



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
Université Abbès Laghrou -khenchela  
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
Département sciences de la matière



## *Mémoire de fin d'études*

Pour l'obtention du diplôme de Master Académique.

*Spécialité; chimie*

*Option: chimie analytique et  
environnement.*

# *Isolation de l'anéthol à partir de la plante d'anis et étude de leur polymérisation cationique*

Réalisé par :Belaidi Redha ,  
Sari Fouad

Soutenu devant le jury composé de :

Présidente	LAAMRAOUI HANENE	MCB	Université Abbès Laghroukhenchela
Examineur	BOURAGUEL AMINA	MCB	Université Abbès Laghrou -khenchela
Encadreur	HAMADI FOUZIA	MAA	Université Abbès Laghrou -khenchela

Année Universitaire:2020/2021

# *Remerciements*

*Nous remercions tout d'abord et en premier lieu 'Dieu' le tout puissant.*

*Nos remerciement s'adresse tout particulièrement à noter encadreur madame : HAMADI FOUZIA de nous avoirs prêté main forte, et à qui nous tenons vraiment à exprimer nos sincère gratitude sa disponibilité à noter égard, pour ces conseils, pour ces orientations, pour son aide dans la rédaction du mémoire et l'interprétation des résultats, nous le remercions profondément pour l'honneur qui nous fait de nous confier se travail , qu'il trouve ici le témoignage de nos profonde gratitude.*

*Comme nous remercions du fond de nos cœurs tous nos professeurs*

*Sans oublier le président ainsi que tous les membres de jury .*

*Nous Remerciements s'adressent également à tous le personnel de laboratoire de chimie.*

*Nous remerciements également tous ceux qui ont participé, de proche ou loin à la réalisation de ce travail.*

# Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail à :*

*À ma mère qui à été pour moi la flamme qui ma éclairée mon chemin , c'est elle qui a criée au fonde de moi tout les principes idéaux qui m'ont fait à cette étape décisive , bien sue avec sa affection illimité.*

*À Mon cher père : la cause des mes succès en signe de reconnaissance pour amour et son affection dont il ma jamais cassé de donner....*

*À ma femme : Mehalaine Saloua*

*À mes enfant : Ahmed Chaoiki, Remass, Djad, Afnane*

*À Mes chers frères : Abd elhak , Abd elghani ,H'sen, Houcin et Brahime .*

*À Mes très chère sœurs : Nabila, Samia, Oum Kaltoum.*

*À Tout la famille Belaidi surtout : Larbi, Maâmar , Djamel et Aziz .*

*À Tout mes amis , mes cousines et mes cousins.*

*Et sous oublier ma promotion de (2<sup>eme</sup> master chimie analytique 2020-2021 )*

*Redha. B*

# *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail à :*

*À mes valeureux parents, qui m'ont été une source*

*D'inspiration et de volonté.*

*À Ma mère et mon père, Je les dis merci*

*Pour vôtres éducation, sacrifice, et assistance et pour ce  
Que tu m'as fait et qui m'a permis d'avoir cette réussite et*

*Ce bonheur.*

*À ma femme et mes enfants*

*abd alouadoud-\*islam \*ilaf*

*Je dis merci à samah et sendes*

*Je dis merci à tous mes frères mes amis*

*Sari Fouad*

## SOMMAIRE

---

<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Introduction Générale.....</b>	<b>01</b>
<b>Rappel botanique .....</b>	<b>02</b>
<b>Chapitre I : Les huiles essentielles.....</b>	<b>06</b>
<b>I -1 Introduction .....</b>	<b>06</b>
<b>I-2 Etat naturel et rôle dans la plante.....</b>	<b>06</b>
<b>I-2-1 Localisation dans le végétal.....</b>	<b>06</b>
<b>I-2-2 Teneur .....</b>	<b>07</b>
<b>I-2-3 Rôle physiologique .....</b>	<b>07</b>
<b>I-3 Composition chimique des huiles essentielles .....</b>	<b>07</b>
<b>I-4 Les composés aromatiques .....</b>	<b>08</b>
<b>I-5 Propriétés physiques .....</b>	<b>11</b>
<b>I-6 Méthodes d'extraction des HE .....</b>	<b>13</b>
<b>I-7 Toxicité .....</b>	<b>13</b>
<b>I-8 Emplois .....</b>	<b>14</b>
<b>II-1- Introduction .....</b>	<b>15</b>
<b>II-2- Historique.....</b>	<b>15</b>
<b>Chapitre II : polymère .....</b>	<b>17</b>
<b>II-3- Définition des polymères .....</b>	<b>17</b>
<b>II.4 classification des polymères .....</b>	<b>18</b>
<b>II-5- Classification des réactions de synthèse .....</b>	<b>18</b>
<b>II-5-1- La polymérisation en chaîne .....</b>	<b>19</b>

## SOMMAIRE

---

<b>II-5-1-1 Polymérisation radicalaire.....</b>	<b>19</b>
<b>II-5-1-2 Polymérisation ionique .....</b>	<b>20</b>
<b>II-5-1-2-1 Polymérisation anionique .....</b>	<b>21</b>
<b>II-5-1-2-2 Polymérisation cationique .....</b>	<b>21</b>
<b>II-5-2- La polymérisation par étape (Polycondensation) .....</b>	<b>23</b>
<b>II-5-2- 1 La réaction de substitution nucléophile sur les carbonyles .....</b>	<b>23</b>
<b>II-5-2- 2 La réaction d'addition sur les carbonyles .....</b>	<b>24</b>
<b>II-5-2- 3 La réaction d'addition sur les doubles liaisons .....</b>	<b>25</b>
<b>II-5-2- 4 La réaction par ouverture du cycle.....</b>	<b>25</b>
<b>II-6- Définition de la copolymérisation.....</b>	<b>26</b>
<b>II-6-1 Modes de Copolymères .....</b>	<b>26</b>
<b>II-6-1 -1 Copolymères statistiques .....</b>	<b>26</b>
<b>II-6-1 -2 Copolymères alternés .....</b>	<b>27</b>
<b>II-6-1 -3 Copolymères greffés .....</b>	<b>28</b>
<b>II-6-1 -4 Copolymères à blocs.....</b>	<b>28</b>
<b>II-7 Structure macromoléculaire des polymères.....</b>	<b>30</b>
<b>II-7-1 Polymères à molécules linéaires .....</b>	<b>30</b>
<b>II-7-2 Polymère à molécules ramifiées .....</b>	<b>30</b>
<b>II-7-3 Polymère à molécules réticulées .....</b>	<b>30</b>
<b>II. 8 Propriétés générales des polymères .....</b>	<b>32</b>
<b>II. 8.1 Propriétés chimique .....</b>	<b>32</b>

## SOMMAIRE

---

<b>II. 8.2 propriétés physiques .....</b>	<b>32</b>
<b>Chapitre III : Méthodes D'analyses.....</b>	<b>34</b>
<b>III.1 Introduction .....</b>	<b>34</b>
<b>III.2 Méthodes d'obtention.....</b>	<b>34</b>
<b>III.2 .1 Distillation.....</b>	<b>34</b>
<b>III.3 Décantation .....</b>	<b>34</b>
<b>III.4 Filtration .....</b>	<b>35</b>
<b>III.4.1 Filtration ordinaire.....</b>	<b>35</b>
<b>III.4.2Filtration sous vide .....</b>	<b>35</b>
<b>III.5 Chromatographie .....</b>	<b>35</b>
<b>III.5 .1 Principe .....</b>	<b>35</b>
<b>III.5 .2 La mesure de facteur de rétention (<math>R_f</math>) .....</b>	<b>36</b>
<b>III.5. 3 Les méthodes de chromatographie .....</b>	<b>36</b>
<b>III.5 .3 .1 La chromatographie sur couche mince (C.C.M) .....</b>	<b>36</b>
<b>III.5 .3 .2 chromatographie sur colonne .....</b>	<b>37</b>
<b>III.5 .3 .3 chromatographie en phase gazeuse .....</b>	<b>37</b>
<b>III.5 .3 .4 chromatographie sur papier .....</b>	<b>37</b>
<b>III.6 Spectroscopie infrarouge .....</b>	<b>38</b>
<b>Chapitre IV : Partie expérimentale.....</b>	<b>40</b>
<b>IV.1 Généralité .....</b>	<b>42</b>
<b>IV.1.1 Produit utilises .....</b>	<b>42</b>
<b>IV.1.2 Matériel utilisé .....</b>	<b>42</b>
<b>IV .2 Isolements de l'huile de l'Anis par entraînement à la vapeur d'eau.....</b>	<b>43</b>
<b>IV .2.1 Mode opératoire .....</b>	<b>43</b>
<b>IV .2.1.2 Filtration à froid .....</b>	<b>43</b>

## SOMMAIRE

---

<b>IV.3 Influence de la concentration de catalyseur (TiCl<sub>4</sub>) sur la polymérisation de l'anéthol .....</b>	<b>46</b>
<b>Chapitre V. Discussion des résultats.....</b>	<b>49</b>
<b>V. Discussion des résultats.....</b>	<b>49</b>
<b>V.1 Isolement de l'huile de l'anéthol (1-methoxy-4-(1-propenyl) benzène) de la plante d'Anis .....</b>	<b>49</b>
<b>V.2 Polymérisation d'anéthol en présence du catalyseur TiCl<sub>4</sub> (acide de Lewis).....</b>	<b>50</b>
<b>V.2.1 Introduction .....</b>	<b>50</b>
<b>V.2.2 Effet de la concentration de catalyseur TiCl<sub>4</sub> sur la polymérisation de l'anéthol à 0°C et 20°C .....</b>	<b>52</b>
<b>Conclusion .....</b>	<b>55</b>
<b>ANNEXE .....</b>	<b>56</b>
<b>Référence Et Bibliographique.....</b>	<b>57</b>

# Liste des Figure

## La Liste De Figure

Figure	Titer	Page
1	Photo de Pimpinella anisum	<b>02</b>
2	Graines d'anis vert, à usage culinaire.	<b>04</b>
3	Anis	<b>05</b>
I.4	Exemples d'huiles essentielles issues de différentes parties de plantes	<b>06</b>
I.5	Principales molécules et huiles essentielles contenant des phénols	<b>08</b>
I.6	Principale molécule et huiles essentielles contenant des aldéhydes aromatiques	<b>09</b>
I.7	Principales molécules et huiles essentielles contenant des cétones	<b>10</b>
I.8	Principale molécule et huiles essentielles contenant des esters	<b>10</b>
I.9	Principale molécule et huiles essentielles contenant des coumarines	<b>11</b>
II.10	Les différentes classes des polymères	<b>18</b>
II.11	Schéma d'une polymérisation radicalaire. (Amorçage )	<b>19</b>
II.12	Schéma d'une polymérisation radicalaire (propagation )	<b>20</b>
II.13	Schéma d'une polymérisation radicalaire.( terminaison)	<b>20</b>
II.14	Schéma d'une polymérisation anionique	<b>21</b>
II.15	Schéma d'une polymérisation cationique	<b>22</b>
II.16	. Quelques architectures de copolymères à blocs:diblocs AB (a) ; tri blocs ABC (b) ; multi blocs An B m alternés (c) ou aléatoires ; greffés (d) ; en étoile (AB)n (e) ou AnBm (f).	<b>29</b>
II.17	Architecture d'une macromolécule : (a) Polymères linéaires, (b) Polymères ramifiés et(c)Polymère réticulé avec ponts disulfure reliant deux chaînes.	<b>31</b>
III .18	chromatographie	<b>36</b>
III .19	Vibration de la valence	<b>38</b>
III .20	Vibration de déformation angulaire.	<b>39</b>

## La Liste De Figure

---

IV.21	Montage de distillation par entraînement à la vapeur d'eau.	<b>40</b>
IV.22	montage de permettant de réaliser la réaction de polymérisation en fonction de la concentration de catalyseur ( $\text{TiCl}_4$ ) à 0 °C	<b>41</b>
V.23	méthoxy-4-(1-propényl) benzène	<b>50</b>

## Résumé

Les polymères jouent un rôle important dans les opérations industrielles dont ils forment le groupe principal des matières premières, ou sa production croît à cause de l'augmentation de sa demande.

Actuellement les études se basent sur la préparation des polymères de haute caractères nous cette importance nous permet de préparer les polymères à partir des unités naturelles de l'huile volatile de la plante d'anis qui l'on isolement à partir de l'entraînement à la vapeur d'eau on a obtenu la matière principale (l'anéthol).

Le but de ce travail est de la préparer le poly anéthole [poly (1-methoxy-4-(propényl) benzène)].

À partir de la polymérisation ionique positive en présence du catalyseur  $[TiCl_4]$ .

Et l'étude de l'influence de la concentration de catalyseur au rendement de la réaction.

Dans ce travail on élucidés les composés isolés à partir des méthodes spectroscopique comme IR et les caractéristique physique (point d'ébullition et de fusion).

## Abstract

The polymers play a significant role in industrial operations of which they form the principal group of the raw materials, or its production this believes because of the increase in its request .

Currently the studies is based on the preparation of polymers of high characters allows us of use in several technical fields .

This importance allows us prepare polymers from the natural units of volatile oil of anise seedling which one insulates from the drive with the vapor form water one obtained the matter the main thing (the anéthol).

The goal of this work is to prepare the poly anéthol [poly (1-methoxy-4-(propényl) benzène)].

From ionic polymerization positive in the presence of the catalyseur :  $[TiCl_4]$ .

And the study of the influence of the concentration of catalyst to output of reaction.

In This work one elucidated the compounds isolate stating from the methods spectroscopic like IR and the characteristic physics (not of boiling and fusion).

## ملخص

تلعب المواد البوليميرية دورا أساسيا ومهما في العمليات الصناعية ، حيث تشكل البوليميرات المختلفة القسم الرئيسي لهذه المواد. نظرا للطلب المتزايد عليها فإن إنتاجها يقدر بملايين الأطنان سنويا. تتركز الأبحاث في الوقت الحالي على تحضير بوليميرات ذات مواصفات عالية تمكن من استخدامها في المجالات التطبيقية .

نظرا لهذه الأهمية ، توجهنا إلى تحضير بوليميرات انطلاقا من وحدات طبيعية مستخلصة من الزيت الطيار لنبات حبة الحلاوة (الينسون) التي تم عزلها عن طريق الجرف بالبخار حيث حصلنا على المادة الأساسية (الانيثول) تهدف دراستنا هذه إلى تحضير بولي انيثور (بولي 1-ميثوكسي-4-(بروبينيل) بنزن ) عن طريق البلمرة الايونية الموجبة بوجود المحفز: رباعي كلوريد التيتان ، ودراسة تأثير تركيز هذا الأخير على مردود التفاعل . في هذا البحث تم تشخيص المركبات المعزولة بواسطة الطرق الطيفية، كتطبيق الأشعة تحت الحمراء إلى جانب استخدام الخواص الفيزيائية كدرجة الغليان والانصهار.

**Mots clés :** Anis, Anéthol, poly-anéthol, polymérisation cationique,

**Les catalyses :**  $SnCl_4$ ,  $TiCl_4$ ,  $(FeCl_3, AlCl_3)$

# **Introduction Générale**

### Introduction générale

Les huiles essentielles (par fois appelées essences) sont des mélanges complexes de substances odorantes et volatiles contenus dans les végétaux et que sont obtenues soit par entraînement à la vapeur de végétaux ou de parties de végétaux ou solo natures procédés d'extraction.

Vu de son odeur anisée aromatique et agréable, sa saveur chaude et sucrée, l'anis est utilisé comme épice dans l'alimentation chez la plupart des peuples, alors que l'anéthol constituant principale de l'essence d'anis entre dans la fabrication de la teinture d'opium benzoïque, enfin est utilisé sur tout en liquoristerie.

L'essence de l'anis est employée en nature sous forme d'infusion comme stomachique carminatif, antispasmodique et aromatisant.

Dans noter travail nous avons étudié l'effet de la concentration du catalyseur tétrachlorure de titane ( $TiCl_4$ ) sur la polymérisation de l'anéthol à  $0^\circ C$  et  $20^\circ C$ .

Le polymère (polyanéthole) préparé peut avoir une multitude utilisée en industrie, agronomie et en médecine.

# Rappel Botanique

## Rappel botanique

---

### Rappel botanique

**Pimpinella anisum** est une plante de la famille **Apiacées**, appelé en français L'anis vert c'est une plante herbacée, annuelle ou bisannuelle. Elle mesure entre 50 et 80 cm de hauteur, à tiges dressées creuses. Les feuilles sont vertes, alternes, longuement pétiolées et composées de trois folioles. Les fleurs sont petites et blanches, groupées en ombelles. Les fruits sont des graines très parfumées, de couleur gris verdâtre. [1]



Figure 1 : Photo de **Pimpinella anisum** [1]

### La classification de la plante de *Pimpinella anisum*

Règne	Plantes
Division	Magnoliophyta
Classe	Magnoliopsida
Ordre	Apiales
Famille	Apiaceae
Genre	Pimpinella
Espèce	Pimpinella anisum

### Caractères diagnostique

C'est une plante herbacée annuelle ou bisannuelle, mesurant de 50 à 80 cm de haut, à tiges dressées creuses.

- Les feuilles longuement pétiolées sont composées de trois folioles dentelées.
- Les fleurs blanches petites sont groupées en ombelles.
- Les fruits sont gris verdâtre, oblongs et très parfumés.
- Toutes les parties de la plante sont aromatiques : feuilles, tiges, fruits, fleurs, racines.

