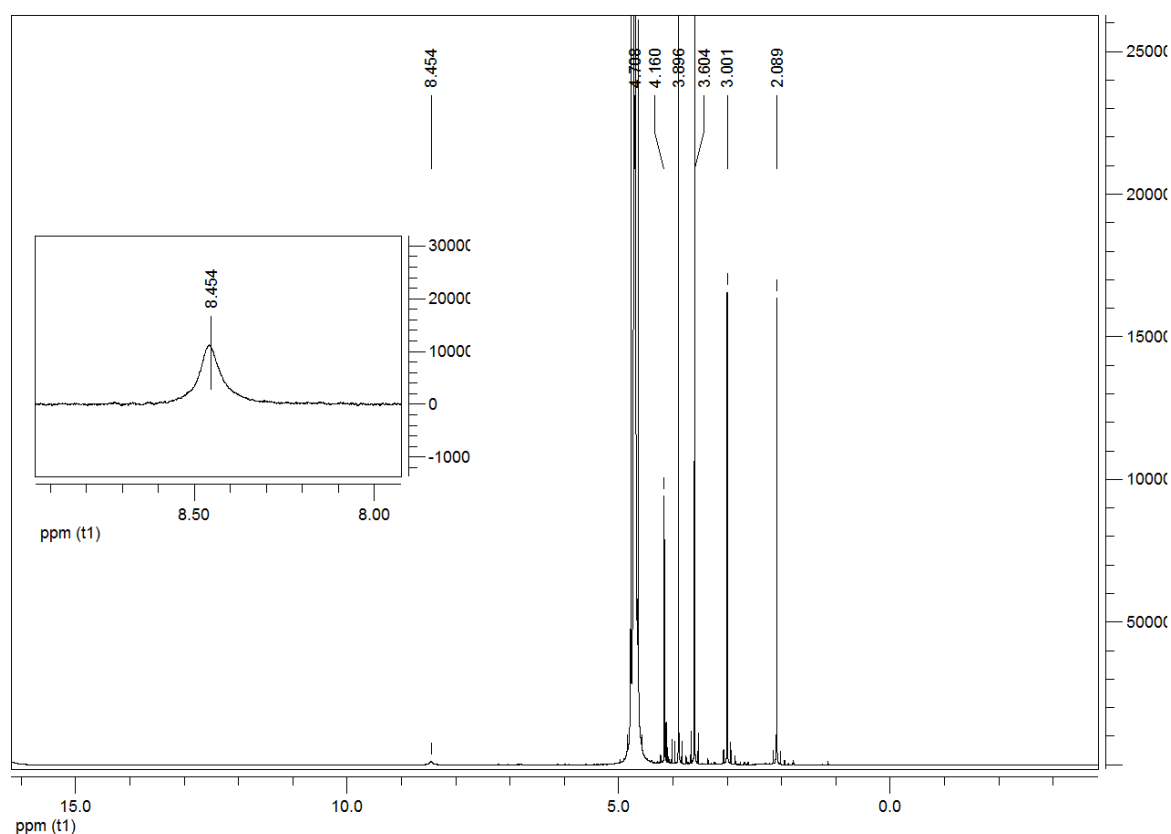
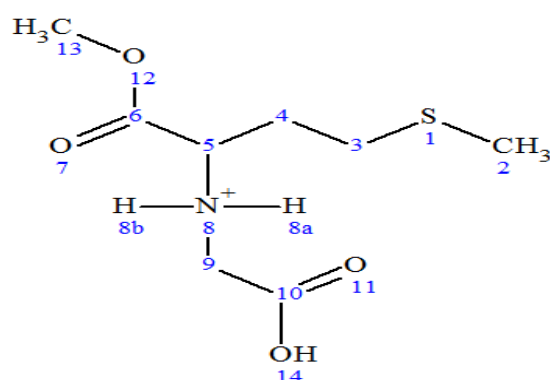


Figure B-3-7- Spectre RMN ^1H du sel d'ammonium quaternaire dérivés de Méthionine méthyle ester dans D_2O .



RMN ^1H (300MHz, D_2O), δ (ppm): 8.454 (1H, 8a, 8b); 4.708 (1H, C5); 4.160 (2H, C 9); 3.896 (3H, C13); 3.604 (2H, C3); 3.001 (2H, C4); 2.089 (3H, C2)

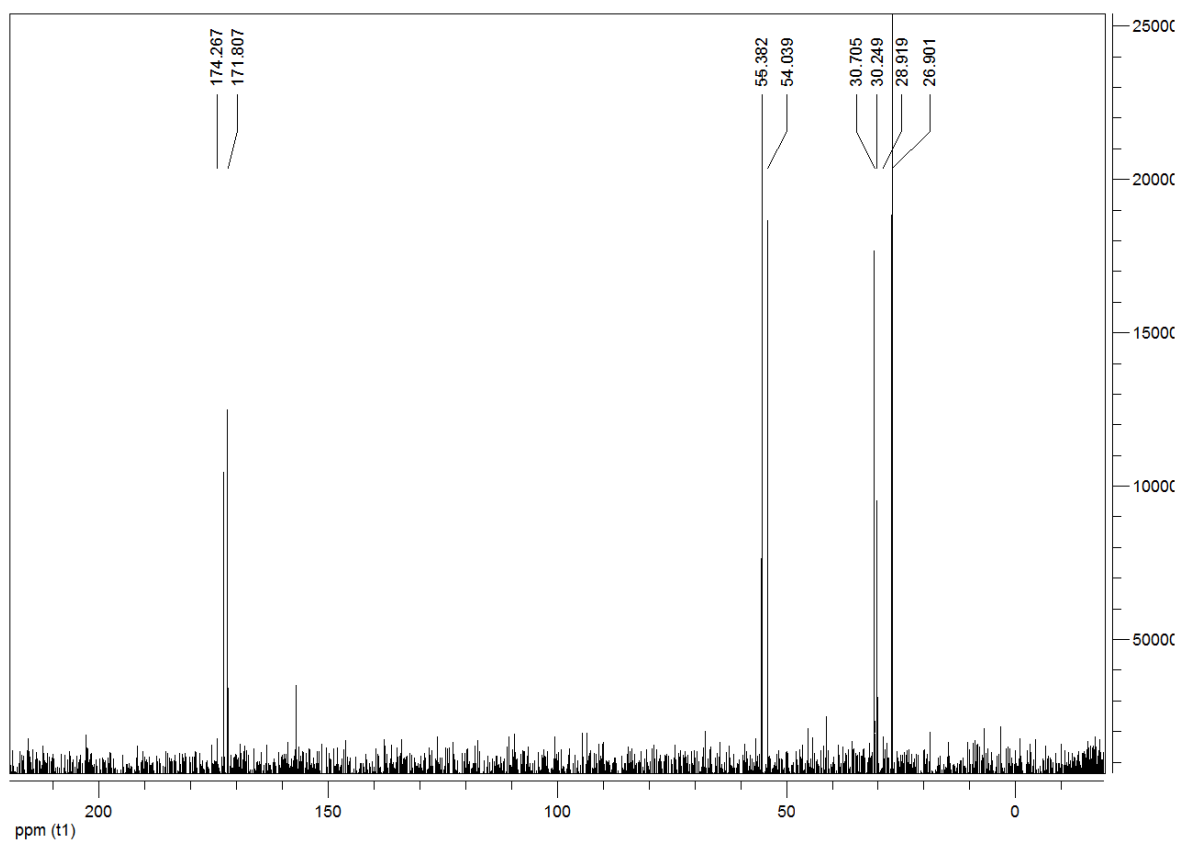


Figure B-3-8- Spectre RMN ^{13}C du sel d'ammonium quaternaire dérivés de Méthionine méthyle ester dans D_2O .

RMN ^{13}C (300MHz, D_2O), δ (ppm): 174.267 (C6), 171.807 (C10), 55.382(C5), 54.039 (C13); 30.705 (C9), 30.249 (C4), 28.919 (C3), 26.901 (C2),

B-3-3- Leucine ammonium bromide, N-(carboxyméthyl)- α -(méthyle ester):

A une solution de leucine méthyle ester (0.5g, 0.0034 mol) et l'acide bromoacétique (0.38g, 0.0027 mol), dissous dans l'acétone (20ml) et porté à reflux à une température de 50°C pendant 8 h l'avancement de la réaction et suivez par la CCM (chloroforme) $R_f=0.46$, après refroidissement et évaporation du solvant le produit est obtenu sous forme de cristaux de couleur marron, lavée par la suite avec du diéther.

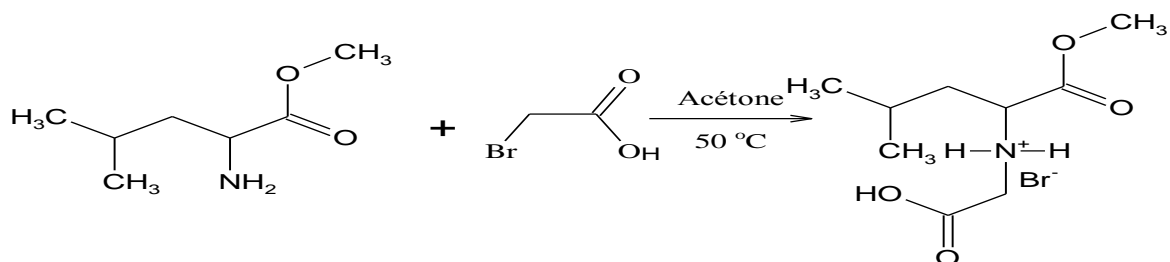


Schéma B-3-2-synthèse de sel d'ammonium quaternaire dérivés de Leucine méthyle ester.

Rendement = 68%

B-3-3-1- Caractérisation spectrale :

a-i-Spectroscopie électronique :

Le spectre d'absorption électronique du sel d'ammonium quaternaire dérivé de Leucine méthyle ester présente une seule bande de transition d'absorption à 208 nm $\pi \rightarrow \pi^*$

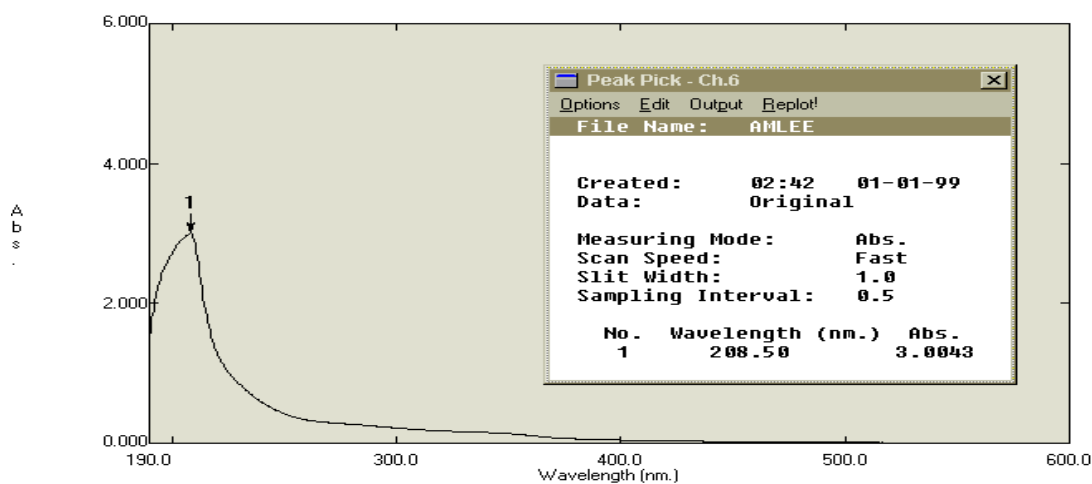


Figure B-3-9- spectre UV-Vis du sel d'ammonium quaternaire dérivés de Leucine méthyle ester dans H_2O .

a-ii-Spectroscopie infrarouge :

Le spectre infrarouge du sel d'ammonium quaternaire dérivés de Leucine méthyle ester présente une bande forte intense de vibration d'élongation située à 1742.37 cm^{-1} caractérisant le groupement C=O et une forte élongation situe 1002.8 cm^{-1} caractérisant le groupement C-O-C et une bande de vibration d'élongation du groupement N-H située à 3196.43 cm^{-1} et une bande d'élongation de faible intensité située à 1176.36 cm^{-1} caractéristique du groupement C-N. ainsi qu'une bande à 3445.21 cm^{-1} qui caractérise le groupement -OH.

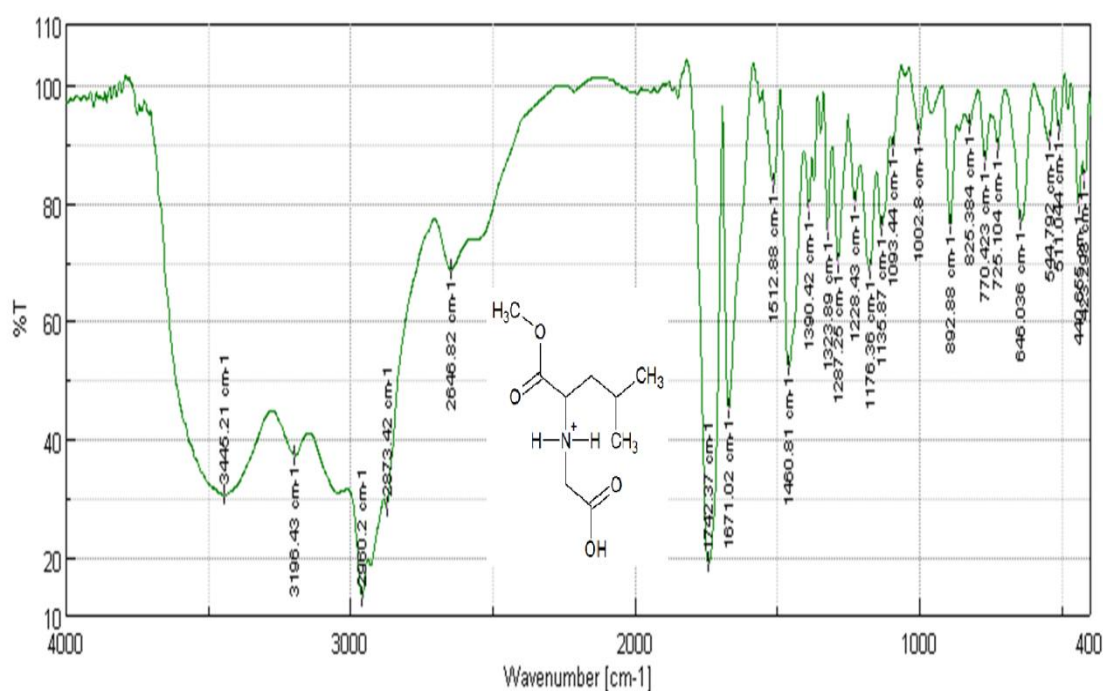


Figure B-3-10- spectre infrarouge du sel d'ammonium quaternaire dérivés de Leucine méthyle ester dans KBr.