### Origine et distribution

Cette espèce est probablement originaire d'Asie. Elle s'est largement répandue par la culture dans les régions tempérées. [2]

### Composition biochimique de la graine

La graine d'anis vert renferme une teneur en glucides de l'ordre de 50 %, 18 % de protéines et 8 à 16 % de lipides. (Özgüven, 2012) Le rendement en huile essentielle peut varier de 1,5 à 6 % [3]

### Utilisation

#### Usage culinaire

- Les feuilles fraîches finement hachées servent à aromatiser certains plats : crudités, salades, potages, etc.
- Les graines sont utilisées en pâtisserie et en confiserie (Anis de Flavigny, pain d'épices, dragées, etc.). Elles entrent également dans la composition de liqueurs et boissons anisées (anisette, rakı, ouzo, pastis, pontarlier, absinthe, etc.). Ces boissons doivent leur goût aux terpènes contenus dans la plante.

### Usage thérapeutique

En infusion, les graines donnent une tisane aux propriétés stimulantes et carminatives, conseillée pour les ballonnements, les digestions difficiles, l'aérocolie et les renvois, idéale pour les coliques et reflux des bébés. [2]

### Usage compagnonnage

Éloigne les pucerons, les vers ou chenilles.



**Figure 2** : Grains d'anis vert à usage culinaire



Figure. 3. anis

# **Chapitre I**

## **Les huiles essentielles**

## I-1 Introduction

Les huiles essentielles peuvent intervenir à plusieurs niveaux dans la prise en charge globale des patients.

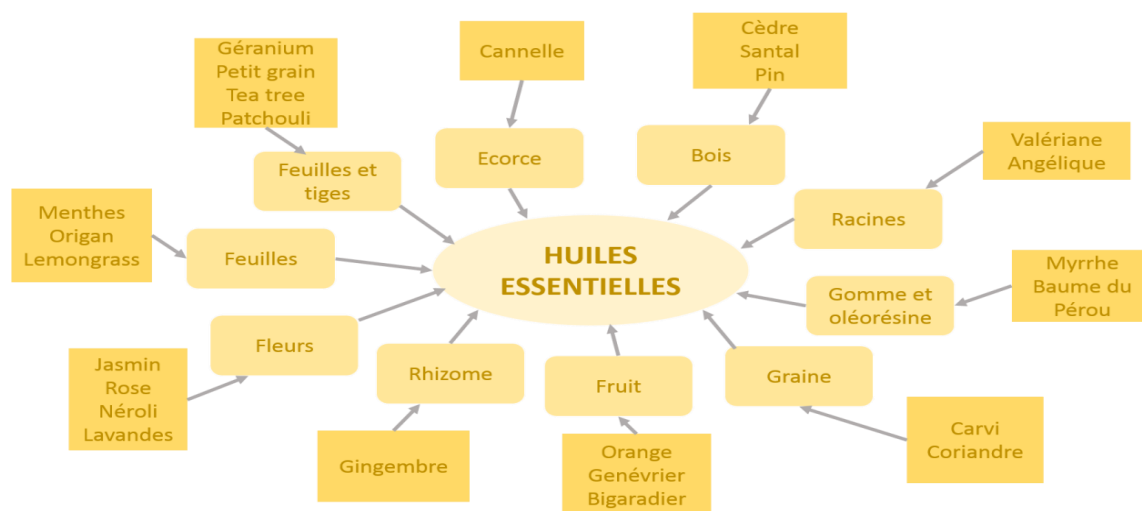
Tout d'abord au niveau thérapeutique sur les symptômes, au niveau psychique à travers la diffusion ou le massage sensitif et également au niveau bien-être par exemple par la bonne odeur résultante dans la chambre. [4]

## I-2 Etat naturel et rôle dans la plante

Toutes les plantes ont potentiellement la capacité de produire des essences, le plus souvent à l'état de traces. Les plantes dites « aromatiques » sont celles qui en produisent en quantité relativement importante. La teneur dans la plante est alors de l'ordre de 1%. Lawrence estime qu'il y en aurait environ 17500, presque exclusivement chez les végétaux supérieurs. Bien que les plantes aromatiques se répartissent sur un grand nombre de familles botaniques, certaines concentrent un grand nombre d'espèces concernées. Citons par exemple les Lamiaceae, les Astéraceae, les Apiaceae, les Cupressaceae, les Rutaceae, les Lauraceae, les Myrtaceae [5]

### I-2-1 Localisation dans le végétal

Les essences peuvent être localisées dans des cellules sécrétrices isolées (Lauracées), mais on les trouve le plus souvent dans des organes sécréteurs. [6]



**Figure I-4 :** Exemples d'huiles essentielles issues de différentes parties de plantes. [5]

**I-2-2 Teneur**

La teneur des plantes en huile essentielle est faible de l'ordre de 1 à 3 % à l'exception du clou de girofle de (14 à 19 %), du macis (10 à 13 %), de la noix de muscade (8 à 9 %), de la cardamome (4 à 10 %). [7]

**I-2-3 Rôle physiologique**

Le rôle biologique des HE dans la plante n'est pas bien défini, il est vraisemblable qu'elles aient un rôle écologique

Elles permettent entre autre à la plante de se défendre contre les agressions extérieures. Elles ont des propriétés attractives ou répulsives vis-à-vis des prédateurs (herbivores, insectes..).

Par leurs odeurs, ils interviennent dans la pollinisation. Ainsi, par leur pouvoir antiseptique protègent les cultures en inhibant la multiplication des bactéries et parasites du sol. [8]

**I-3 Composition chimique des huiles essentielles**

Les HE sont des produits de composition assez complexe et plus ou moins modifiés au cours de la préparation. Ce sont des mélanges de substances aromatiques volatiles et odoriférantes qui sont présentes, à l'état naturel, en faible quantité dans le végétal et qui appartiennent principalement à deux grands groupes : Les terpénoïdes et les phénylpropanoïdes. On y trouve également des hydrocarbures aliphatiques, entraînés lors de l'hydrodistillation, de chaînes linéaires ou ramifiées et porteurs de différentes fonctions (cétone, aldéhyde, acide, alcool, ester, ...) [9]

## I-4 Les composés aromatiques

- Les phénols

### -Généralités

- Ce sont des composés chimiques aromatiques avec une fonction hydroxyle.

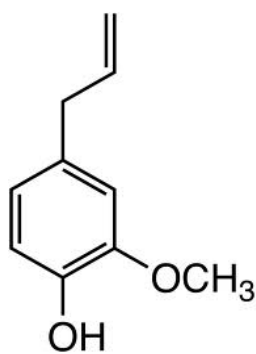
Les phénols sont les molécules aromatiques avec le plus grand coefficient antibactérien et le plus large spectre.

- Des scientifiques (11) ont étudié l'activité biologique de deux composants phénoliques (le carvacrol et l'eugénol) que l'on retrouve dans plusieurs huiles essentielles et leur efficacité biologique dans le traitement d'une candidose buccale induite de façon expérimentale chez des rats immunodéprimés.

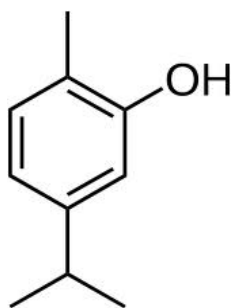
- Leur activité contre *Candida albicans* a été comparée à celle de la nystatine.

- Le carvacrol et l'eugénol pourraient être considérés comme de puissants agents antifongiques. En effet, ces molécules ont réduit significativement le nombre de levures présentes dans la cavité buccale des rats traités pendant huit jours consécutifs.

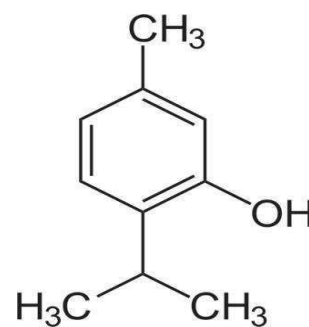
[10]



L'eugénolle



le carvacrolle



le thymol

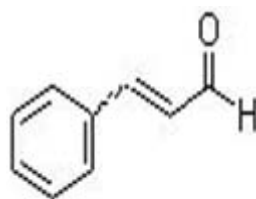
**Figure I-5 :** Principales molécules et huiles essentielles contenant des phénols

- **Les aldéhydes aromatiques**

- **Généralités**

- Il existe des aldéhydes aromatiques et des aldéhydes terpéniques. Ils comportent le groupe caractéristique –CHO.

- Les huiles essentielles à aldéhydes sont dermocaustiques et irritantes pour les muqueuses, il faut donc toujours les diluer dans une huile végétale. [10]



**L'aldéhyde cinnamique**

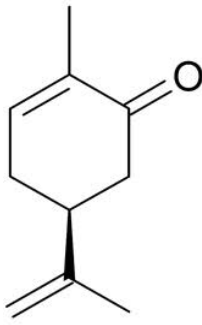
**Figure I-6:** Principale molécule et huiles essentielles contenant des aldéhydes aromatiques

- **Les cétones**

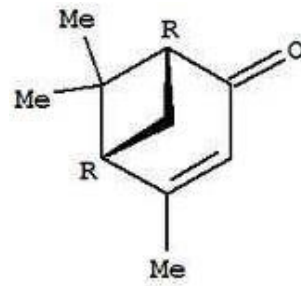
- **Généralités**

Les cétones doivent être utilisées avec beaucoup de précaution à faible dose et pendant une courte période car son action calmante à faible dose peut se transformer en action neurotoxique à dose élevée. . [11]

- Par exemple, les cétones présentes dans la sauge sclarée, peuvent provoquer des convulsions.



Le carvone



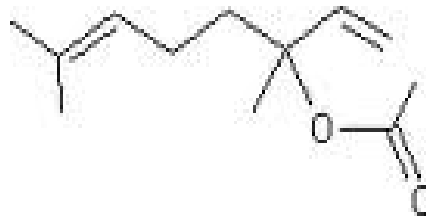
le verbénone

**Figure I-7:** Principales molécules et huiles essentielles contenant des cétones

- Les esters

- Généralités

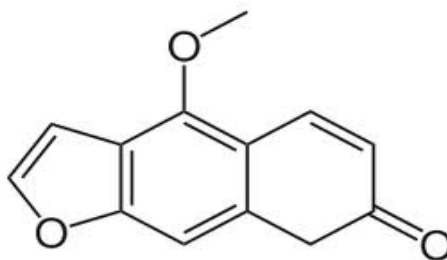
- Les esters n'ont pas de toxicité aux doses physiologiques. Ils sont généralement bien tolérés. [11]

**L'acétate de linalyle. [10]****Figure I-8:** Principale molécule et huiles essentielles contenant des esters

- Les coumarines

**-Généralités**

- Les coumarines sont présentes en très faible quantité dans les huiles essentielles mais restent toutefois très efficaces.
- Les coumarines restent présentes longtemps dans l'organisme, voire plusieurs jours en cas d'admission de fortes doses. Les furanocoumarines sont photosensibilisantes. [11]



**Le bergaptène. [10]**

**Figure I-9 :** Principale molécule et huiles essentielles contenant des coumarines

**I-5 Propriétés physiques**

Les essences et les huiles essentielles ont des propriétés physiques communes, qui peuvent cependant varier en fonction de leur composition chimique

À température ambiante, les huiles essentielles sont **liquides**. Il existe cependant des exceptions. Par exemple, l'huile essentielle est visqueuse chez la myrrhe (*Commiphora myrrha* (T. Nees) Engl.) , pâteuse pour le bois de gaïac (*Bulnesia sarmienti* Lorentz ex. Griseb.), solide pour le cèdre de Virginie (*Juniperus virginiana* L.) ou parfois la rose (*Rosa x damascena* Mill.) ou encore un mélange solide-liquide lorsqu'elle est extraite de la badiane (*Illicium verum* Hook. F.)

Les huiles essentielles sont **volatiles**. C'est ce qui les rend entraînaibles à la vapeur et particulièrement odorantes. Ce caractère les différencie aussi des huiles végétales grasses ou « Fixes ». Si ces dernières laissent des taches indélébiles, la trace laissée par une huile essentielle tendra à disparaître plus ou moins rapidement. La volatilité étant très liée à la composition chimique, les monoterpènes sont par exemple beaucoup plus volatiles que les sesquiterpènes.

Les essences sont **lipophiles** et donc très peu solubles dans l'eau en général. Certains composants le sont cependant, comme par exemple la verbénone du romarin (*Rosmarinus officinalis* L.) ou le lavandulol que l'on retrouve dans

L'huile essentielle de lavande vraie (*Lavandula angustifolia* Mill.). Certains composants sont même très hydrosolubles et vont favoriser l'apparition d'émulsion dans le produit de distillation lors de l'extraction. C'est, entre autre, le cas de l'huile essentielle d'écorce de cannelle de Ceylan (*Cinnamomum verum* J.Presl).

La **couleur** des huiles essentielles est très variable. Cela comprend l'ultra-violet (UV) du zeste de mandarine (*Citrus reticulata* Blanco), le bleu (lié à la présence de chamazulène) des sommités de tanaïsie annuelle (*Tanacetum annuum* L.), le vert émeraude (azulène) de l'inule odorante ou de l'immortelle d'Italie (*Helichrysum italicum* (Roth) G.Don), le vert franc du nard de l'Himalaya (*Nardostachys jatamansi* (D.Don) DC.) ou encore le vert pâle du zeste de bergamote (*Citrus bergamia* Risso & Poitet). On retrouve également le rouge de certaines sarriettes (*Satureja* sp.) ou le jaune pâle de la sauge sclarée (*Salvia sclarea* L.).

La plupart des huiles essentielles ont une couleur jaune presque imperceptible. Elles foncent au court de leur vieillissement (oxydation). Dans certains cas extrêmes, les huiles essentielles vieilles et oxydées présentent un risque toxique important

La **densité** ou densité relative d'une huile essentielle est le rapport de sa masse volumique à la masse volumique de l'eau distillée, à 20°C. Cette grandeur sans dimension est mesurée selon la norme NF T 75-111 à l'aide d'un pycnomètre. La densité des huiles essentielles est très souvent inférieure à 1 (densité de l'eau) et varie en fonction de leur composition chimique. La valeur de 0,92 peut être considérée comme une moyenne. Elle en est parfois très proche comme celle du zeste de mandarinier (*Citrus reticulata* Blanco: 0,9929), de santal blanc (*Santalum album* L.: 0,9741), ou d'écorce de cannellier (*Cinnamomum verum* J.Presl. : 1,0027). Quelques huiles essentielles ont même une densité très supérieure à l'eau, par exemple celle de gaulthérie couchée (*Gaultheria procumbens* L.: 1,1807) ou d'oignon (*Allium cepa* L.: 1,54 à 1,58)

**L'indice de réfraction** reflète le changement de direction subi par un rayon lumineux passant d'un milieu optique à un autre (par exemple de l'air à l'huile essentielle), à 20°C. Il

s'agit d'une grandeur sans unité, qui se mesure avec un réfractomètre d'après la norme NF T 75-112. Dans le cas des huiles essentielles, l'indice de réfraction est généralement élevé. On peut donner comme exemple l'huile essentielle d'écorce de cannelier (*Cinnamomum verum* J.Presl.) dont l'indice de réfraction est compris entre 1,573 et 1,591 .

Le **pouvoir rotatoire**, caractéristique des molécules chirales, exprime la capacité qu'elles ont à dévier la lumière polarisée. Il s'agit de l'angle, exprimé en milliradians ou degrés d'angle, selon lequel tourne le plan de polarisation d'une radiation lumineuse lorsqu'elle traverse une solution contenant des molécules chirales. La mesure, réalisée avec un polarimètre, se fait selon la norme NF T 75-113. Pour les valeurs positives, la substance étudiée sera dite dextrogyre et lévogyre pour les valeurs négatives. Les huiles essentielles sont actives sur la lumière polarisée de manière très variable en fonction de la nature et de la concentration des différentes molécules chirales qu'elles contiennent. On mesure ainsi des valeurs de  $+105^\circ$  chez l'oranger (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) et de  $-17,75^\circ$  chez la menthe poivrée (*Mentha x piperita* L.) [5]

### **I-6 Méthodes d'extraction des HE**

Plusieurs méthodes sont connues pour extraire les essences aromatiques des végétaux. Les principales méthodes d'extraction sont basées sur l'entraînement à la vapeur d'eau, l'expression, la solubilité et la volatilité. Chacune d'elles donne une image différente de la composition de l'huile essentielle du produit.

Le choix de la méthode la mieux adaptée à l'extraction de l'huile essentielle d'un végétal se fait en fonction de la nature de la matière végétale à traiter, des caractéristiques physico-chimiques de l'essence à extraire et de l'usage de l'extrait. [8]

### **I-7 Toxicité**

Les plantes et leurs HE sont une source inépuisable de remèdes naturels. Néanmoins, il est important de souligner que l'automédication fréquente et abusive par les essences est nocive <sup>1</sup>. Elle engendre des effets secondaires plus ou moins néfastes dans l'organisme (allergies, coma, épilepsie, etc....) pouvant dans certains cas, entraîner la mort<sup>2b</sup>. [10]

**I-8 Emplois**

Actuellement, près de 3000 huiles essentielles sont décrites, parmi lesquelles environ 300 présentent une importance commerciale dans le cadre d'applications pharmaceutiques, cosmétiques, alimentaires, agronomiques ou dans le domaine de la parfumerie.

*A- En thérapeutique:* les huiles essentielles sont utilisées en aromathérapie, une branche de la phytothérapie qui utilise les huiles essentielles pour traiter un certain nombre de maladies. Beaucoup d'ouvrages décrivent des préparations à base d'huiles essentielles et diverses prescrites pour le traitement de plusieurs maladies. Cependant, ces prescriptions ne possèdent pas de bases scientifiques rigoureuses car elles sont souvent tirées de pratiques empiriques. Les huiles essentielles sont également utilisées en médecine dentaire, l'exemple le plus couramment utilisée est la listerine: inventée au XIXème siècle, comme un puissant antiseptique chirurgical utilisée également sous forme de bain de bouche pour le soin de santé bucco-dentaire. L'eugénol est utilisé en dentisterie pour ses propriétés antiseptiques et analgésiques.

# Chapitre II

## polymères

## II-1- Introduction

Les réseaux de polymères sont constituées de longues chaînes moléculaires reliées les unes aux autres par l'intermédiaire d'une liaison physique ou chimique. Les réseaux de polymères gonflés dans un solvant sont appelés gels de polymères.

Les polymères sont parmi les produits chimiques ayant le plus d'applications industrielles. Ce sont des macromolécules obtenues par la combinaison d'un grand nombre de molécules plus petites. Les polymères ont une masse molaire très importante.

Le monomère est le nom donné à la petite molécule à partir de laquelle est formée la macromolécule. [11]

## II-2-Historique

Le terme de polymère est très ancien puisque, dès 1866, Berthelot mentionnait que « le styrolène (aujourd'hui appelé styrène), chauffé à 200°C pendant quelques heures, se transforme en un polymère résineux ». N'était-ce pas le premier polymère synthétique reconnu ? C'est probable. Il n'en demeure pas moins que la notion de polymère, dans le sens que nous lui donnons aujourd'hui, a dû attendre les années 1920, avec les travaux de H. Staudinger (prix Nobel 1953), pour être acceptée et ce n'est qu'au cours de la décennie suivante que la théorie

« Macromoléculaire » a définitivement triomphé de la théorie « micellaire » à laquelle elle était opposée.

Entre-temps, et alors que les polymères naturels avaient depuis toujours été utilisés par l'Homme, les polymères artificiels et synthétiques avaient conquis leur droit de cité ; ils étaient employés comme succédanés de substances rares ou coûteuses (celluloïd pour le remplacement de l'ivoire, soie artificielle...) ou comme matériaux présentant des propriétés nouvelles susceptibles d'engendrer de nouvelles applications (ébonite, bakélite...).

La variété des polymères synthétiques découverts par H. Staudinger est impressionnante et nombre de matériaux polymères couramment utilisés de nos jours ont été préparés pour la première fois par ce chercheur génial. Ses travaux n'ont pas tardé à retenir l'attention des chercheurs et industriels de la chimie et, dès 1933, la firme ICI, au Royaume-Uni, a pu

obtenir un polyéthylène (dit « basse densité ») dont la production mondiale annuelle est encore de plusieurs dizaines de millions de tonnes. À peu de temps de là (1938), des chercheurs de la firme Du Pont de Nemours conduits par W. Carothers, après quelques désillusions dans le

Domaine des polyesters aliphatiques, découvraient les polyamides (baptisés du nom de nylons) et démontraient que les chimistes polyméristes étaient capables d'inventer des matériaux de caractéristiques mécaniques supérieures à celles des matériaux naturels.

À la fin de la Seconde Guerre mondiale, les polymères avaient montré leur capacité à se substituer à de nombreux matériaux traditionnels mais n'avaient cependant pas réussi à se défaire d'une réputation de médiocre qualité des objets qu'ils servaient à fabriquer. Des investigations, menées tant dans les laboratoires académiques que dans les centres de recherche industriels, ont abouti à des améliorations surprenantes de nombreuses propriétés et les polymères ont maintenant pénétré les différents aspects des technologies les plus avancées. [12]

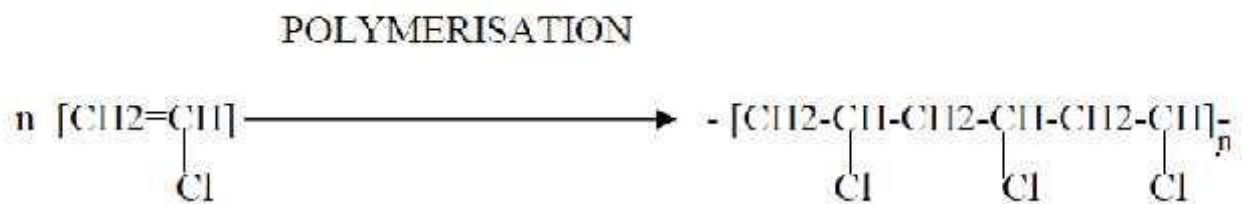
### II-3- Définition des polymères

On appelle **polymère** une grande molécule constituée d'unités fondamentales appelées

**Monomères** (ou motifs monomères) reliées par des liaisons covalentes.

Un **monomère** est un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère. Le nombre de motifs (monomère) peut être extrêmement élevé, jusqu'à 100 000.

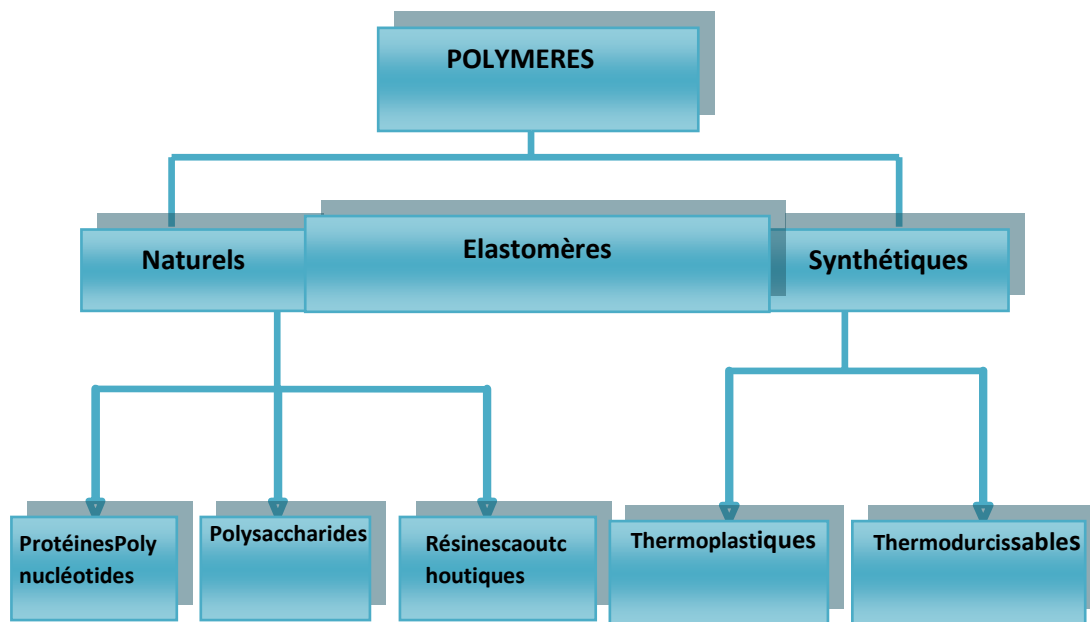
Contrairement au polymère, un monomère a une faible masse moléculaire. Le terme **macromolécule** est souvent utilisé à la place de polymère.



Tout monomère comporte au minimum deux sites réactifs. La polymérisation sur la double liaison du monomère correspond à l'ouverture de la double liaison. [13]

## II.4 classification des polymères

A cause de la diversité de la fonction et de la structure trouvées dans le domaine des macromolécules, il est utile de tracer certains schémas qui regroupent les matériaux sous des titres commodes montrés ci-dessous.



**Schéma II.10:** Les différentes classes des polymères

Les polymères naturels ont des structures plus complexes que les polymères synthétiques. Les fabricants offrent une très grande diversité de produits, mais il existe trois grandes catégories de matières plastiques synthétiques : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères. [14]

## II-5- Classification des réactions de synthèse

On distingue habituellement deux types principaux de polymérisation: les polymérisations en chaîne (polyaddition) et les polymérisations par étapes (polycondensation) :

### II-5-1-La polymérisation enchaîne

Le détail des réactions intervenant dans la polymérisation en chaîne, ainsi que leur probabilité de se produire, dépendent non seulement de la nature du monomère, mais aussi fortement de la nature du centre actif.

Les sites actifs localisés peuvent être de trois sortes :

- ✓ un radical : donnant naissance à une polymérisation radicalaire.
- ✓ un carbanion: donnant lieu à une polymérisation anionique
- ✓ un carbocation: donnant lieu à une polymérisation cationique

#### II-5-1-1 Polymérisation radicalaire

La polymérisation radicalaire est une réaction en chaîne qui permet la formation d'un polymère à partir d'un monomère vinylique ( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ) en présence des radicaux libres, chaque radical effectue en un temps très court ( $\sim 0,1$  s) un grand nombre de (1000 à 10000) de réactions chimiques élémentaires puis disparaît par réaction mutuelle avec un autre radical

La polymérisation radicalaire comporte généralement trois étapes : on désigne par  $\text{R}^\cdot$  les radicaux libres et par  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$  le monomère ; ou  $\text{X} = \text{Cl}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{COOCH}_3$  et  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ .

#### Amorçage

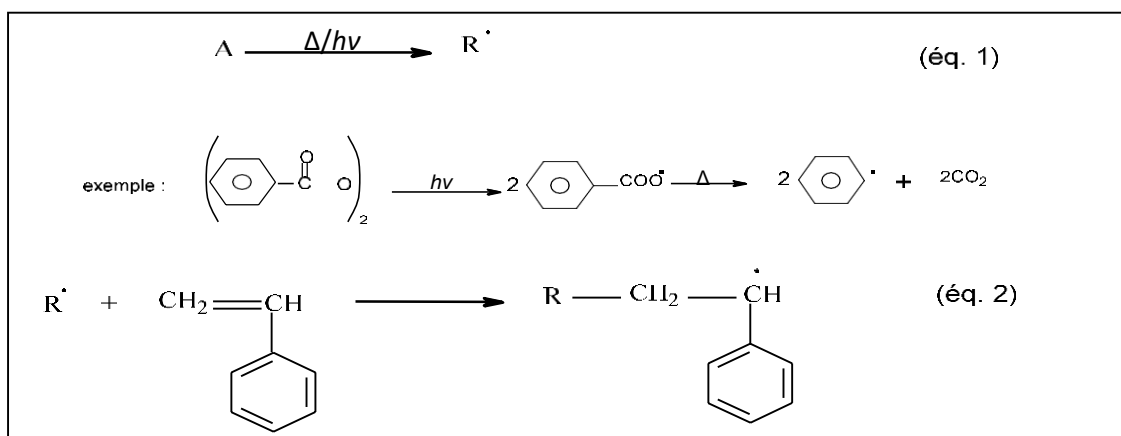


Figure II.11:Schéma d'une polymérisation radicalaire.

## Propagation

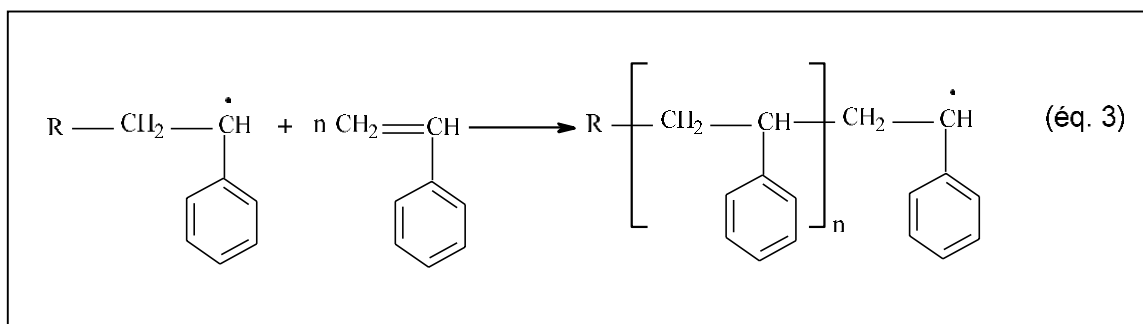


Figure.12 : Schéma d'une polymérisation radicalaire.

## Terminaison

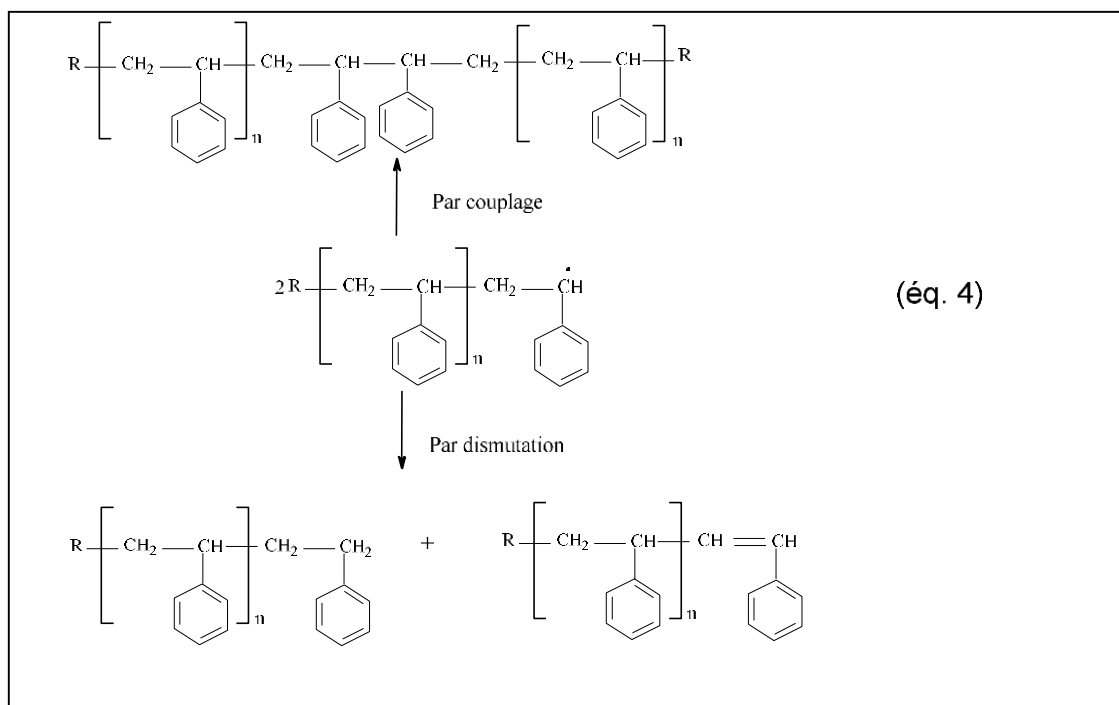


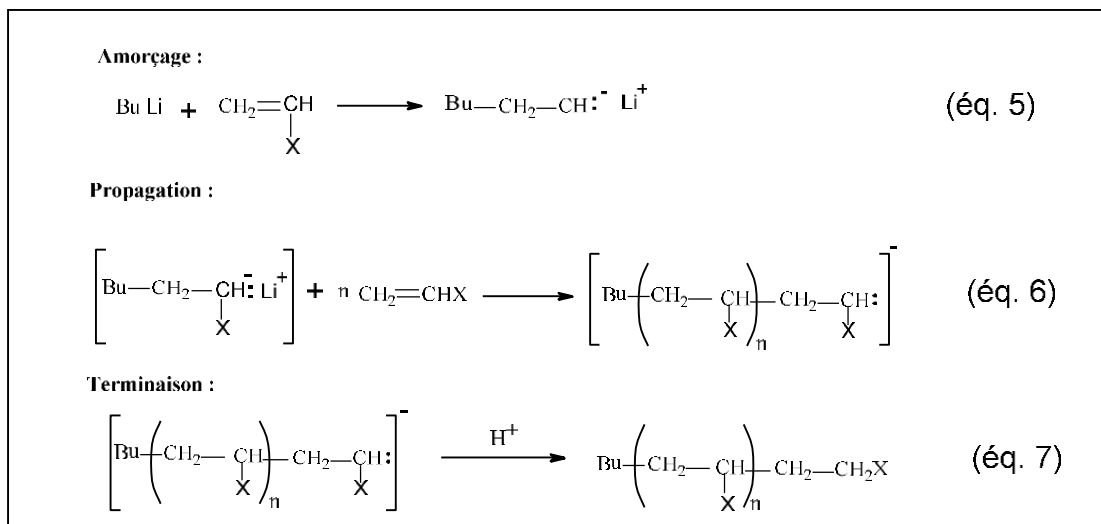
Figure II.13 : Schéma d'une polymérisation radicalaire.

## II-5-1-2 Polymérisation ionique

La polymérisation ionique est une polymérisation d'addition dans laquelle les extrémités de chaîne en croissance portent une charge négative ou positive. L'amorceur des réactions de polymérisation ionique n'est pas un radical, mais un ion (cation ou anion)

### II-5-1-2-1 Polymérisation anionique

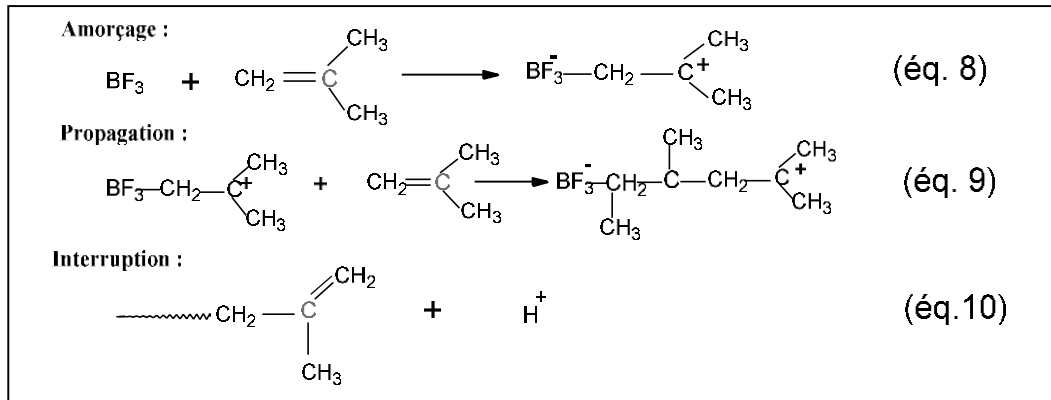
Parmi les amorceurs utilisés sont les bases fortes nucléophiles telles que naphthalène,  $\text{KNH}_2$



**Figure II-14:** Schéma d'une polymérisation anionique

### II-5-1-2-2 Polymérisation cationique

Les catalyseurs du type Friedel – Crafts: Chlorure d'aluminium ( $\text{AlCl}_3$ ), fluorure de bore ( $\text{BF}_3$ ). Ils sont accepteurs d'électrons et peuvent se fixer par coordination sur les doubles liaisons en créant un ion carbanium qui permet l'amorçage de la double liaison. La propagation se fait par addition successive de monomère sur l'ion carbanium et l'interruption de la croissance de la chaîne intervient par perte d'un proton repris par l'anion et apparition d'un chaînon terminal non saturé.