a-iii-Spectroscopie RMN

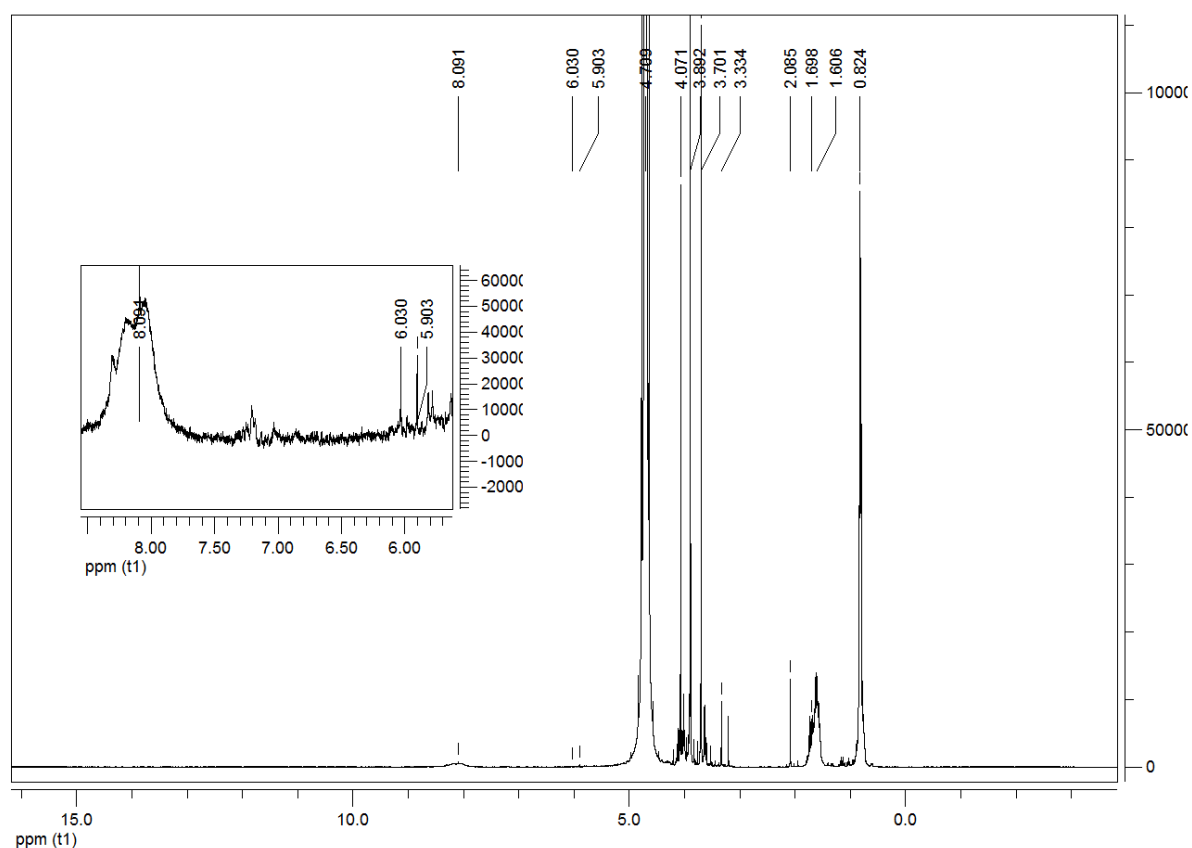
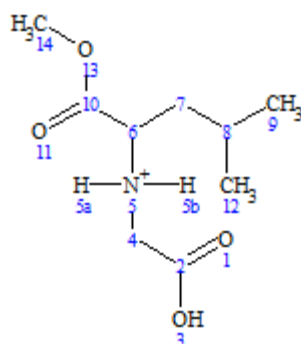


Figure B-3-11- Spectre RMN ^1H du sel d'ammonium quaternaire dérivés de Leucine méthyle ester dans D_2O .



RMN ^1H (300MHz, D_2O), δ (ppm): 8.091 (1H, 5a, 5b); 4.709 (1H, C6); 4.071 (3H, C14); 3.892 (2H, C4); 2.085 (2H, C7); 1.606 (1H, C8); 0.824 (3H, C12, C9)

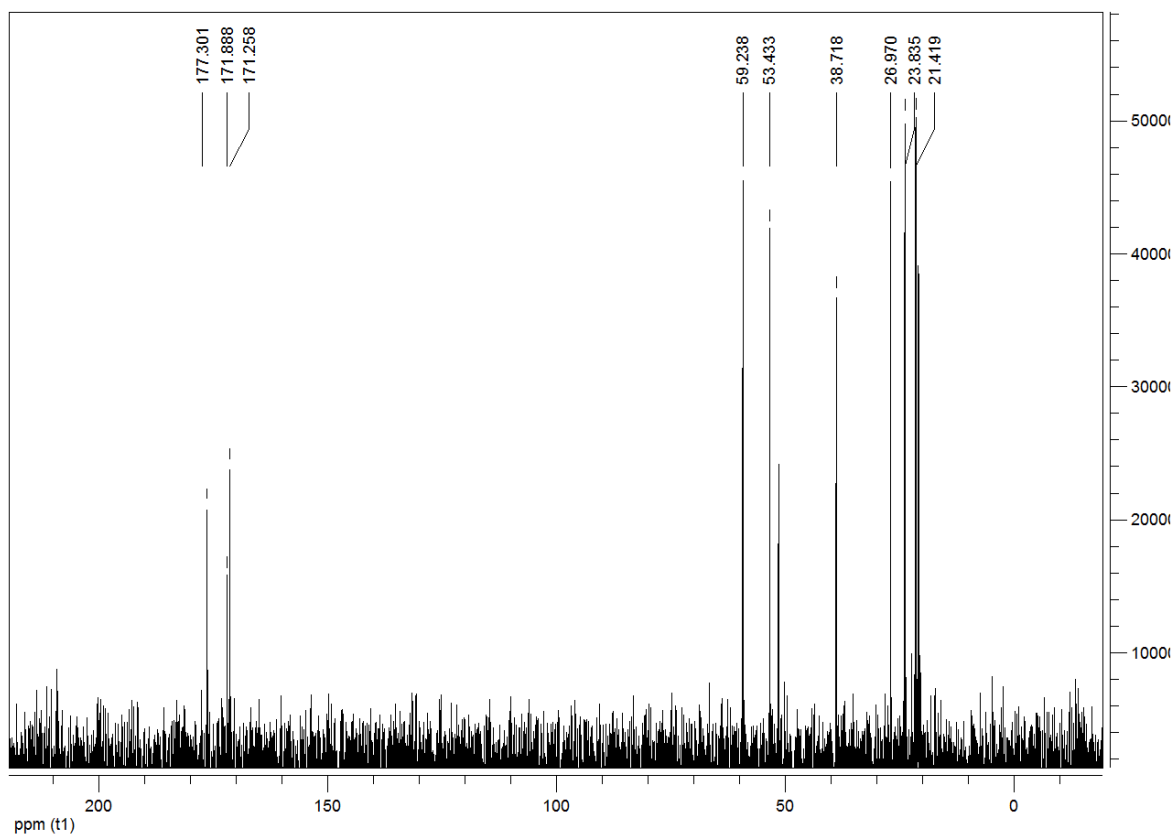
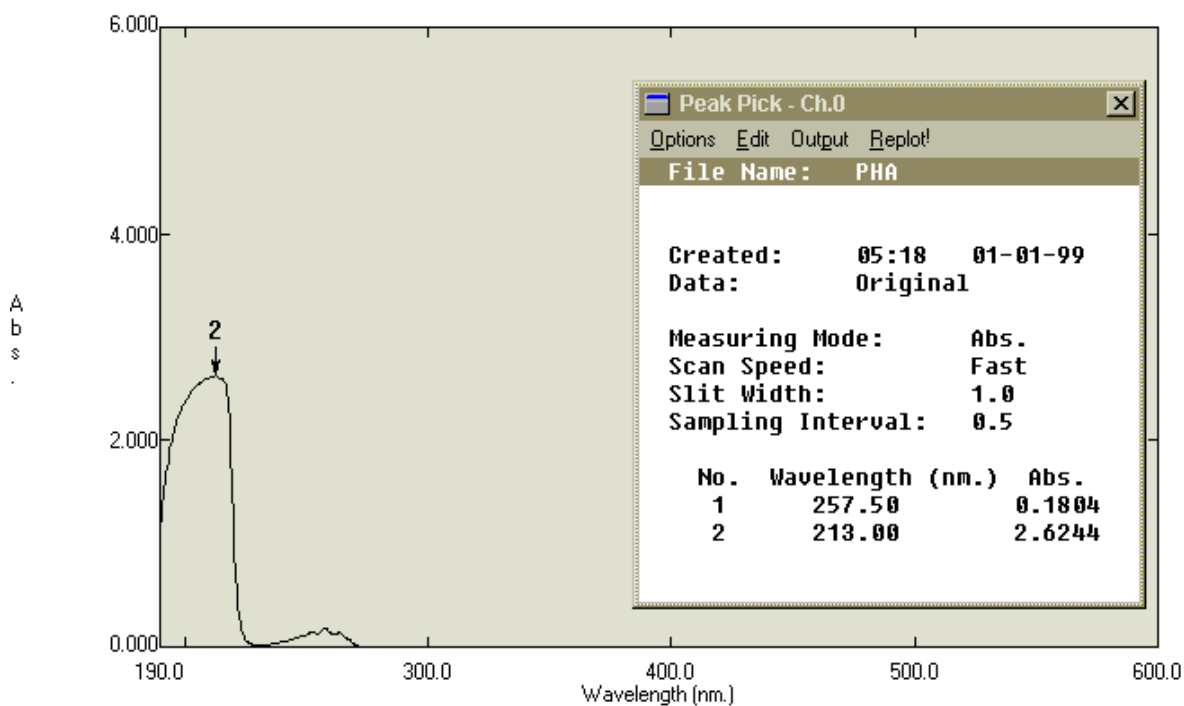


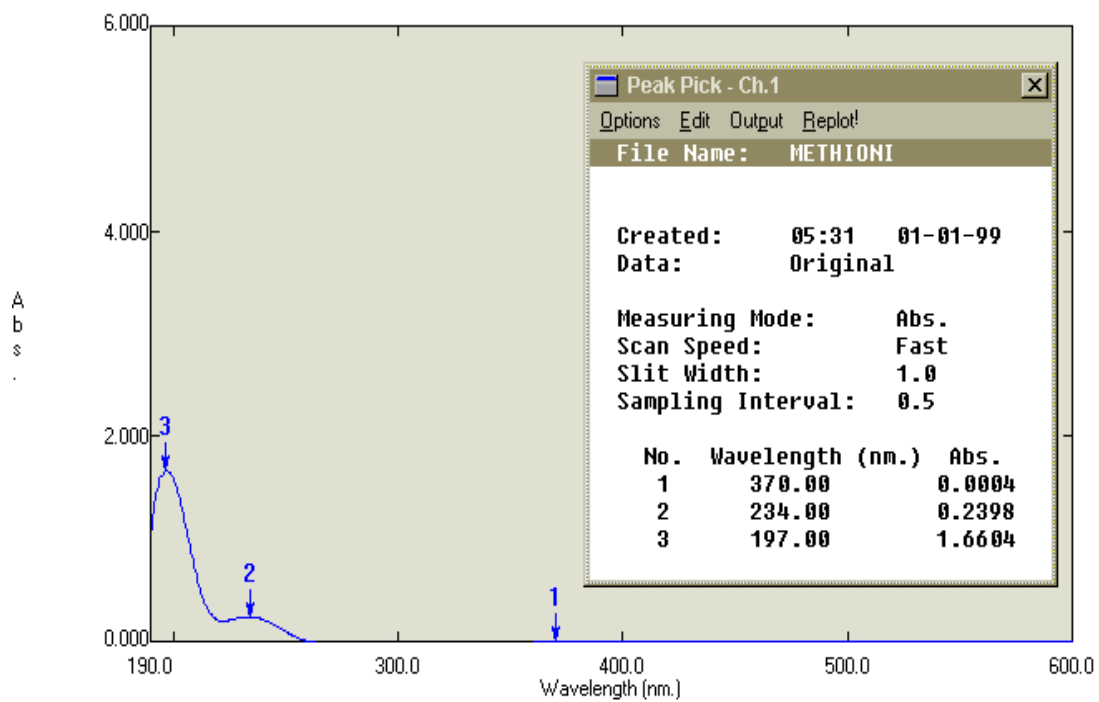
Figure B-3-12- Spectre RMN ^{13}C du sel d'ammonium quaternaire dérivés de Leucine méthyle ester dans D_2O .

RMN ^{13}C (300MHz, D_2O), δ (ppm): 177.301 (C10), 171.258 (C2), 59.238(C6), 53.433 (C14); 38.718 (C4), 26.970 (C7), 23.835 (C7), 21.419 (C8), 23.025 (C9, C12).

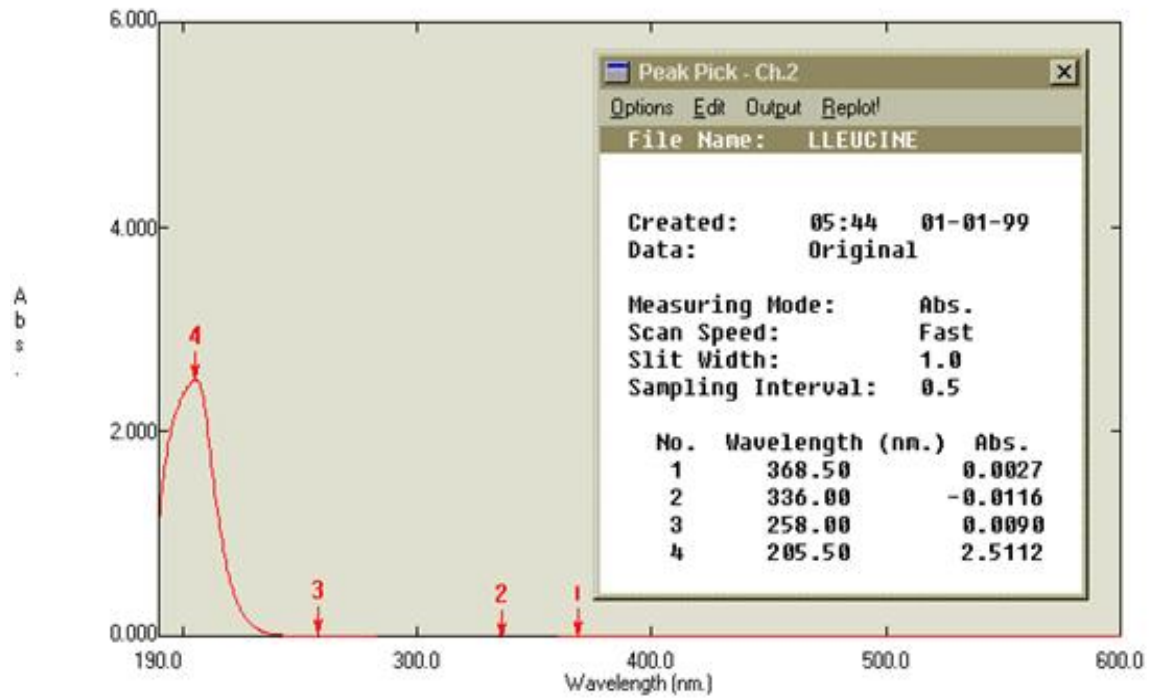
Annexe Uv - visible



Annexe-1- spectre UV-Visble de l'acide amine L- Phénylalanine dans H₂O.

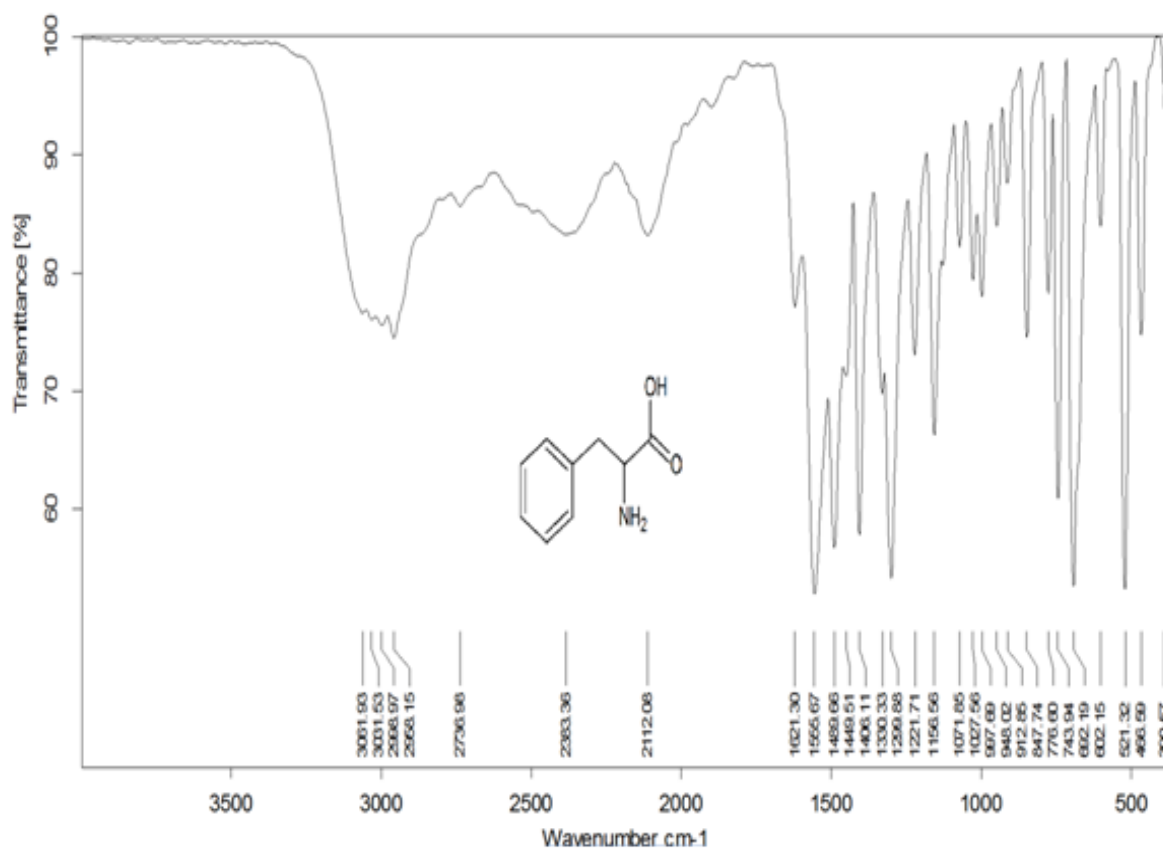


Annexe-2- spectre UV-Visble de l'acide amine L-Méthionine dans H₂O.