**Figure II.15:** Schéma d'une polymérisation cationique

### La polymérisation par coordination

La polymérisation par coordination est une réaction de croissance en chaîne résultant de la fixation des électrons  $\pi$  d'un monomère éthylénique ou de fixation des électrons d'un monomère hétérocyclique sur une orbitale d vacante d'un atome de métal de transition . En plus de l'intérêt des structures (polyéthylènes linéaires, haute, moyenne et basse densité, polypropylène isotactique, etc...), l'utilisation des catalyseurs de polymérisation par coordination accélère ou même rend possible la polymérisation de certains monomères moins ou peu sensibles à l'action des amorceurs classiques (dérivés allyliques, par exemple) [4].

Cette addition est stéréospécifique : elle est régulière. Quatre types de catalyseurs, sont utilisés industriellement [9]:

- Les catalyseurs Ziegler – natta,
- Les catalyseurs intermédiaires des métallocènes,
- Les catalyseurs Philips,
- Les catalyseurs métathèse.

### II-5-2-La polymérisation par étape (Polycondensation)

Les réactions de polycondensation sont des réactions par étapes : la macromolécule est construite suite aux réactions successives entre les groupements terminaux de molécules monomères. La poursuite du processus jusqu'à l'obtention d'un polymère peut avoir lieu par ajouts progressifs d'autres molécules monomères ou par réaction entre d'oligomères. Une des particularités de la polycondensation est l'élimination, au cours de la réaction d'un tiers constituant. Il s'agit le plus souvent de molécules d'eau ou d'alcool.

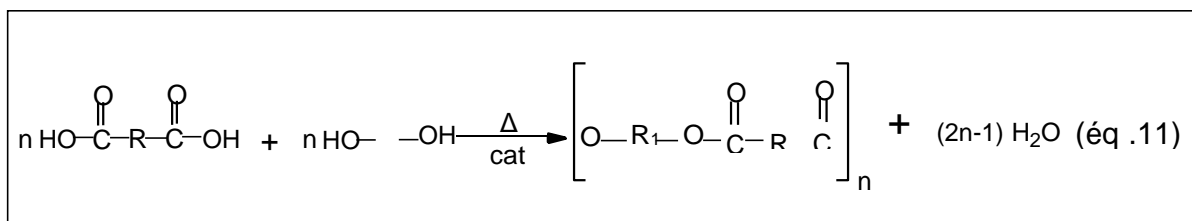
Le nombre de groupes fonctionnels qui peuvent réagir pour donner le polycondensat est appelé fonctionnalité  $f$ . Il est bien évident qu'avec des composés monofonctionnels, on ne peut pas obtenir de polymères, on obtient un composé normal. Pour que cela soit possible il faut que les monomères aient une fonctionnalité égale ou supérieure à 2.

Lorsqu'un monomère ou un mélange de monomère possède une fonctionnalité moyenne égale à 2, on obtient des polymères linéaires thermoplastiques, fusibles et solubles dans les solvants organiques. Si la fonctionnalité moyenne est supérieure à 2, la polymérisation conduit à des structures d'abord ramifiées, puis réticulées, d'où la formation de réseaux tridimensionnels infinis. Chaque molécule de monomère de fonctionnalité supérieure à 2 génère un point de réticulation chimique reliant plusieurs chaînes de polymères entre elles. On peut distinguer :

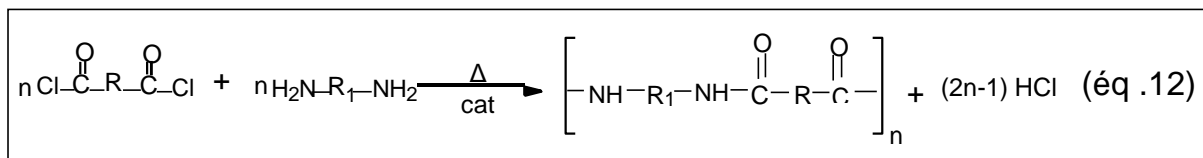
#### II-5-2- 1 La réaction des Substitution nucléophile sur les carbonyles

Exemple

- ✓ Réaction d'estérification : dans ce cas le diol réagit avec un diacide pour former un ester.



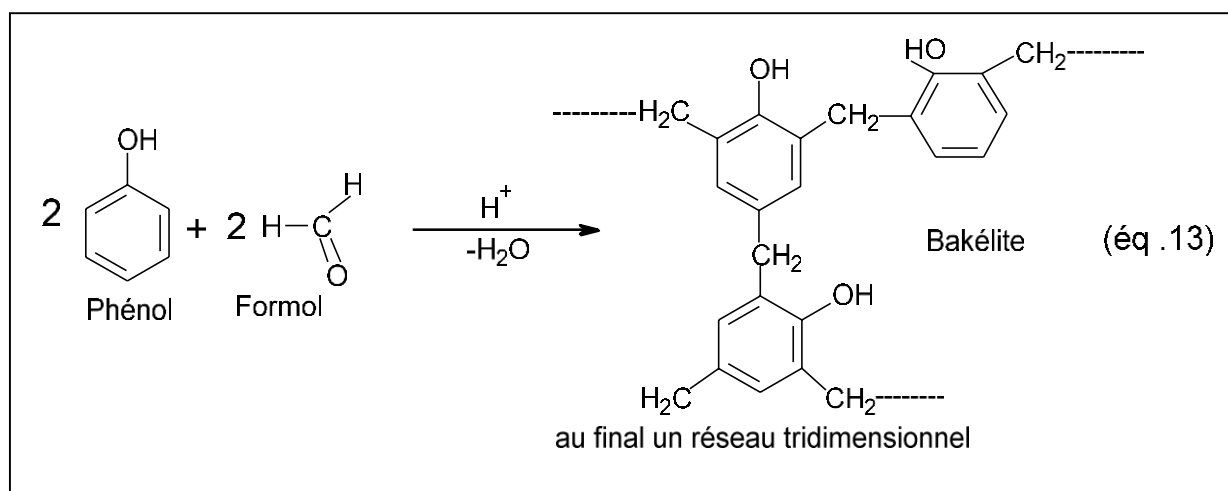
✓ Réaction d'un dichlorure d'acide sur la diamine :



Ou  $\text{R}:(\text{CH}_2)_4$  et  $\text{R}_1:(\text{CH}_2)_6$

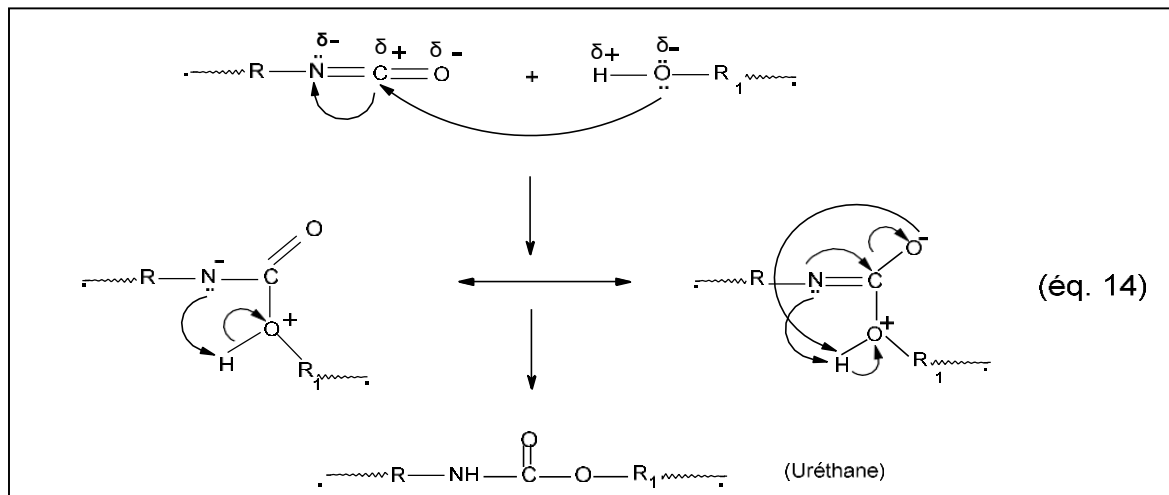
### II-5-2- 2 La réaction d'addition sur les carbonyles

Ces réactions utilisant les aldéhydes, les formaldéhydes en particulier, elles s'appliquent essentiellement à la préparation des phénoplastes et aminoplastes. Les réactions des phénols avec le formol, et les amines sur le formaldéhyde sont deux réactions utilisées dans ce type d'addition, ou se déroulent en milieux aqueux et catalysées par des acides ou par des bases.



### II-5-2- 3 La réaction d'addition sur les doubles liaisons

Il s'agit essentiellement d'une réaction qui conduit aux polyuréthanes ; ce type de réaction est généralement catalysé, on n'aura aucune espèce à éliminer.



### II-5-2- 4 La réaction par ouverture du cycle

La réaction est utilisée pour la préparation des polymères à partir d'un monomère cyclique, en utilisant un initiateur qui provoque la scission du cycle. [14]

## II-6-Définition de la copolymérisation

La copolymérisation est une réaction chimique entre deux ou plusieurs monomères de structures différentes, conduisant à un produit dit copolymère, qui possède des propriétés et des caractéristiques mécaniques, chimiques et physiques intermédiaires entre celles des homopolymères correspondants.

Ces propriétés dépendent de la nature des monomères, leurs propriétés respectives dans la macromolécule, la répartition des séquences dans la chaîne, et les proportions des monomères constitutifs.

Le changement de la nature et des proportions relatives des unités monomères d'un copolymère, permet la synthèse d'un grand nombre de produits, et conduit aussi à un ensemble prévisible de propriétés physiques et chimiques.

### II-6-1 Modes de Copolymères

Selon la répartition des unités de répétition des uns par rapport aux autres on peut classer les copolymères en 4 catégories:

#### II-6-1 -1 Copolymères statistiques

Les copolymères statistiques ont une distribution séquentielle des unités monomères qui obéit à une loi statistique.

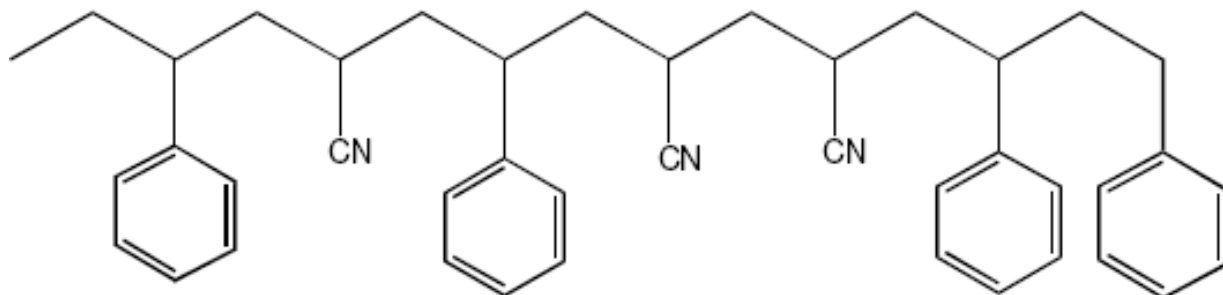
Le terme –stat– embrasse une grande proportion de copolymères qui sont préparés par

La polymérisation simultanée de deux monomères ou plus dans un mélange.

Un copolymère statistique de A et de B pourrait apparaître comme suit:

... A A B A B B B A B A A B A ...

Le schéma suivant, donne un exemple de copolymère statistique de styrène avec l'acrylonitrile :



**Poly(styrène-co-acrylonitrile).**

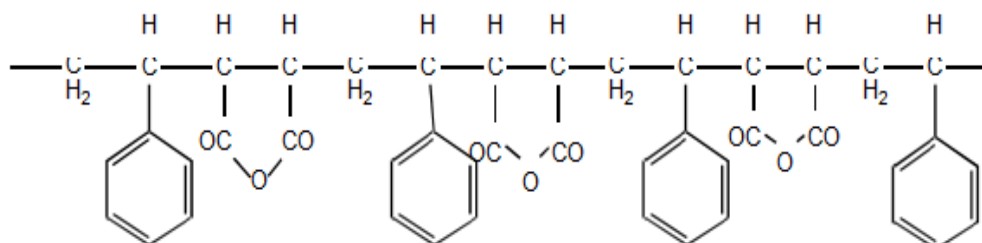
### II-6-1 -2 Copolymères alternés

Lorsque les unités monomères sont en quantités équimolaires réparties de manière alternée régulière, on dit que c'est un copolymère alterné :



Ce type de copolymérisation est provoqué par une plus forte tendance d'assemblage du monomère A avec le B (et vice-versa) qu'avec lui-même où le taux d'addition de l'autre monomère est plus rapide que l'addition sur soi-même.

Exemple d'un copolymère alterné:



**Poly[styrène-co-(anhydridemaléique)]**

Dans le cas de la copolymérisation de trois monomères, on dit qu'on a un copolymère périodique :



### II-6-1 -3 Copolymères greffés

Un copolymère greffé est constitué d'un squelette (homopolymère) auquel une ou plusieurs chaînes latérales de nature différentes sont attachées monomère (A)-greffé-monomère (B) ou monomère (A)-g-monomère (B).

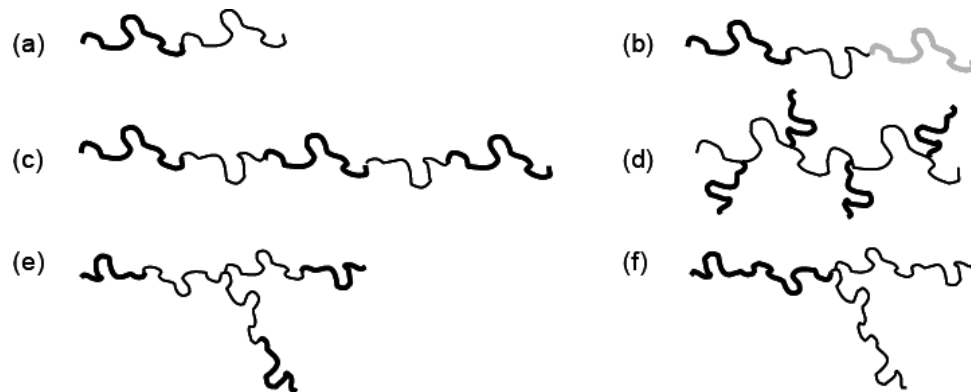
Le polystyrène choc anti (HIPS: High Impact Polystyrène) [06] est un type de copolymère greffé. C'est une chaîne principale de polystyrène avec des chaînes de polybutadiène greffées au-dessus. Le polystyrène donne au matériau sa résistance, et les chaînes de polybutadiène qui sont des caoutchoucs lui donnent sa ténacité, c'est-à-dire le rendent moins fragile.

### II-6-1 -4 Copolymères à blocs

Les copolymères à blocs sont des macromolécules constituées de plusieurs blocs incompatibles, liés entre eux par des liaisons covalentes.

L'imagination et les progrès des méthodes de synthèse ont permis de synthétiser une grande variété de copolymères à blocs.

Les différents blocs sont arrangés de façon linéaire, en étoile, ou répartis sur un squelette comme dans les copolymères greffés.



**Figure II.16.** Quelques architectures de copolymères à blocs:

diblocs AB (a) ; tri blocs ABC (b) ; multi blocs  $A_n B_m$

alternés (c) ou aléatoires ; greffés (d) ; en étoile  $(AB)_n$  (e) ou  $A_n B_m$  (f). [15] .

## II-7 Structure macromoléculaire des polymères.

### II-7-1 Polymères à molécules linéaires

En général, les polymères sont formés de molécules dites linéaires dont le squelette principal de la chaîne est constitué par des atomes de carbone ou par d'autres groupes d'atomes, ce squelette comporte donc deux extrémités. Sur les atomes de carbone, formant le squelette de la chaîne, sont greffés soit des atomes comme le chlore, le fluor ou des groupements d'atomes (groupement phénol, ou méthyle...). Les molécules linéaires peuvent être flexibles et souples. Leur souplesse provient de la facilité avec laquelle les groupements atomiques ou les segments moléculaires peuvent effectuer des rotations autour des liaisons covalentes. L'arrangement spatial des chaînes et leur capacité d'orientation dans le sens des contraintes appliquées dépendent directement de cette souplesse.

Une macromolécule est formée de segments ou portions de molécules. D'autre part, on appelle segment élémentaire ou maillon, une portion rigide de molécule dont la taille varie de l'unité constitutive ou moins (0.1 à 1nm) jusqu'à un ensemble de plusieurs unités constitutives (1 à 10nm). Plus précisément, un segment élémentaire est un élément rigide du squelette macromoléculaire comportant une et une seule liaison covalente capable de rotation (appelée rotateur). [11]

### II-7-2 Polymère à molécules ramifiées

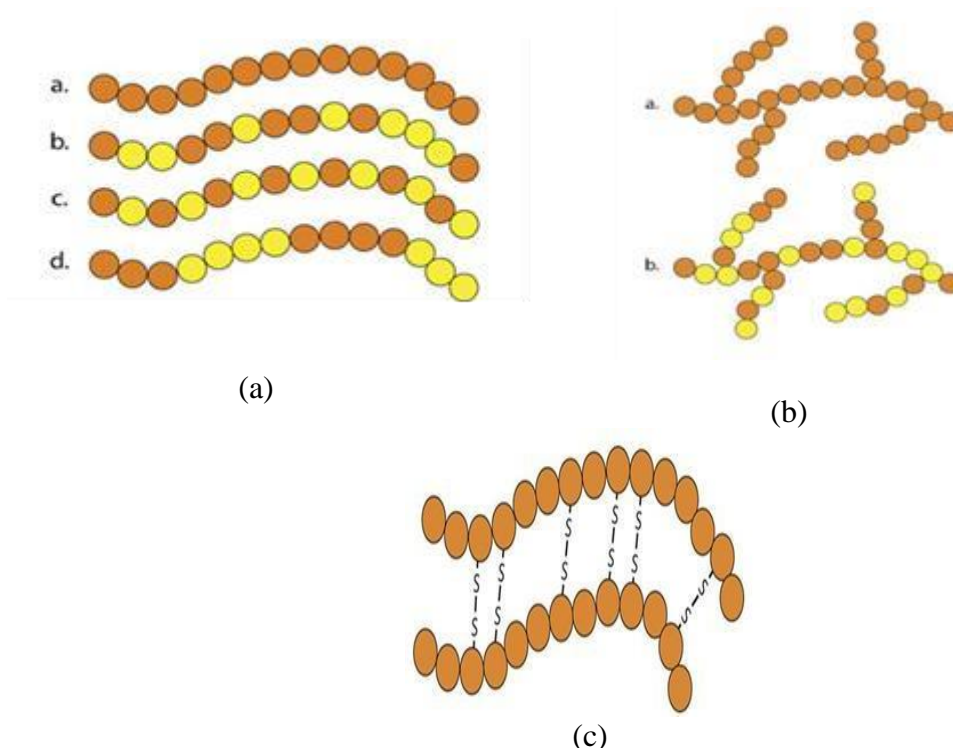
Le squelette d'une molécule linéaire peut comporter des branches latérales (Figure II.17), c'est-à-dire d'autres petites molécules identiques branchées latéralement sur le squelette de la chaîne principale : ce sont les ramifications. Celles-ci sont caractérisées par leur nombre et leurs tailles. Dans ce cas, la macromolécule ramifiée comporte plusieurs extrémités ( $>2$ ). [11]

### II-7-3 Polymère à molécules réticulées

On peut construire un réseau tridimensionnel de macromolécules en les reliant chimiquement entre elles (figure I.2). La jonction ou « pontage » entre chaînes principales peut se faire :

- Soit par un ou quelques atomes, S, O, C, ..., c'est le pontage chimique.
- Soit par des brins de chaînes plus ou moins longs.

Le point de jonction entre deux chaînes est appelé le nœud de réticulation. Ces polymères sont dits réticulés. Ce sont en général les élastomères et les thermodurcissables. [11]



**Figure II.17 :** Architecture d'une macromolécule : (a) Polymères linéaires,  
(b) Polymères ramifiés et(c)Polymère réticulé avec ponts disulfure reliant deux chaînes.

[11]

## II. 8 Propriétés générales des polymères

### II. 8.1 Propriétés chimique

Les propriétés chimiques des hauts polymères, comme celles de tous les composés chimiques sont déterminées soit par les fonctions qu'ils portent, soit sur des chaînes latérales. La cellulose ayant trois fonctions hydroxylées par motif glucose, se comporte comme polyalcool. Elle est estérifiable par les acides (acétate de cellulose, nitrate de cellulose et éthérifiable par les alcools méthylcellulose), les polyéthylènes et polypropylènes ont l'inertie chimique des hydrocarbures saturés, les polyesters sont hydrolysables par les acides.

Cependant, les grandes dimensions des macromolécules leur confèrent un comportement réactionnel particulier. D'une manière générale, les réactions d'addition ou de substitution ne s'effectuent pas régulièrement sur les motifs monomères, elles ont lieu bien au hasard sur les motifs des macromolécules. [13]

### II. 8.2 propriétés physiques

Dans les années 1930, les chimistes ont commencé à synthétiser des polymères c'est pour l'objectif de créer et de produire en masse des matériaux possédant des propriétés spécifiques.

Comme on peut s'y attendre, les propriétés des polymères sont directement liées à leur taille, leur forme, leur composition et leur uniformité. Tous les polymères synthétiques sont des mélanges de molécules de tailles et de masses moléculaires différentes suivant le nombre de motifs répétés du monomère incorporés dans sa structure. Par exemple, un échantillon de polyéthylène peut être constitué de milliers de chaînes de polyéthylène dont chacune est formée d'un nombre différent de monomères.

Un des soucis constants des chimistes est de trouver des voies pour fabriquer des polymères de degré de polymérisation plus homogène, dont les propriétés seront alors plus prédictibles.

Le point de fusion et le degré de cristallinité sont deux des propriétés physiques les plus importantes de n'importe quel polymère, ce sont eux-mêmes un effet qui détermine les facteurs d'utilisation du polymère. Ces propriétés des chaînes des polymères seront examinées de manière générale sans prendre en compte la structure chimique d'un polymère en particulier.

Les polymères peuvent être synthétisés avec un haut degré de régularité structurale (par exemple, la linéarité), de sorte que les chaînes peuvent s'empiler en un réseau cristallin serré, organisé et régulier caractérisé par des températures de fusion plus élevées. Le polyéthylène linéaire est hautement cristallin aux environs de 135°C, alors que le polyéthylène ramifié est amorphe à une température beaucoup plus basse, ce qui en limite parfois les applications.

D'autres polymères, comme le caoutchouc naturel dont le point de fusion est aux environs de 30°C, sont des solides amorphes car la forme désordonnée des chaînes empêche leur empilement en motifs cristallins réguliers. Cette propriété du caoutchouc naturel rend son utilisation peu satisfaisante pour la fabrication de pneus, ceux-ci seraient en effet facilement déformables et finiraient par fondre.

Le Nylon est un polymère synthétique qui contient certaines régions cristallines et d'autres amorphes. La nature semi-cristalline du Nylon permet de le couler dans des moules, son point de fusion est élevé (265°C) permet d'utiliser dans des applications qui nécessitent une stabilité à haute température. En 1995, le Nylon a été utilisé pour fabriquer les tubulures d'admission de certaines automobiles Chrysler. Ces tubulures en polymère synthétique possèdent une résistance plus grande, une masse plus faible et une surface interne d'écoulement plus lisse que celles des tubulures en aluminium. [13]

# **Chapitre III**

## **Méthodes D'analyses**

### III.1 Introduction

Avant d'étudier un corps, il faut l'isoler à l'état pur (individuel), pour isoler un corps organique n'est pas facile il est moins difficile d'assurer la réaction que de séparer ensuite le produit synthétisé pur [16] .

### III.2 Méthodes d'obtention

#### III.2 .1 Distillation

C'est une opération consiste à vaporiser partiellement un liquide et à condenser les vapeurs formées sous d'un liquide pur. Ce phénomène permet de séparer les corps volatils d'une substance fixe ou corps volatils bouillant à des températures différentes.

#### Distillation par l'entraînement à la vapeur d'eau

L'entraînement à la vapeur d'eau repose sur le fait que certaines substances sont volatilisées par la vapeur d'eau qu'on y fait barboter. Cette méthode de purification extrêmement importante en chimie organique permet l'élimination de matières goudroneuses dans les cas où l'extraction n'est pas efficace, la séparation d'isoméries quand les produits ne pas distillant, l'extraction de substances naturelles (huiles essentielles), la séparation des composés se trouvant dans des milieux corrosifs ou difficiles à manipuler (bases fortes) [17]. Le montage comporte un ballon tri col qui contient le mélange (eau + produit à séparer). Ce ballon sera rempli à moitié de son volume et devra contenir quelques grains de pierre ponce. Le système de chauffage comprends une réserve de solvant d'entraînement (eau) dans une ampoule placée sur l'ouverture latérale du ballon , un réfrigérant avec des tuyaux d'écoulement de l'eau bien fixée , un ou plusieurs récipients collecteurs [18].

### III.3 Décantation

On laisse les deux corps se séparer conformément à leurs densités et l'on enlève par simple écoulement la couche la moins dense.

### III.4 Filtration

#### III.4.1 Filtration ordinaire

La filtration est une opération très courante consiste à séparer une phase liquide d'une phase solide par rétention des particules solides en utilisant un entonnoir muni d'un papier filtre, capable de laisser passer la phase liquide.

#### III.4.2 Filtration sous vide

Cette méthode l'avantage d'être rapide et de permette, entre autre, de recueillir des cristaux sans les abîmer. L'appareillage extrêmement simple, consiste essentiellement en un entonnoir de Buchner dont le col passe dans un bouchon à trou fixé sur une fiole conique en verre épais à tubulure d'où par un caoutchouc à vide allant à la trompe à eau par l'intermédiaire d'un flacon de garde. On place une rondelle de papier filtre sur fond du Buchner, on verse la liqueur et on ouvre la trompe, le solide retenue sur le filtre Buchner procédé enfin au séchage [17].

### III.5 Chromatographie

#### III.5.1 Principe

La chromatographie est un procédé analytique au cours du quel les constituants d'un échantillon sont séparés les uns des autres puis détectés et identifiés et ensuite éventuellement dosés.

Son principe repose sur le fait que des composés différents se déplacent à des vitesses différentes dans un milieu approprié.

La séparation des composants a lieu entre deux phases non miscibles, L'une est mobile (phase mobile) et tend à entraîner les constituants et l'autre est fixe (phase stationnaire) et tend à les ralentir. La séparation résulte de l'interaction entre les composants et la phase liquide et stationnaire.

Les constituants de l'échantillon peuvent avoir une adsorption différente dans chaque phase d'adsorption ou une solution différente (chromatographie de partage). Parmi les phases

fixes les plus courantes, il y a l'alumine, le gel de silice, le charbon actif, l'eau adsorbée sur le papier à chromatographie, cellulose.

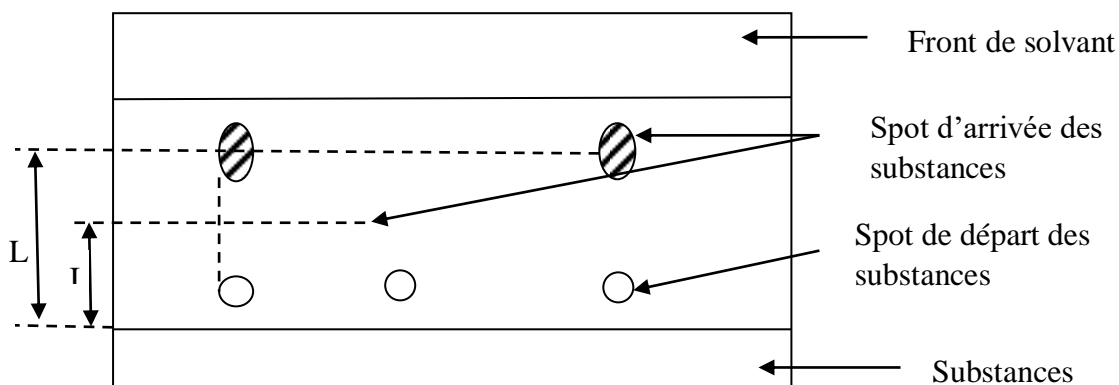
La phase mobile peut être gazeuse ou liquide. Elle sera appelée respectivement gaz vecteur ou éluant (solvant).

Les principaux éluants classés par pouvoir éluant croissant sont : l'éther de pétrole, le tétrachlorure de carbone, le toluène, le dichlorométhane, l'éther diéthylique, le trichlorométhane, la pyridine, la propane, l'éthanol et l'éthanoïque acide [19].

### III.5.2 La mesure de facteur de rétention ( $R_f$ )

La mesure du  $R_f$  (facteur de rétention) du composant permet l'identification de la substance en utilisant des tables de constantes physiques caractérisant les substances ou bien en comparant le  $R_f$  la substance à des valeurs témoins de produits connus avec la substance.

Le facteur de la rétention d'un composé est défini par rapport de la distance parcourue par composé et la distance parcourue par le fond de solvant (**fig III. 18**)



### III.5.3 Les méthodes de chromatographie

L'état physique des phases utilisées permet de classer différentes méthodes de chromatographie.

#### III.5.3.1 La chromatographie sur couche mince (C.C.M)

Où la phase mobile de l'éluant progresse par capillarité le long de la phase stationnaire qui est fixée sur une plaque de verre ou d'une matière plastique.

### III.5 .3 .2 chromatographie sur colonne

Elle est constituée d'une colonne dans laquelle on verse, en écoulement continu un éluant qui entraîne pas gravité l'échantillon dont on veut déparer les constituants, la phase solide (gel de silice), cette méthode permet la purification de très faibles quantités de produit mais reste difficile à maîtriser.

### III.5 .3 .3 chromatographie en phase gazeuse

La phase mobile est un gaz d'azote ou d'hydrogène qui renferme une colonne contient un liquide peu volatil, Sa particularité est d'utiliser l'échantillon à analyser sous forme gazeuse ce qui permet l'étude de mélanges organiques très complexes à partir d'une quantité très faible d'échantillon.

### III.5 .3 .4 chromatographie sur papier

La phase mobile est le plus souvent un solvant organique mélangé à l'eau et la phase stationnaire et l'eau adsorbée ou liée chimiquement à la cellulose du papier. Elle présente généralement au moins une bonne séparation et une durée de développement plus large. Elle est pas contre tout à fait adaptée aux composée très polaires comme les acide aminés ou les glucides [19].

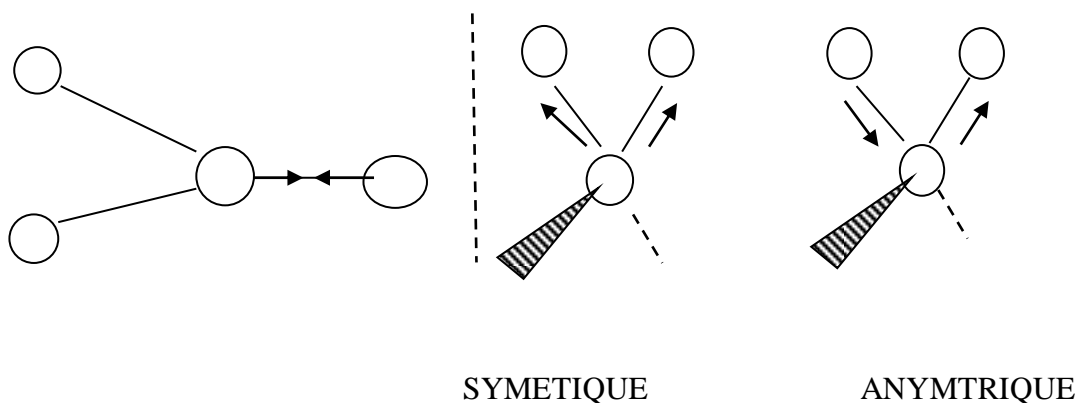
### III.6 Spectroscopie infrarouge

Les fréquences de vibration des molécules sont le plus souvent mesurées par spectroscopie d'absorption infrarouge. Les spectres les plus intéressants couvrent le domaine des radiations de longueur de 2,5 à 16  $\mu\text{m}$  (soit de 400 à 650  $\text{cm}^{-1}$ ).

La molécule n'est pas un assemblage rigide d'atomes, elle ressemble plutôt à un système de balles de masse variées (les atomes), liées les unes aux autres par des ressorts plus ou moins forts (les liaisons), dont les vibrations apparaissent à des fréquences déterminées quand une lumière infrarouge de l'une de ces fréquences frappe la molécule. L'amplitude de la vibration s'accroît et de l'énergie est absorbée ce qui traduit dans le spectre par une bande d'absorption. Il importe de savoir qu'il existe deux types de vibrations fondamentales dans les molécules. Les vibrations de valence ou d'élongation entre deux atomes considérés dans lesquelles la distance entre les deux croît et décroît ceux-ci restant dans l'axe de la liaison.

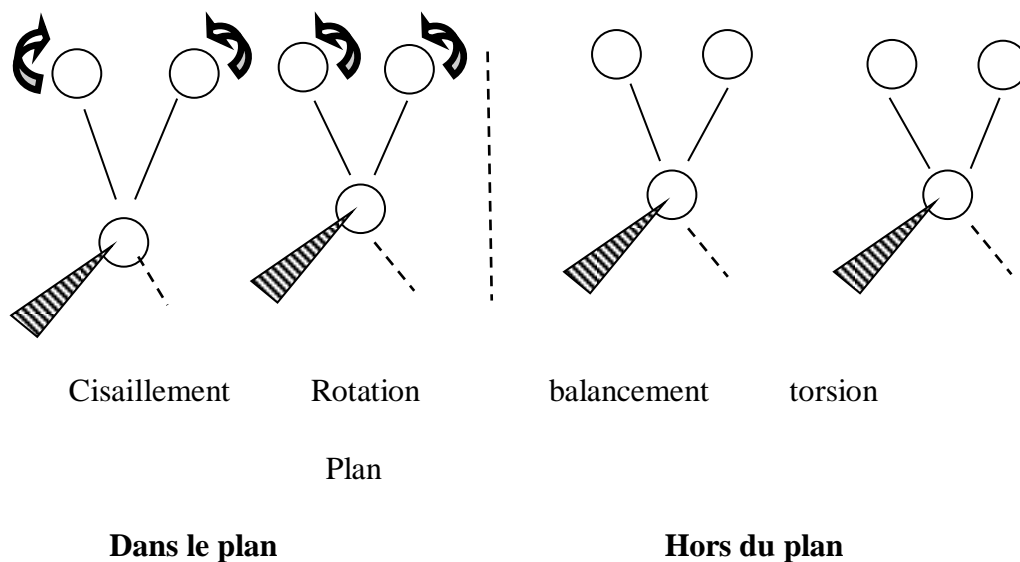
Les vibrations de déformation angulaires dans lesquelles la position des atomes change par rapport à l'axe de la liaison originale.