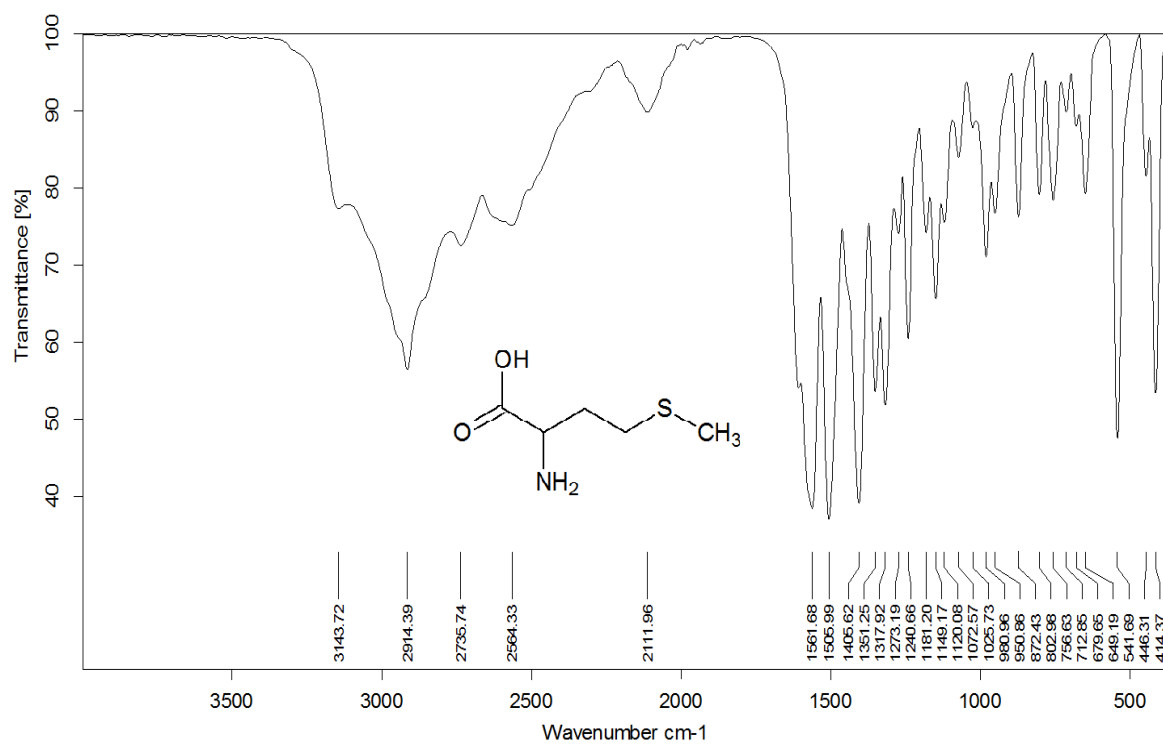


Annexe-3- spectre UV-Visble de l'acide amine L-Leucine dans H₂O.

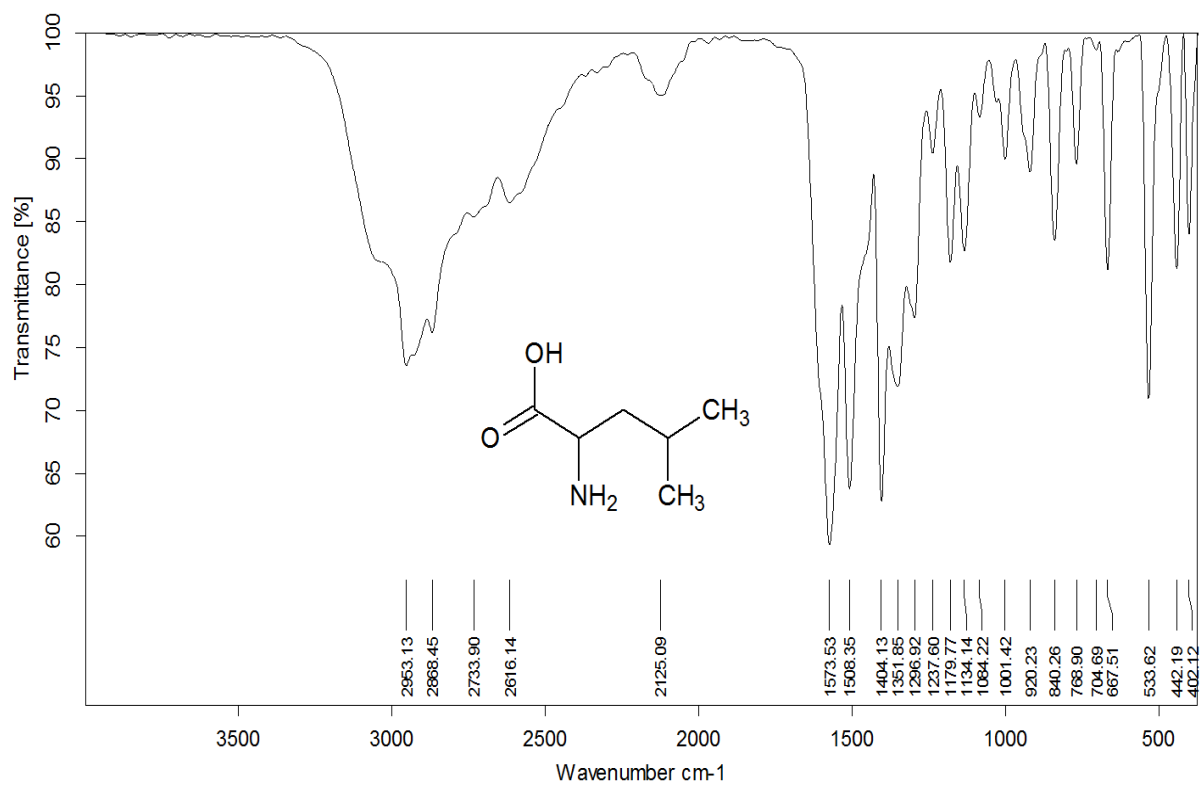
Annexe infrarouge



Annexe-4-spectre infrarouge de l'acide amine L- Phénylalanine dans KBr.



Annexe-5- spectre infrarouge de l'acide amine L-Méthionine dans KBr.



Annexe-6- spectre infrarouge de l'acide amine L-Leucine dans KBr.

Conclusions générales :

Les méthodes spectroscopiques constituent aujourd'hui un outil incontournable en chimie elles permettent de identifier la composition d'un mélange naturel, déterminer avec précision la structure d'une molécule par couplage des différentes spectroscopies.

Il est important d'étudier les sels d'ammoniums des acides amines, par ce qu'ils sont le sujet d'investigations dues à sont rôle dans la médecine, la biologie et chimie ainsi que la physique.

En conclusion, au cours de ce travail, nous avons tout d'abord synthétisé des esters d'acides aminés dérivés de L-Phénylalanine, méthionine et leucine, puis on à fait la quaternisation de la fonction amines de ces ester par l'action d'un halogénure d'alkyle afin d'obtenue les sels d'amine quaternaire.

Tous les produit synthétisés ont été isolées et caractérisés par les différentes méthodes physico-chimiques, telles que le point de fusion, la chromatographie sur couche mince, la spectroscopie UV-Vis et infrarouge IR et la résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton et du carbone.

En nouvelles perspectives nous avons étudié que trois acides amines parmi les vingt acides amines qui constituent les protéines, ainsi que faire évalué ses molécules sur le plant biologique et faire enrichir les analyses spectroscopiques par RMN, spectre de masse et analyse élémentaire pour préciser exactement les structures des composes synthétisés.