Aux bandes des vibrations fondamentales pourront s'en ajouter d'autres bandes harmoniques de combinaisons différentes. Les bandes de vibrations de valence en principe uniques pour les liaisons mettant en jeu un carbone trigonelle telles que pourrait être symétrique ou asymétrique dans le cas d'un carbone tétragone.



**Figure III .19** : Vibration de la valence

Quand aux vibrations de déformations angulaire, elles pourront se faire dans le plans des trois atomes considérées (souvent H-C-H) on hors de ce plan, dans le plan elles peuvent être du type cisaillement on du type plane hors du plan, soit du type balancement soit du type torsion [20].



**Figure III .20:** Vibration de déformation angulaire.

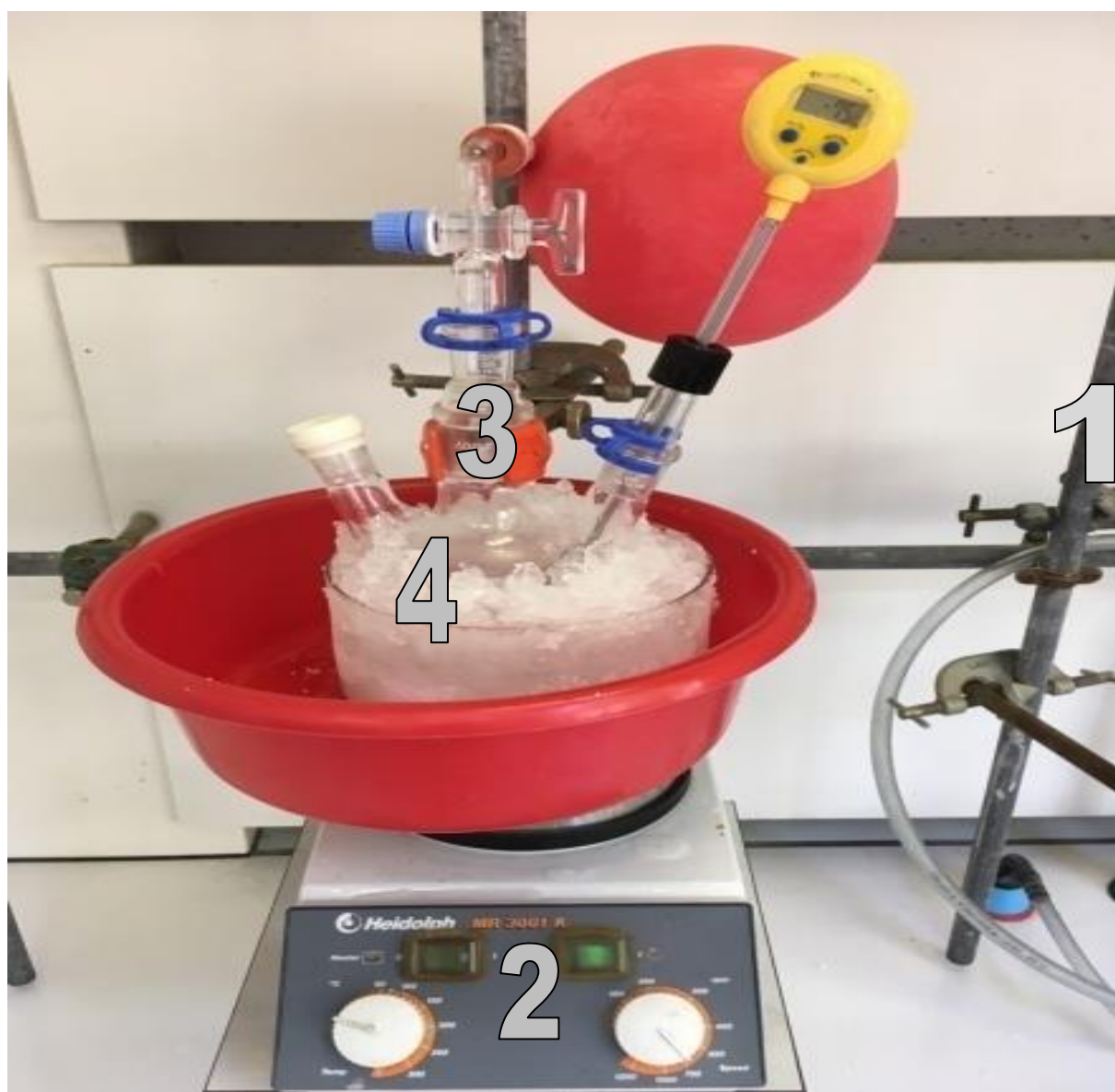
### Application

Indique la présence ou non de bandes caractéristiques des groupements fonctionnels donnés dans les molécules et cela conduit à l'identification de la structure moléculaire.

# **Chapitre IV partie expérimentale**



Figure IV .21 : Montage de distillation par entraînement à la vapeur d'eau.



**Figure IV.22** : montage de permettant de réaliser la réaction de polymérisation en fonction de la concentration de catalyseur ( $\text{TiCl}_4$ ) à 0 °C. Statif métallique 2-Plaque chauffante à agitateur 3-Ballon 4- Bain de glace

## IV.1 Généralité

### IV.1.1 Produit utilisés

Réactifs/Solvants	Caractéristiques
-Acétone	Très Inflammable Irritante.
-Toluène	Toxique, Narcotique, Irrite De La Peau Et Les Muqueuses.
-Méthanol	Très Inflammable, Toxique Par Inhalation Et Ingestion.
-Tétra chlorure de titane $\text{TiCl}_4$	Volatil en contact avec l'air, toxique par inhalation et toucher.

### IV.1.2 Matériel utilisé

Verrerie	Appareillage	Accessoires
-Ballon de 1000 ml 50ml, 500ml	-Plaque chauffante	-Support statif métallique
-Becher gradues	-Chauffe ballon	-Supports éleveurs
-Tube en verre	-Agitateur magnétique	-Pince à droits
-Réfrigérants	-Balance d'analytique	-Poire, propipettes
-Erlen-mayer (25-50-100) ml	-Rota-vapeur	-Spatule en acier
-Tube capillaire	-Bain-Marie	-Tuyaux
-Entonnoir simple	-Lampe ultraviolet	- Bouchons on caoutchouc
-Pipettes de pasteur	-Themomètre	-Bouchons en verre
-Ballon tri cols (5-250) ml	-Plaques CCM	
	-Bec bunsen	
	-Etuve	
	-Spectrophotomètre IR	

## IV .2 Isolements de l'huile de l'Anis par entraînement à la vapeur d'eau

### IV .2.1 Mode opératoire

On introduite dans un ballon de 2000 ml, 200g de grains d'Anis, 1000 ml d'eau distillée et une baguette de verre. On chauffe le mélange graduellement à l'aide d'une chauffe ballon, le ballon est muni d'un condensateur en position incliné à fin de faciliter l'écoulement du distillat.

Le chauffage est contenue jusqu'à ce que le contenue de ballon devient sec .On lui ajouter 800 ml d'eau distillé à fin d'extraire le maximum d'huile. Le volume récupéré dans l'erenmayer est égal à 1300 ml.

#### IV .2.1.2 Filtration à froid

Le distillat obtenu est refroidi à 15°C puis filtrer sur bûcher, la matière solide récupérée (specter1), est dissoute dans 300 ml de chloroforme, après séchage avec MgSO<sub>4</sub> et évaporation du solvant. On obtient une huile de couleur jaunâtre d'une odeur piquante et de point d'ébullition de 233-234°C caractéristique de l'anéthol, avec un rendement de 2.44% (2.44g), specter2).

Le teste par C.C.M (Al<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, Hexane, diéthylénique (1 :1)) monter une seul tache de R<sub>f</sub> =0.88 ; ce qui prouve que le composé obtenue est pur.

L'analyse par spectroscopie I.R (spectre-1) de l'anéthol (la matière solide), montre les bandes d'absorption suivant. (Voir tableau ci-dessous)

Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	Type des vibrations
3020	Vibration d'allongement des liaisons C-H du noyau aromatique et du groupe vinylique.
1630	Vibration d'allongement des liaisons C=C du groupe vinylique (CH=CH)
1500	Vibration d'allongement des liaisons C=C du noyau aromatique
1050	Vibration d'allongement asymétrique et symétrique des liaisons C-O du groupement éther
790	Vibration de déformation hors du plan des liaisons C-H du noyau aromatique
950	Vibration de déformation hors du plan des liaisons C=C hors du plan, du groupement vinylique CH=CH
700	Vibration de déformation hors du plan des liaisons C=C, du noyau aromatique

L'analyse par spectroscopie I.R (spectre-2) de l'anéthol (l'huile), montrer bandes d'absorption suivant : (Voir tableau ci-dessous)

Fréquences ( $\text{cm}^{-1}$ )	Type des vibrations
3020	Vibration d'allongement des liaisons C-H du noyau aromatique et du groupe vinylique
1630	Vibration d'allongement des liaisons C=C du groupe vinylique (CH=CH)
1500	Vibration d'allongement des liaisons C=C du noyau aromatique
1050	Vibration d'allongement asymétrique et symétrique des liaisons C-O du groupe éther
790	Vibration de déformation hors du plan des liaisons C-H du noyau aromatique
950	Vibration de déformation hors du plan des liaisons C=C hors du plan, du groupement vinylique CH=CH
700	Vibration de déformation hors du plan des liaisons C=C, du noyau aromatique

**Remarque :**

Notons bien que les meilleures conditions où nous sommes obtenues le rendement optimal de polymérisation sont : 0°C et deux heures à partir d'une étude précédente [21] on fixe ces conditions et puis on étudie l'effet de la variation de la concentration de catalyseurs sur la polymérisation.

### IV.3 Influence de la concentration de catalyseur (TiCl<sub>4</sub>) sur la polymérisation de l'anéthol

La température 0°C : dans quatre ballons placés dans des bains de glace (0°C) ; on introduit 1 g d'anéthol, 20 ml de toluène et respectivement : 5, 10, 15 et 20 gouttes de catalyseur TiCl<sub>4</sub> ; le mélange est soumis à l'agitation magnétique pendant deux heures.

On ajoute dans chaque ballon ; 30 ml de méthanol, le précipité ainsi formé est récupéré par filtration puis séché la matière solide obtenue est pesée.

➤ **Méthode de calcul de concentration :**

Poids de 10 gouttes = 0.36 g de TiCl<sub>4</sub>

$$\text{Poids d'1 goutte} = \frac{0.36}{10} = 0.036 \text{ g}$$

Masse molaire de TiCl<sub>4</sub> = 188 g / l

Volume de toluène = 20 ml = 0.02 l

$$[\text{TiCl}_4] = \frac{y \cdot 0.036}{0.02} \cdot \frac{1}{188}, \text{ où } y : \text{nombre des gouttes}$$

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Nombre des gouttes	5	10	15	20
[TiCl <sub>4</sub> ]	0.04787	0.09574	0.14361	0.1914

Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau (1) :

Tab (1) : variation du poids de polymère en fonction du catalyseur

[TiCl <sub>4</sub> ] mol /l	0.04787	0.09574	0.14361	0.1914
P(g)	<b>0.1924</b>	<b>0.3081</b>	<b>0.2581</b>	<b>0.2235</b>

L'analyse par I.R (spectre .3) montre bandes d'absorption par **Lemaire** (spectre .3) :  
(Voir tableau ci-dessous)

Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	Type des vibrations
<b>584</b>	Vibration de déformation du noyau aromatique
<b>829</b>	Vibration de déformation hors du plan des liaisons C=C du noyau aromatique para disubstituée (CH <sub>2</sub> =CH)
<b>1037</b>	Vibration d'allongement des liaisons R-C-O de la fonction éther
<b>1178</b>	Vibration de la valence de la liaison C=C du squelette du groupement aliphatique
<b>1440</b>	Vibration de déformation hors du plan des liaisons C-H du groupement aliphatique
<b>1610</b>	Vibration de la valence de la liaison C=C du noyau aromatique
<b>2954</b>	Vibration de la valence asymétrique de la liaison CH <sub>2</sub> du groupement aliphatique
<b>3033</b>	Vibration de déformation de la liaison =C-H du noyau aromatique

## A la température : 20°C

La même expérience est réalisée à une température 20°C, on utilisant pas les bains ; les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau (2).

**Tab (2) :** variation du poids de polymère en fonction du catalyseur à 20°C.

[TiCl <sub>4</sub> ] mol /l	0.04787	0.09574	0.14361	0.1914
P(g)	<b>0.1538</b>	<b>0.2501</b>	<b>0.112</b>	<b>0.0725</b>

L'analyse par I.R (spectre .4) indique bandes d'absorption suivante : (Voir tableau ci-dessous)

Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	Type des vibrations
<b>584</b>	Vibration de déformation du noyau aromatique
<b>829</b>	Vibration de déformation hors du plan des liaisons C=C du noyau aromatique para disubstituée (CH <sub>2</sub> =CH)
<b>1037</b>	Vibration d'allongement des liaisons R-C-O de la fonction éther
<b>1178</b>	Vibration de la valence de la liaison C=C du squelette du groupement aliphatique
<b>1440</b>	Vibration de déformation hors du plan des liaisons C-H du groupement aliphatique
<b>1610</b>	Vibration de la valence de la liaison C=C du noyau aromatique
<b>2954</b>	Vibration de la valence asymétrique de la liaison CH <sub>2</sub> du groupement aliphatique
<b>3033</b>	Vibration de déformation de la liaison =C-H du noyau aromatique

# **Chapitre V**

## **Discussion des résultats**

## V. Discussion des résultats

### V.1 Isolement de l'huile de l'anéthol (1-methoxy-4-(1-propenyl) benzène) de la plante d'Anis

L'opération d'isolement de l'huile de l'anéthol (1-methoxy-4-(1-propenyl) benzène) s'effectue par la méthode d'entraînement de la vapeur d'eau. L'anéthol existe sous la forme solide au dessous de 23°C (point de fusion de l'anéthol) et cela permet d'obtenir l'anéthol pour la filtration à froid.

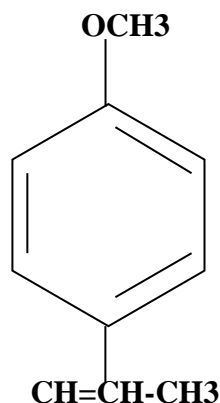
La filtration donne une matière solide soluble dans certains solvants organique tels que : l'éther, l'éther, l'acétone, hexane, et dichlorométhane .... Etc.

Le test C.C.M [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Hexane, diéthyleéther (1 :1)] monter l'existence d'une seule tache la facteur de réaction  $R_f = 0.88$  ce qui prouve que le composé obtenue est pur. Le point d'ébullition de ce solide est environ 235-237°C.

L'analyse par I.R (spectre .1) et (spectre .2) de cette huile montre les bandes d'absorption suivante : (Voir tableau ci-dessous)

Fréquences (cm <sup>-1</sup> )	Type des vibrations
3020	Vibration d'allongement des liaisons C-H du noyau aromatique et du groupe vinylique
1630	Vibration d'allongement des liaisons C=C du groupe vinylique (CH=CH)
1500	Vibration d'allongement des liaisons C=C du noyau aromatique
1050	Vibration d'allongement asymétrique et symétrique des liaisons C=O du groupe éther
790	Vibration de déformation hors du plan des liaisons C-H du noyau aromatique
950	Vibration de déformation hors du plan des liaisons C=C hors du plan, du groupement vinylique (CH <sub>2</sub> =CH)
700	Vibration de déformation hors du plan des liaisons C=C, du noyau aromatique

Ces bandes indiquent les caractéristiques de l'anéthol.(figure V-23)



**Figure V-23:** méthoxy-4-(1-propenyl) benzène

## V.2 Polymérisation d'anéthol en présence du catalyseur $\text{TiCl}_4$ (acide de Lewis)

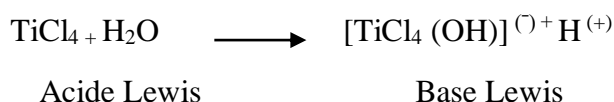
### V.2.1 Introduction

La polymérisation de l'anéthol s'obtient par la polymérisation cationique déjà réalisée avec d'autres composés :

Exemple :

- Styrène [22].
- P-acetoxytyrène[23]

L'utilisation du catalyseur tétrachlorure de titane  $\text{TiCl}_4$  (acide fort ou sens de Lewis) favorisé la formatin de cation  $\text{H}^{(+)}$  par réaction de ce dernier avec l'eau existant dans en faible qualité.