Bibliographie :

1. R. H. Garrett. ; Ch. M .Grisham, " *Biochimie* "De Boeck Supérieur, 3 avr. 2000.
2. S. Svanberg, *Atomic and Molecular Spectroscopy: Basic Aspects and Practical* Springer, **2004**.
3. KU. WI.THRICH, *Acta Crvstallographica Section D* . (**1995**). D51,249-270.
4. M.W. Huf.; R.M.G. Hamilton.; K.K. Carroll, *Atherosclerosis*, Volume 28, Issue 2, **October 1977**, Pages 187–195.
5. Th. E. Furia. ; *CRC Handbook of Food Additives*, Second Edition, Volume 2 CRC Press, **29 juil. 1980**.
6. A. Robinson.;Fredricka , *Write Like a Chemist: A Guide and Resource*, Oxford University Press, **1 oct. 2007**.
7. Treseder. SA.; Rose. S.; Summo .L.; *Jenner P. J Neural Transm.* **2003** Mar;110(3):229-38.
8. Harold. C. Neu.; and Thomas. D. Gootz, *Medical Microbiology*. 4th edition. Baron S, editor.Galveston (TX): University of Texas Medical Branch at Galveston; **1996**.
9. Cr. Bertollini.; E.Murana.; Lu. Mosca.; M. ; D'Erme.; Fe. Scala. ; A. Francioso. ; M. Catalano. ; Cr. Limatola.; P. Bregestovski.; S. Di Angelantonio.;and D. Ragozzino, *Front Mol Neurosci.* **2012**; 5: 100.
10. Th. Hermann, *Journal of Biotechnology* ,Volume 104, Issues 1–3, 4 **September 2003**, Pages 155–172.
11. Zhonghua. Ma. ; Th. J. Michailides. ;*Crop Protection* Volume 24, Issue 10, **October 2005**, Pages 853–863.
12. E. Fisicaro.; Ca.Compari.; E.Duce.; G. Donofrio.; B.óżycka-Roszak.; E. Woźniak, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects* Volume 1722, Issue 2, **11 March 2005**, Pages 224–233.
13. K. Esumi. ;M. Goino.; Y. Koide, *Journal of Colloid and Interface Science*,Volume 183, Issue 2, **10 November 1996**, Pages 539–545.
14. J. Pionteck, *Handbook of Antistatics* ,ChemTec Publishing, **2007**.
15. R. R. Egan, *Journal of the American Oil Chemists' Society*,**January 1978**, Volume 55, Issue 1, pp 118-121.

Bibliographie

16. El-Refaie K.; F. I. Abdel-Hay .; Abd El-Raheem.; R. El-Shanshoury .; and Mohamed .H. El-Newehy, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Volume 40, Issue 14, pages 2384–2393, **15 July 2002**.
17. J.T. Holah.; J.H. Taylor.; D.J. Dawson.; and K.E. Hall, *Journal of Applied Microbiology*, Volume 92, Issue Supplement s1, pages 111S–120S, **May 2002**.
18. D. P. Elder.; Ph. D .; P. J. Crowley , *Antimicrobial Preservatives Part Two: Choosing a Preservative*, **January 01, 2012**.
19. É. Biémont , "*Spectroscopie moléculaire: Structures moléculaires et analyse spectrale* ", De Boeck Supérieur, **18 mars 2008**.
20. Heinz-Helmut .P, *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*, Springer London, Limited, **19 janv. 2012**.
21. G. Burgot. ; Jean-Louis. B, *Méthodes instrumentales d'analyse chimique et applications: Méthodes chromatographiques, électrophorèses, méthodes spectrales et méthodes thermiques*, Lavoisier, **1 févr. 2011**.
22. J. Mendham, "*Analyse chimique quantitative de Vogel* ", De Boeck Supérieur, **19 déc. 2005**.
23. F. P. Miller.;A. F. Vandome.; J. McBrewster, *Beer-Lambert Law*, VDM Publishing, **2009**.
24. K. Wilson.; A. F. Lee, *Heterogeneous Catalysts for Clean Technology: Spectroscopy, Design, and Monitoring*, John Wiley & Sons, **17 sept. 2013**.
25. T. W. G. Solomons.; C. B. Fryhle.; R. G. Johnson, *Study guide and solutions manual to accompany Organic chemistry*, Volume 2, Wiley, **2000**.
26. R. J. Anderson, *Organic Spectroscopic Analysis*, Royal Society of Chemistry, **1 janv. 2004**.
27. B. Valeur, "*Invitation à la fluorescence moléculaire* ", De Boeck Supérieur, **6 sept. 2004**.
28. Dr. B. K. Sharma, *Spectroscopy*, Krishna Prakashan Media, **1981**.
29. D. B. Troy.; P. Beringer, *Remington: The Science and Practice of Pharmacy*, Lippincott Williams & Wilkins, **2006**.
30. O. G. Palanna, *Engineering Chemistry*, Tata McGraw-Hill Education, **2009**.
31. J. Moore.; C. Stanitski.; P. Jurs, *Chemistry: The Molecular Science*, Volume 2, Cengage Learning, **6 févr. 2007**.
32. L. D. S. Yadav, *Organic Spectroscopy*, Springer, **1 mars 2005**.

Bibliographie

33. M. B. Smith, *Organic Chemistry: An Acid—Base Approach*, CRC Press, **29 juin 2011**.
34. G. Gauglitz, T. Vo-Dinh, *Handbook of Spectroscopy*, John Wiley & Sons, **6 mars 2006**.
35. S. Degallaix, *Caractérisation expérimentale des matériaux: Propriétés physiques, thermiques et mécaniques*, PPUR presses polytechniques, **2007**.
36. B. H. Stuart.; D. J. Ando, *Biological Applications of Infrared Spectroscopy*, John Wiley & Sons, **4 août 1997**.
37. J. Workman.; Jr. L. Weyer, *Practical Guide to Interpretive Near-Infrared Spectroscopy*, CRC Press, **26 oct. 2007**.
38. P. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation*, Elsevier, **13 juil. 2011**.
39. B. Schrader, *Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications*, John Wiley & Sons, **26 sept. 2008**.
40. D. N. Sathyanarayana, *Vibrational Spectroscopy: Theory And Applications*, New Age International, **1 janv. 2007**.
41. P. R. Griffiths.; J .A. De Haseth , *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, John Wiley & Sons, **16 mars 2007**.
42. S. Welzel, *New Enhanced Sensitivity Infrared Laser Spectroscopy Techniques Applied to Reactive Plasmas and Trace Gas Detection*, Logos Verlag Berlin GmbH, **2009**.
43. B. C. Smith, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Second Edition, CRC Press, **13 avr. 2011**.
44. B. C. Smith, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, CRC Press, **20 déc. 1995**.
45. Wensong .H, *Electronics and Signal Processing: Selected Papers from the 2011 International Conference on Electric and Electronics (EEIC 2011) in Nanchang, China on June 20-22, 2011, Volume 1*, Springer, **21 juin 2011**.
46. R. M. Silverstein.; G. C. Bassler. ; T. C. Morrill, "Identification spectrométrique de composés organiques ", De Boeck Supérieur, **1998**.
47. G. A. Webb, *Nuclear Magnetic Resonance*, Royal Society of Chemistry, **2009**.
48. Ma. F .Reiser.; W. Semmler. ; H. Hricak, *Magnetic Resonance Tomography*, Springer, **5 déc. 2007**.

Bibliographie

49. M. Bruch, *NMR Spectroscopy Techniques*, Second Edition, CRC Press, **5 mars 1996**.
50. I. Wawer.; B. Diehl, *NMR Spectroscopy in Pharmaceutical Analysis*, Elsevier, **11 août 2011**.
51. J. W. Robinson, E. M. Sk. Frame, G. M. Frame II, *Undergraduate Instrumental Analysis*, Sixth Edition, CRC Press, **2 déc. 2004**.
52. J.Cazes, *Analytical Instrumentation Handbook*, Third Edition, CRC Press, **30 nov. 2004**.
53. H. Günther, *NMR Spectroscopy: Basic Principles*, Concepts and Applications in Chemistry, Wiley, **22 nov. 2013**.
54. R. S. of Chemistry (Great Britain), *Nuclear Magnetic Resonance*, Royal Society of Chemistry, **1 janv. 2003**.
55. D.W. Boykin, *17 0 NMR Spectroscopy in Organic Chemistry*, CRC Press, **20 nov. 1990**.
56. J. Mendham, "*Analyse chimique quantitative de Vogel* ", De Boeck Supérieur, **19 déc. 2005**.
57. I. Grosu. ; M. Darabantu. ; S. Mager. ; I. Grosu. ; S. Mager. ; M. Darabantu, *Résonance magnétique nucléaire appliquée à l'analyse structurale de composés organiques*, Publication Univ Rouen Havre
58. P.Majumdar.; E. Lee.; N.Patel.; K. Ward.; Sh. J. Stafslie.; J. Daniels.;B. J. Chisholm.; Ph. Boudjouk.;M. E. Callow.; J. A. Callow & Stephanie E.M. Thompson *Biofouling: The Journal of Bioadhesion and Biofilm Research* Volume 24, Issue 3, **2008** pages 185-200.
59. Sakai T, *Anal Sci*. **2001** Dec;17(12):1379-82.
60. Song D.; Yang .JS.; Oh. C.; Cui .S.; Kim. BK.; Won. M.; Lee. JI.; Kim .HM.;Han .G, *Eur J Med Chem*. **2013** Nov;69:670-7.
61. Baron. S .;Sabados. J.; McKerlie. ML, *Copenhagen DH. J Biol Regul Homeost Agents*. **1989** Apr-Jun;3(2):67-70.
62. P. Lewandowski.; R. Kukawka.; H. Pospieszny.; and M. Smiglak, *New J. Chem.*, 2014,38, 1372-1375.
63. E Obłąk.; A. Piecuch. ;A. Krasowska. ;J. Łuczyński,*Microbiological Research* Volume 168, Issue 10, **14 December 2013**, Pages 630–638.
64. Ohta Y;Kondo. Y.; Kawada. K.; Teranaka. T.; Yoshino. N, *J Oleo Sci*. **2008**;57(8):445-52.

Bibliographie

65. Tadeusz. M.; L.Jerzy.; Piatkowski .;and S. Witek, *Pesticide Science Volume 43, Issue 2*, pages 169–171, **February 1995**.
66. Y. Jin. ; Sh.J. Li.; T. Liang. ; Zh. J.Chen, **2011**, *Materials Science Forum*, 685, 291.
67. Ta. Ooi .; Yu. Uematsu .; and K. Maruoka ,*J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128 (8), pp 2548–2549.
68. L. M. Games .; J. E. King.;Ro. J. Larson, *Environ. Sci. Technol.*, **1982**, 16 (8), pp 483–488.
69. P. Zhu.; and G. Sun, *Journal of Applied Polymer Science* Volume 93, Issue 3, pages 1037–1041, 5 **August 2004**.
70. E. N. Makarewicz.; A. V. Shiichuk.; I. D. Syrotyns'ka, *Russian Journal of Applied Chemistry* **May 2011**, Volume 84, Issue 5, pp 888-891 .
71. R. Schueller.; P. Romanowski; *Conditioning Agents for Hair and Skin*, CRC Press. **2 févr 1999**.
72. D. P. Evans. *J. Chem; Soc.* **1954**, 1316-1318.
73. W. A. Jacobs. ; M. Heidelberger. ; P. Natl. ; Acad. Sci. U. S. A.**1915**, 1, 226.
74. S. Sowmiah. ; V. Srinivasadesikan. ; Ming-Chung. Tseng. ; Yen-Ho Chu; *Molecules*. **2009**, 14, 3780-3813.
75. R. Liu; *Water-Insoluble Drug Formulation*, CRC Press **.30 sept. 2000**.
76. R. Alan Jones; *Quaternary Ammonium Salts: Their Use in Phase-Transfer Catalysis*, Academic Press; **14 nov. 2000**.
77. R. Milton. ; Silverstein.G. ;C.Bassler. ;Terence C. Morrill , "*Identification spectrométrique de composés organiques*", Boeck Supérieur, **1998**.
78. W.W euffen ; *Antibakterielle, antifungielle und antivirale Antiseptik - ausgewählte Wirkstoffe: mit 171 Tab, Partie 3* , Urban & Fischer bei Elsev, **1987**.
79. H. L. Davis; *Mechanism and Evaluation of Antiseptics*. Volume 53, The Academy, **1951**.
80. Joel A. ; DeLisa. ;Bruce M. ; Gans. ;N. E. Walsh; *Physical Medicine and Rehabilitation: Principles and Practice*, Volume 1, Lippincott Williams & Wilkins, **2005**.
81. G. L. Patrick ; "*Chimie pharmaceutique*", Boeck Supérieur, **2003**.
82. G. Pons. ;J. D. Blic. ;A. Clement ; *Les médicaments de l'asthme chez l'enfant*, Springer, 1 janv. **2000**.

Bibliographie

83. É. Chartier , "*Urologie*": 4ème édition, Boeck Secundair, **2002**.
84. A. Serrie. ; C. Thurel ; *La douleur en pratique quotidienne: diagnostic et traitements*, Wolters Kluwer France, **2002**.
85. O. Lortholary. ; C. Duvivier, *Processus inflammatoires et infectieux* , Elsevier Health Sciences, **2 sept. 2013**.
86. IAN T. ; PAULSEN,1,2 MELISSA. H. ; BROWN,1 AND RONALD. A. ; SKURRAY ; *MICROBIOLOGICAL REVIEWS*, **Dec. 1996**, p. 575–608.
87. C. Cordonnier. ; R. Herbrecht, *Infections en hématologie*, John Libbey Eurotext, **2000**.
88. Didier. J. ; Et Micha .J. ;-Cl., *Pratiques interculturelles en médecine et santé humaines*, Presses universitaires de Namur, **1995**.
89. M. Calas. ; M. L. Ancelin . ; G. Cordina . ; Ph. Portefaix . ; G. Piquet . ; V. Vidal-Sailhan . ; and H.Vial . ; *J. Med, Chem*, **2000**, 43 (3), pp 505–516.
90. D .M. Gakunju.; E .K .Mberu.; S. F. Dossaji.; A. I .Gray.; R. D. Waigh.; P. G. Waterman and W. M. Watkins , *Antimicrob. Agents Chemother. December 1995 vol. 39 no. 12 2606-2609*.
91. D. Tennstedt , *Revue Française d'Allergologie et d'Immunologie Clinique*, Volume 48, Issue 3, **April 2008**, Pages 246–248.
92. Shao. J¹. ; Zhang. F.; Bai. Z.; Wang. C.;;Yuan. Y.; Wang. W.; *Eur. J. Med, Chem. 2012 Oct*;56:308-19.
93. J. S. Yang.; D. Song.; W. J. Ko.; B. Kim.; Bo-K. Kim.; Song-Kyu. Park.; M. Won.; K. Lee.; Ky. Lee.; H. M. Kim, *European journal of medicinal chemistry*, **2012.12.063**.
94. Ng. CK¹. ; Obando. D.; Widmer .F.; Wright. L.C.; Sorrell .T.C.;Jolliffe. K.A. *J Med, Chem. 2006 Jan 26*;49(2):811-6.
95. M. SINGHa.;A. GARGa.; A. SIDHUa.; and V. KUMAR. *J, Chem. Sci. Vol. 125, No. 3, May 2013*, pp. 567–573.
96. Commoys-Chevalier. M.J. ; Robert-Galliot. B. ; Chany .C. *J. Gen. Virol. 1978 Dec*;41(3):541-7.
97. J. Donnerer, *The Chemical Languages of the Nervous System*, Karger Medical and Scientific Publishers, **1 janv. 2006**.
98. Ashutosh Kar, *Medicinal Chemistry, New Age International*, **1 janv. 2005**.
99. I.Harley.; Ph. Hore, *Anaesthesia: An Introduction: 5th Edition, IP Communications*, **1 sept. 2012**

Bibliographie

100. D.R. Karsa.; M.R. Porter , *Biodegradability of Surfactants*, Springer, **1995**.
101. J. Liu, *Synthesis, Characterization and Applications of High Potency Antimicrobial Colorants*, ProQuest, **2008**.
102. G. A. Burdock, *Encyclopedia of Food and Color Additives*, Volume 3, CRC Press, **1997**.
103. Miguel de la Guardia,S. Garrigues, *Handbook of Green Analytical Chemistry* , John Wiley & Sons, **23 avr. 2012**.
104. K.Bowman-James.; An. Bianchi.; En. García-Espana, *Anion Coordination Chemistry*, John Wiley & Sons, **27 mars 2012**.
105. T.K. Ghosh.; Bh. R. Jasti, *Theory and Practice of Contemporary Pharmaceutics*, CRC Press, **12 déc. 2010**.
106. U. Zoller, *Handbook of Detergents, Part E: Applications*, CRC Press, **29 oct. 2008**.
107. Zh. Zheng.; Tinghua. Wu.; and Xi. Zhou , *Chem. Commun.*, **2006**, 1864-1865.
108. Zh. Zheng.; Tinghua .Wu.; and Xi. Zhou, *Chem. Commun*, Issue 17 **2006**, 1864-1865.
109. Y. Jiang.; T. Geng, *Qiuxiao Li Journal of Surfactants and Detergents* **January 2012**, Volume 15, Issue 1, pp 67-71.
110. L. Provencher , *Brevet USPR déposé*, Q4/**2010**.
111. Erdmann. R.; & Jones . M, (**1987**) *The Amino Revolution*, First Fireside Edition, p2.
112. F.Sizer.; E.Whitney, *Nutrition Concepts and Controversies*, MyPyramid Update, Cengage Learning, **5 janv. 2006**.
113. M. Barasi.; H. Nutrition,2Ed: *A Health Perspective*, CRC Press, **29 août 2003**.
114. Shang-Tian .Y, *Bioprocessing for Value-Added Products from Renewable Resources: New Technologies and Applications*, Elsevier, **11 août 2011**.
115. B. Pearson, *Speciality Chemicals: Innovations in Industrial Synthesis and Applications*, Springer, **31 déc. 1991**.
116. ScholarlyBrief, *Protease Inhibitors—Advances in Research and Application*, ScholarlyEditions, **26 déc. 2012**.
117. S.L. Dax, *Antibacterial Chemotherapeutic Agents*, Springer, **1 janv. 1997**.