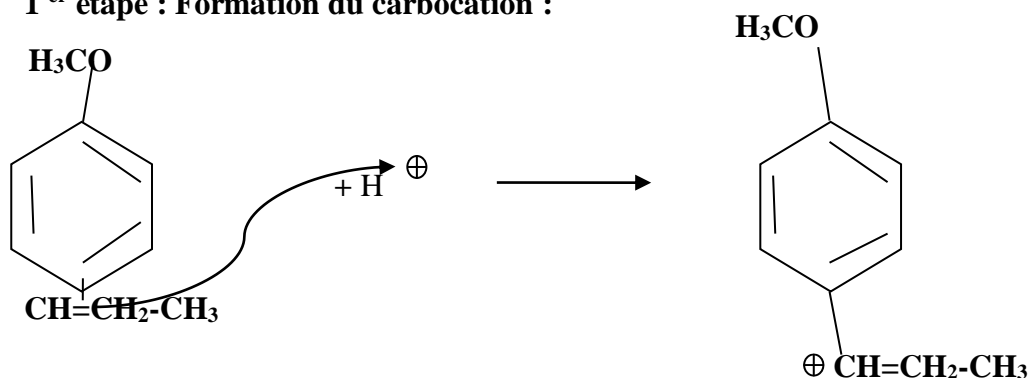


Le proton ( $\text{H}^{(+)}$ ) formé favorise la formation du carbocation stable, ce dernier se polymérise avec ou autre monomère pour donner un diamètre.

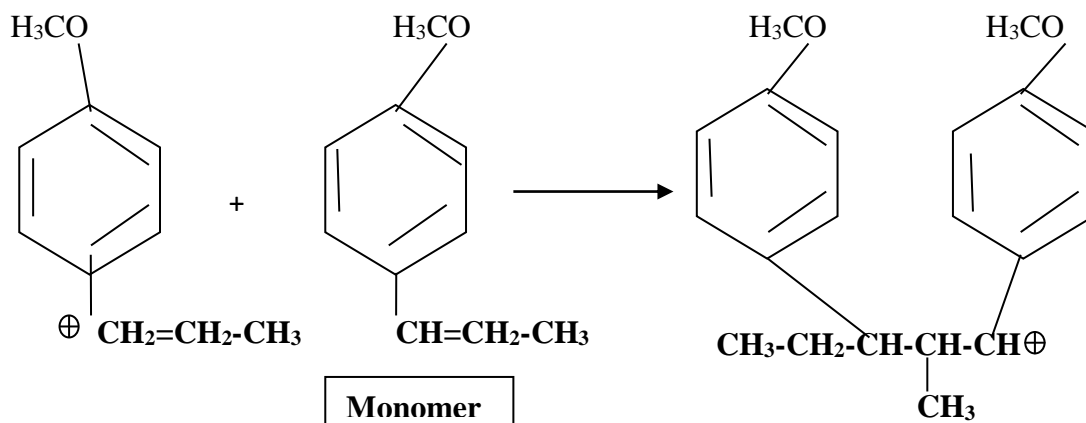
Cette polymérisation se contenue pour donner le polyanéthole. (Avoir le mécanisme réactionnel).

Mécanisme réactionnel :

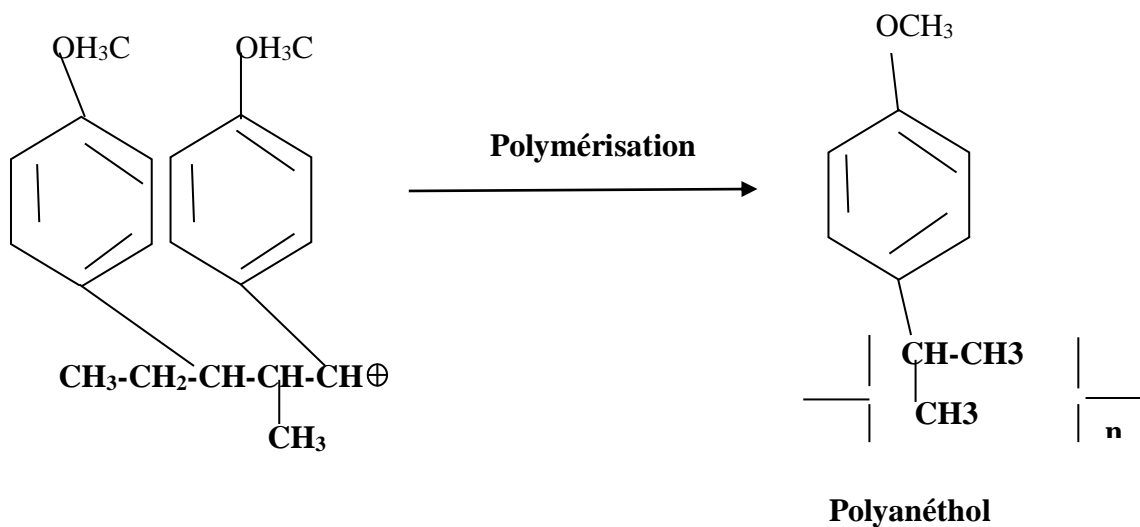
1<sup>er</sup> étape : Formation du carbocation :



2<sup>ème</sup> étape: Dimérisation



3<sup>ème</sup> étape: polymérisation



### V.2.2 Effet de la concentration de catalyseur $TiCl_4$ sur la polymérisation de l'anéthol à $0^\circ C$ et $20^\circ C$

Plusieurs expériences de polymérisation de l'anéthol ont été réalisées en utilisant différentes concentrations du catalyseur  $TiCl_4$  (voir tableau 2 et 3) et en conservant toujours le même solvant (toluène).

Après l'ajout de quantité déterminée de méthanol et filtration sous vide, nous avons pu obtenir des solides blancs.

Le spectre I.R d'un de ces précipités présente les bandes d'absorption (spectre -3-) et (spectre -4-) suivant : **(Voir tableau ci-dessous)**

Fréquences ( $cm^{-1}$ )	Type des vibrations
584	Vibration de déformation du noyau aromatique
829	Vibration de déformation hors du plan des liaisons $C=C$ du noyau aromatique para disubstituée ( $CH=CH$ )
1037	Vibration d'allongement des liaisons $R-C-O$ de la fonction éther
1178	Vibration de la valence de la liaison $C=C$ du squelette du groupement aliphatique
1440	Vibration de déformation hors du plan des liaisons $C-H$ du groupement aliphatique
1610	Vibration de la valence de la liaison $C=C$ du noyau aromatique
2954	Vibration de la valence asymétrique de la liaison $CH$ du groupement aliphatique
3033	Vibration de déformation de la liaison $=C-H$ du noyau aromatique

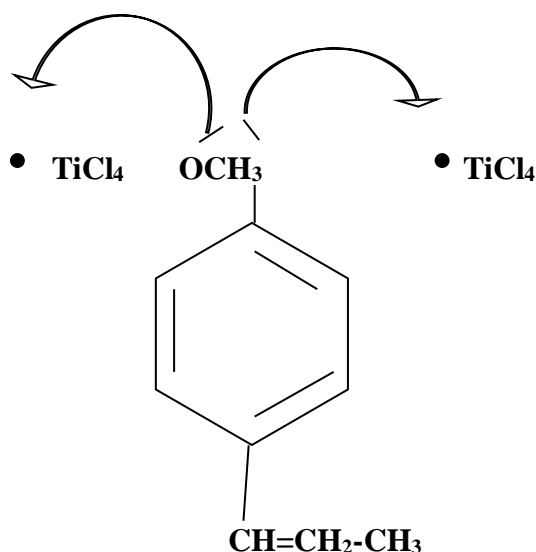
La disparition sur le spectre IR de la bande caractéristique de la double liaison C=C allylique indique la formation du polyanéthole.

Les courbes 1 et 2 donnent la variation du poids du polymère obtenu en fonction de la concentration du catalyseur. Elles montrent que dans les deux expériences la quantité de polyanéthole augmente avec l'accroissement de la concentration du catalyseur et cela à partir de 0.04787 mol/l jusqu'à la concentration 0.09574 mol/l pour les deux expériences pour cette concentration on obtient la quantité maximale du polymère.

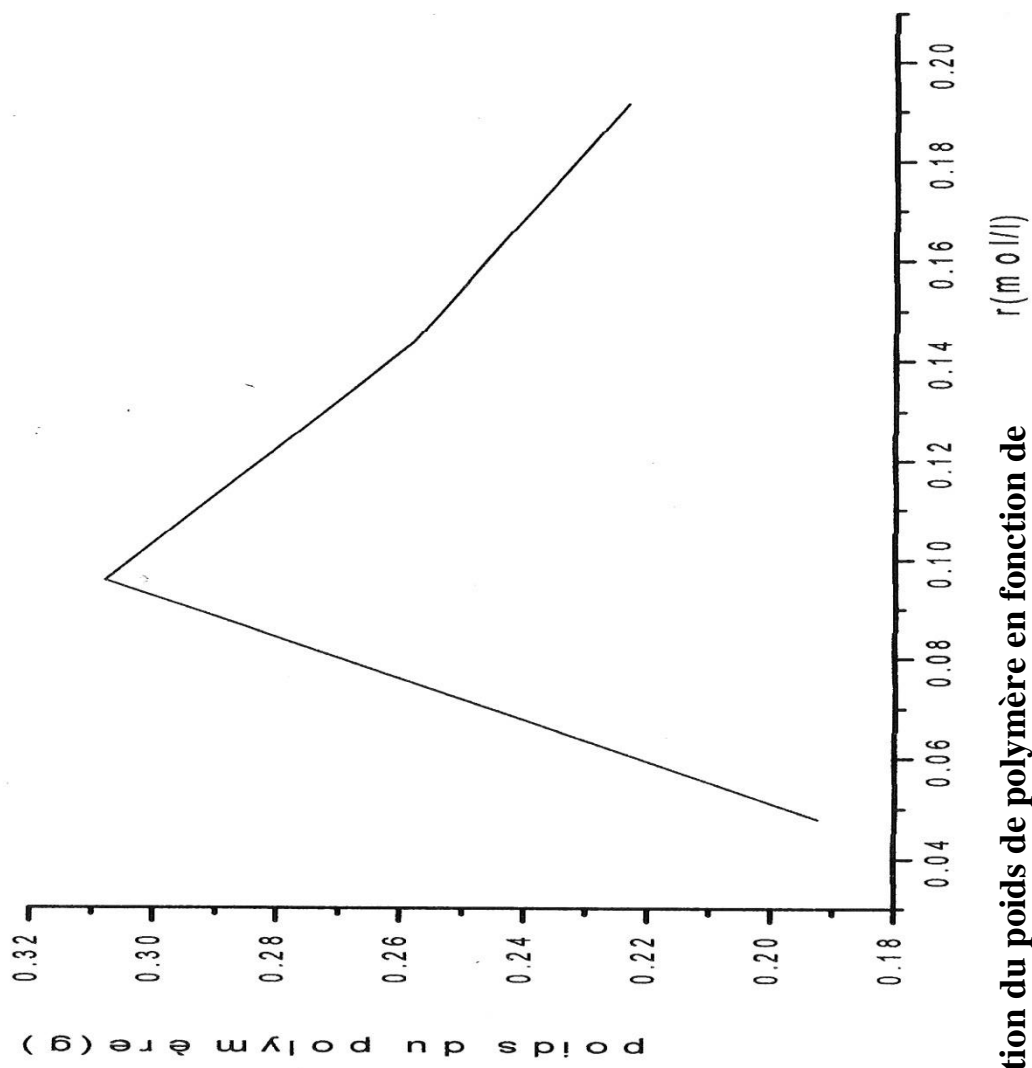
Ces courbes montrent aussi que la masse du polymère obtenue diminue à partir de la concentration du catalyseur 0.09574 mol/l dans les deux expériences.

Ces faits peuvent être expliqués en se basant sur la littérature [24] où il a été montré que la polymérisation du para-acetoxystyrène en présence de SnCl<sub>4</sub> comme catalyseur, n'est efficace que pour des concentrations élevées du catalyseur. Ceci revient au fait que le monomère possède un groupe donneur d'électrons et le catalyseur (SnCl<sub>4</sub>) possède une case vacante ce qui peut engendrer la formation d'une liaison de coordination entre ces deux espèces (monomère et catalyseur) ainsi la polymérisation ne peut commencer qu'après la saturation des groupes acétoxy, et la quantité restante du catalyseur jouera alors le rôle de précurseur de polymérisation.

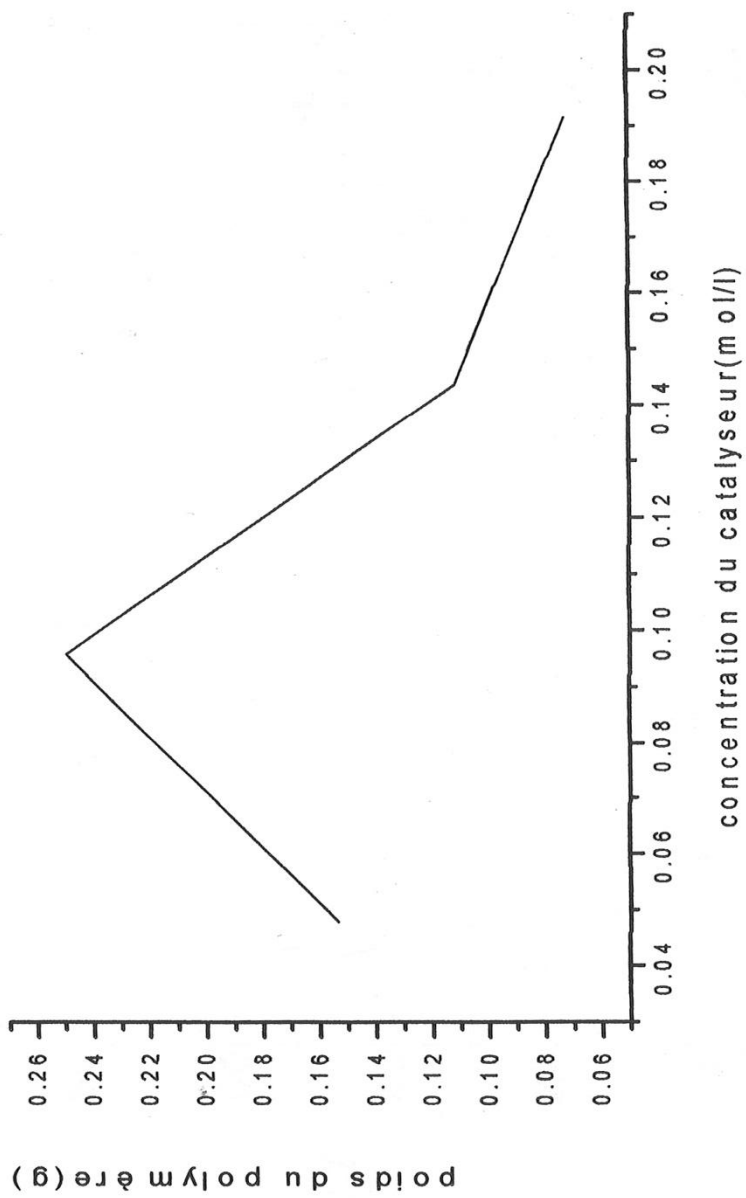
Par comparaison, on peut être concrétisée que pour des concentrations élevées du catalyseur (dans notre cas 0.09574 mol/l) ce qui donne l'opportunité à toutes les molécules du monomère (anéthol) de se saturer en formant des liaisons de coordination avec le TiCl<sub>4</sub> qui possède une case vacante.



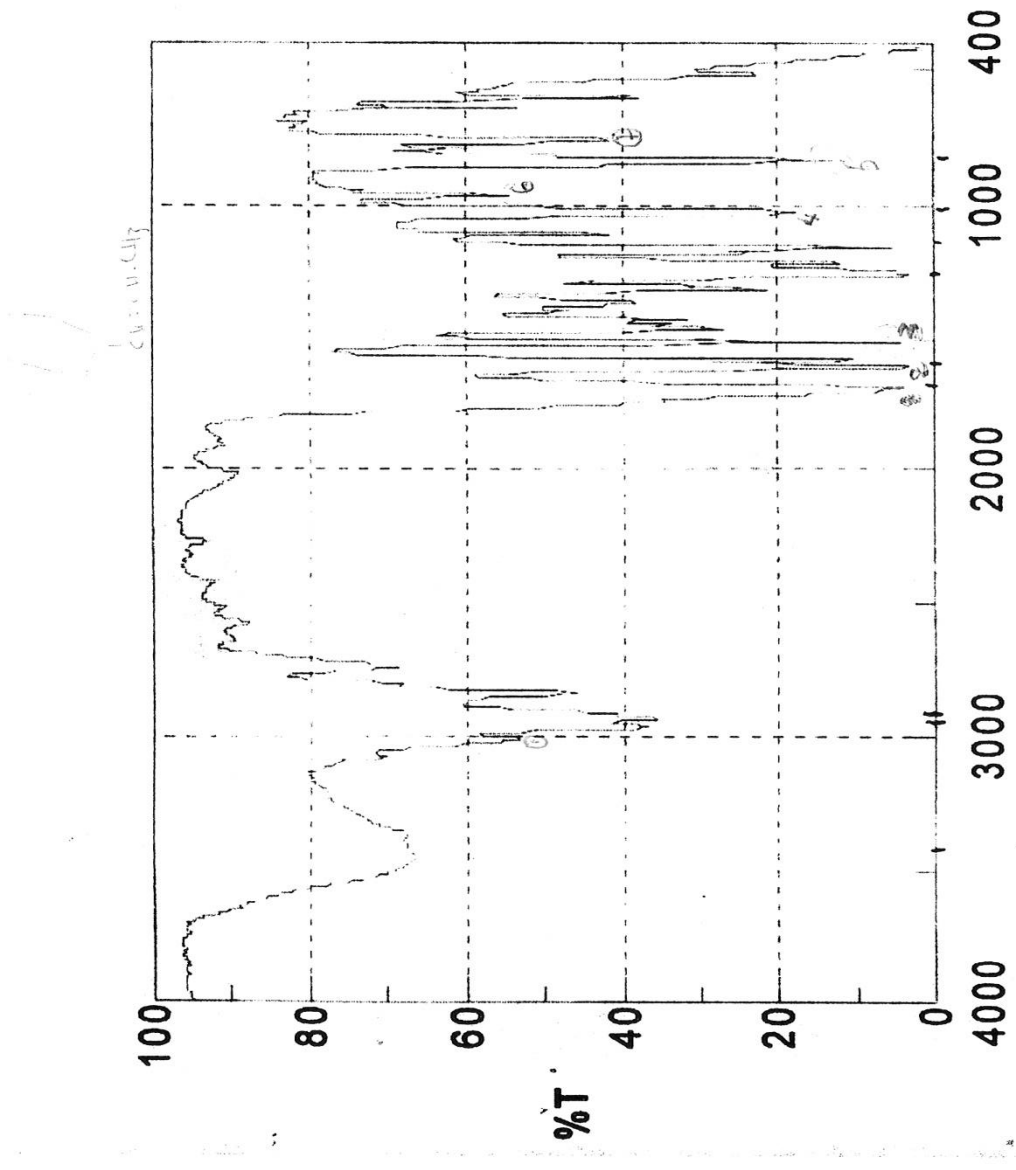
A partir de la concentration (0.09574 mol/l), on observe une diminution graduelle dans la quantité du polymère, ceci peut-être expliqué par le fait que le catalyseur devient inactif ou par le manque des centres actifs.