Bibliographie

118. M. Sandberg.; S. P. Butcher.; and H. Hagberg, *Journal of Neurochemistry* Volume 47, Issue 1, pages 178–184, **July 1986.**
119. N.Tatsumi.; M. Inui, *Corynebacterium glutamicum: Biology and Biotechnology*, Springer, **13 août 2012.**
120. J. S. Davies, *Amino Acids, Peptides and Proteins*, Royal Society of Chemistry, **1 janv. 2006.**
121. M. Vaubourdolle, *Biochimie, Hématologie*, Wolters Kluwer France, **2007.**
122. H. Lodish. ; J. E. Darnell, "Biologie moléculaire de la cellule", De Boeck Supérieur, **1997.**
123. J. A. Marinsky.;Y. Marcus, *on Exchange and Solvent Extraction: A Series of Advances*, CRC Press, **9 mars 1995.**
124. N. V. Bhagavan, *Medical Biochemistry*, Academic Press, **2002.**
125. Al. Peet, *Marks' Basic Medical Biochemistry*, Lippincott Williams & Wilkins, **1 févr. 2012.**
126. Raju, *Jaypee's Review of Med. Biochemistry*, Jaypee Brothers Publishers, **2005.**
127. Ashton acton, *Neutral Amino Acids—Advances in Research and Application: 2013 Edition*, ScholarlyEditions, **21 juin 2013.**
128. M. Perutz, *Structures des protéines: pathologie et approches thérapeutiques*, John Libbey Eurotext, **1996 .**
129. Gr. A. Petsko. ; D.Ringe, "Structure et fonction des protéines", De Boeck Supérieur, **14 nov. 2008.**
130. Cl. Audigié. ; Fr. Zonszain, *Biochimie structurale*, Wolters Kluwer France, **1991 .**
131. G. Karp, " *Biologie cellulaire et moléculaire: Concepts and experiments*" , De Boeck Supérieur, **15 mars 2010.**
132. Ch. Moussard, "*Biochimie structurale et métabolique*", De Boeck Supérieur, **2 oct. 2006.**
133. R. Badoud. ; Jü. Löliger. ; Al. Eturnaud, *Science et technologie des aliments: Principes de chimie des constituants et de technologie des procédés* ,PPUR Presses polytechniques, **2010 .**
134. D.Whitford, *Proteins: Structure and Function*, John Wiley & Sons, **25 avr. 2013.**

Bibliographie

135. J. Armstrong, *General, Organic, and Biochemistry: An Applied Approach*, Cengage Learning, **1 janv. 2011**.
136. J-P. Mercier. ; P. Godard, *Chimie organique: une initiation*, PPUR presses polytechniques, **1 janv. 2001**.
137. W. J. Rea, *Chemical Sensitivity*, Volume 1, CRC Press, **23 sept. 1992**.
138. M. Guilloton. ; B. Quintard. ; P-Fr. Gallet, *mini manuel de biochimie* , Dunod, Paris, **2013**.
139. A. Kessel.; N. Ben-Tal, *Introduction to Proteins: Structure, Function, and Motion*, CRC Press, **9 oct. 2012**.
140. N. V. Bhagavan, *Medical Biochemistry*, Jones & Bartlett Learning, **1992**.
141. Debajyoti Das, *Biochemistry*, Academic Publishers, **1978**.
142. J. Shipman.; J. Wilson.; A Todd, *Introduction to Physical Science*, Revised Edition, Cengage Learning, **14 août 2009** .
143. Al.Randoux, "*Biochimie dynamique*", de Boeck Supérieur, **1 janv. 1997**.
144. Guoyao .Wu, *Amino Acids: Biochemistry and Nutrition*, CRC Press, **22 avr. 2013**.
145. A. Arora, *Aliphatic Organic Chemistry*, Discovery Publishing House, **1 janv. 2006**.
146. R. L. Lundblad, *Biochemistry and Molecular Biology Compendium*, CRC Press, **12 déc. 2010**.
147. V. Françoise, *L'indispensable en biochimie*, Editions Bréal **2005**.
148. R.L. Lundblad, *Approaches to the Conformational Analysis of Biopharmaceuticals*, CRC Press, **16 déc. 2009**.
149. J. cavanagh, *Protein NMR Spectroscopy: Principles and Practice*, Academic Press, **1996**.
150. P.R. Cheeke.; E. S. Dierenfeld, *Comparative Animal Nutrition and Metabolism*, CABI, **2010**.
151. J.F. Balch, *The Super Anti-Oxidants: Why They Will Change the Face of Healthcare in the 21st Century*, M. Evans, **24 août 1999**.
152. J. B. Ubbink.;W.J.H .Vermaak.; A. v. D. Merwe.; P. J. Becker, *Clinica Chimica Acta* Volume 207, Issues 1–2, 30 **April 1992**, Pages 119–128.
153. T. Ide.; H. Shimano.; T Yoshikawa, *Molecular Endocrinology*, Volume 17 Issue 7 - **July 1, 2003**.

Bibliographie

154. N. Subramanian.; P. Mitznegg.; W. Sprügel.; W. Domschke.; S. Domschke.; E. Wunsch.; L. Demling , *Naunyn-Schmiedeberg's Archives of Pharmacology* **September 1977**, Volume 299, Issue 2, pp 163-165.
155. A. Barel. ; M. Calomme. ; A. Timchenko. ; K. De. Paepe.; N. Demeester.; V. Rogiers.; P. Clarys.; D. Va. Berghe, *Archives of Dermatological Research* **October 2005**, Volume 297, Issue 4, pp 147-153.
156. B. Boman, *Australian and New Zealand Journal of Psychiatry*, **1988**, Vol. 22, No. 1 : Pages 83-97.
157. M. Lehto.; T. J. Sims.; A. J. Bailey, *Research in Experimental Medicine* , **March 1985**, Volume 185, Issue 2, pp 95-106.
158. R. M. MACLEOD.; H. Fontham.; and Ronald C. Pace, *Endocrinology*, Volume 85 Issue 5 - November 1, **1969**.
159. Ri. S Dillon, *Diabetes October 1965* vol. 14 no. 10 672-674.

Résumé:

Dans cette mémoire on' à fait la caractérisation spectroscopique des nouvelles molécules de sel ammonium quaternaire par trois méthodes analyses spectroscopique qui sont « UV-visible, infrarouge et RMN » nous avons tout d'abord pris trois acides aminés « L-Phénylalanine, L-méthionine et L-leucine » on' a fait l'estérification de ces acides aminés puis ont fait la quaternisation de ces ester par l'acides bromoacétique afin d'obtenir les sels d'ammonium quaternaire qui sont ensuite tous caractérisés par les méthodes analyses physico-chimique .

Mots clés : acide aminés, analyses spectroscopique, sels d'ammoniums quaternaires.

Abstract :

In this memory is' quite the spectroscopic characterization of new molecules of quaternary ammonium salt by three spectroscopic analysis methods that are "UV-visible, infrared and NMR" we firstly took three amino acid "L-Phenylalanine, L- methionine and L-leucine "it has been the esterification of these amino acids were then quaternizing the ester with bromoacetic acid to obtain the quaternary ammonium salts, which are then characterized by methods all physico chemical analysis.

Keywords: amino acid, spectroscopic analysis, quaternary ammonium salts.