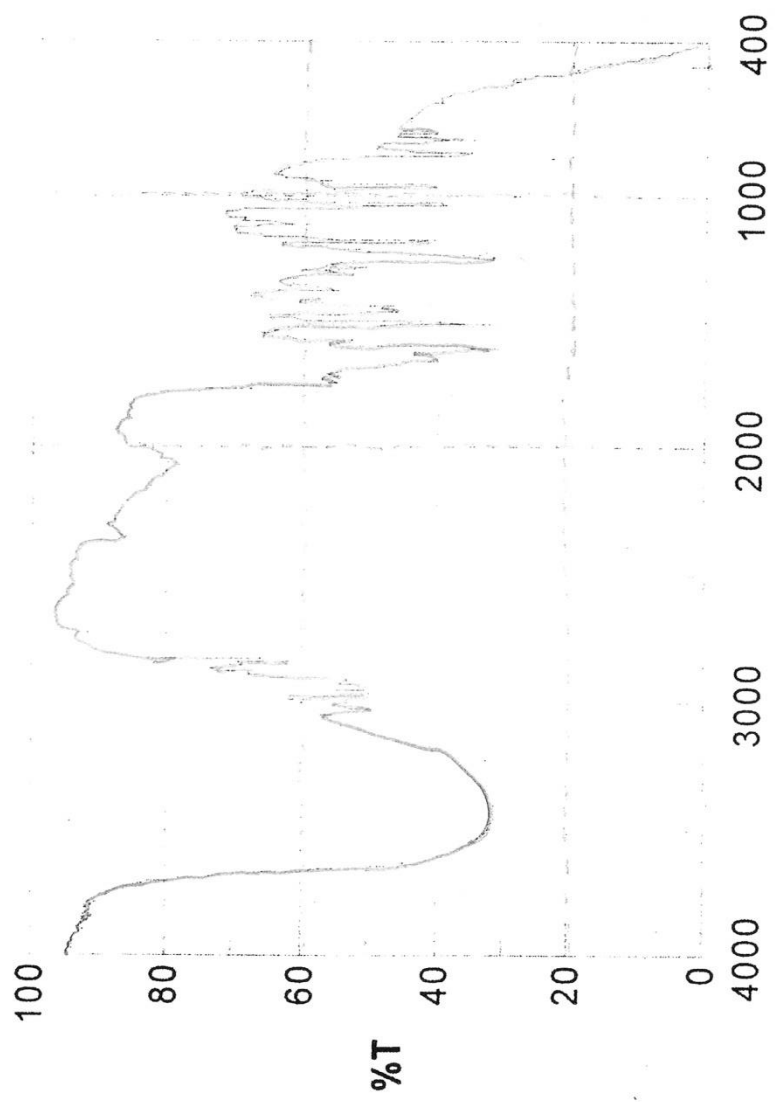
**Courbe 1 : variation du poids de polymère en fonction de concentration du catalyseur à  $t=0^{\circ}\text{C}$**



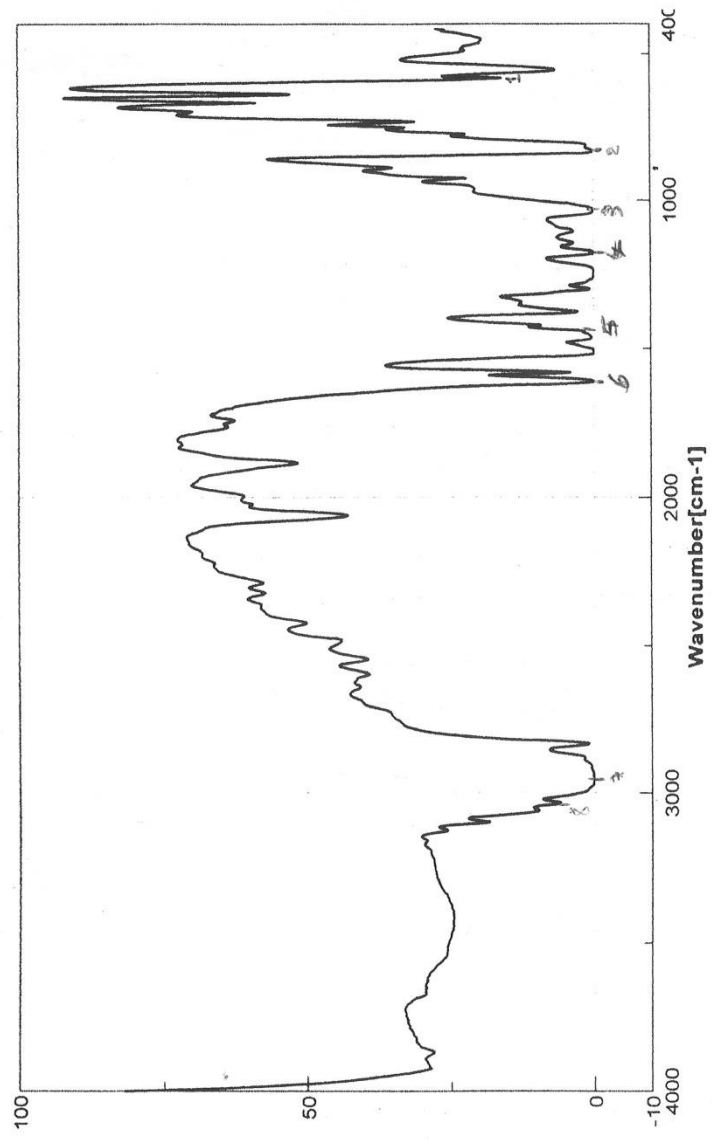
**Courbe 1 : variation du poids de polymère en fonction de concentration du catalyseur à  $t = 20^{\circ}\text{C}$**



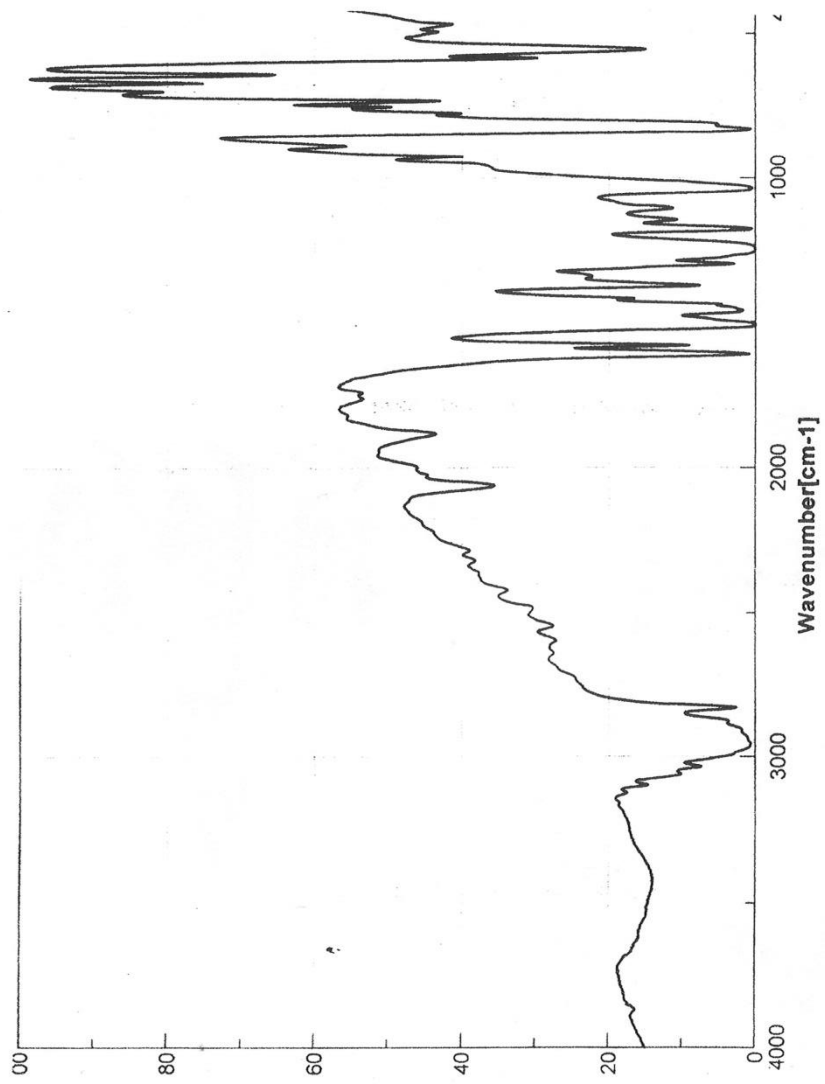
**Spectre -1- par IR de l'anéthol**  
**(La matière solide)**



**Spectre -2- IR de l'anéthol (l'huile)**



**Spectre -3- par IR de polyanthéhole à 0°C**



**Spectre -4- par IR de polyanéthole à 20°C**

# Conclusion

## Conclusion

---

### Conclusion

L'étude qualitative et quantitative de l'huile essentielle extraite à partir des huiles murs et secs de la plantes médicinales d'Anis, nous à permis d'isoler et d'identifier l'anéthol, le composant principal de l'Anis.

Nous avons procédé à l'extraction de l'anéthol par la méthode d'entraînement à la vapeur d'eau, cette essence est testée par C.CM.

Pendant la réalisation de notre projet, nous avons réalisé la polymérisation cationique de l'anéthol à cause de la présence de la double liaison oléfinique dans leur structure. La polymérisation a été favorisée par l'utilisation des catalyseurs de Lewis comme le tétrachlorure de titane et le toluène comme solvant.

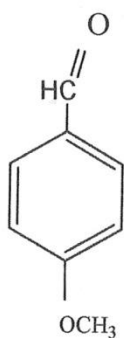
Une étude a été faite sur l'influence de la concentration sur le rendement de polymère obtenue.

Tout au long de la réalisation de ces expériences, nous avons constaté que les meilleures conditions aux quelques nous avons obtenues des bons rendements sont :

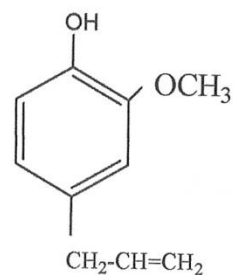
[0°C, 2 heures, 0.09574 mol/l], et les quantités des poly anéthol qui leurs correspondent respectivement sont 0.3081 et 0.2501 g.

Pour l'indentification des polymères obtenus, nous avons utilisée les méthodes spectroscopies d'infrarouge, et les méthodes physiques comme point de fusion.

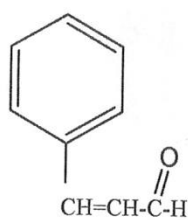
# ANNEXE



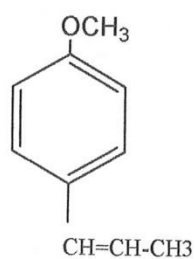
Aldéhyde anisique



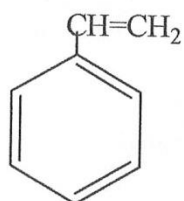
Eugénol



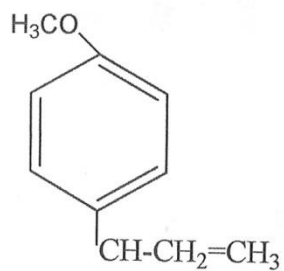
Aldéhyde cinnamique



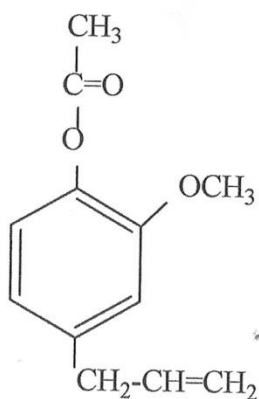
1-methoxy-4- (-1-propenyl)benzène



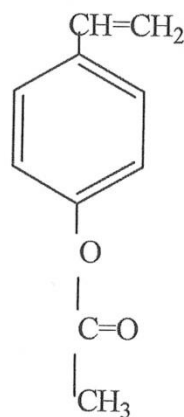
Styrène



Estragole



Acétyle Eugénol



P -acétoxystyrène

# **Référence**

# **Bibliographiques**

### Référence Et Bibliographique

[1] Imami Loubna ; Tourirat Aicha ; Contribution A L'étude Photochimique (Les Polyphénols )De Deux Espèce Pimpinella Anisum L ; Université Des Frères Mentouri Constantine1 ; 13 /06/2016 P 11

[2] <https://www.doc-developpement-durable.org/file/culture/culture-epices/anis/anis-vert.pdf> P 2

[3] Detry, Pauline ; Etude Biochimique Des Fractions Lipidiques De Graines De La Famille Des Apiacees Obtenues Par Differentes Methodes D'extraction ; Université Gembloux Agro – Bio Trch ; 2016-2017 P12

[4] Mme Dominique Laurain-Mattar, Professeur ; Utilisations Therapeutiques Des Huiles Essentielles : Etude De Cas En Maison De Retraite ; Université De Lorraine ; Le 30 Mars 2012 ; P 16

[5] Robin Deschepper ; Variabilité De La Composition Des Huiles Essentielles Et Intérêt De La Notion De ; Université D'aix-Marseille ; 19 Octobre 1990 A Gisors (27) ; P 23

[6] <http://dspace.univmsila.dz:8080/xmlui/bitstream/handle/123456789/10266/Chapitre1.pdf?sequence=1&isallowed=Y>

[7] [https://www.univusto.dz/faculte/facchimie/images/chapitre\\_i\\_separation\\_et\\_analyses\\_des\\_biomolecules.pdf](https://www.univusto.dz/faculte/facchimie/images/chapitre_i_separation_et_analyses_des_biomolecules.pdf)

[8] Hesses Thafsouth ; Simoud Sounia ; Contribution A L'étude De La Composition Chimique Et A L'évaluation De L'activité Antimicrobienne De L'huile Essentielle *Dethymus* sp ; Université Mouloud Mammeri ; 10 Juillet 2018 ; Tizi-Ouzou ; P 9

[9] Seddik Miloud ; Analyse Physico-Chimique, Chromatographique Et Spectroscopique De L'huile Essentielle D'ammoides Verticillata De La Région D'adjar. Etude De Son Activité Biologique Et Anti-Oxydante ; Université D'oran ; 2010 ; P 9 .

[10] Florence Mayer ; Utilisations Therapeutiques Des Huiles Essentielles : Etude De Cas En Maison De Retraite ; Université De Lorraine Faculté De Pharmacie ; Le 13 Octobre 1985 A Metz (57) ; P 16.

[11] Mr. Zeggai Nouh ; Caractérisation Par Gonflement De Systèmes Réseaux De Polymères/Solvant-Optimisation Du Procédé Par La Méthode De Surface De Réponse ; Université Abou Bekr Belkaïd De Tlemcen ; Le 25 Juin 2014 .P 5

[12] <https://www.dunod.com/sites/default/files/atoms/files/9782100589159/Feuilletage.pdf>

## Référence Et Bibliographique

---

- [13] Annab Farida ; Zdira Karima ; Etude De La Polymerisation Cationique Et Modification Du 4-Vinyle Chlorure De Benzyle ; Université Larbi Ben M' Hidi Oum El Bo Uaghi ; 09 / 06 / 2015 ; P 3
- [14] Guemaz Nora ; Préparation Et Etude De La Stabilité Thermique Des Polyuréthanes ; L'université Ferhat Abbas Setif ; 24 / 05 / 2012, P 5
- [15] Latifa Bensassi ; Synthèse De Copolymères Di-Blocs Amphiphiles Polystyrène Bloc Méthoxy Poly (Ethylène Glycol) Catalysée Par La Maghnite  $-H^+$  ; Université D'oran ; 05 Janvier 2012 ; P 8
- [16] V.Potapov Et S . Tatarinich , Chimie Organique . Edition Mir Moscou
- [17] A. Gherib , Chimie Thérapeutique , 1985 .
- [18] Pierre, Sciences Techniques Expérimentales, 1996.
- [19] Pratique Des Manipulations De Chimie, Presse Des Imprimeries Salgarol . Cphyrigh Salgarol . 1990
- [20] John, Robert, Chimie Moderne, Chajorie.Caseri 1977 Intier Etitions .Paris
- [21] Mémoire De Fin D'étude : «Isolement De L'anéthol A Partir De La Plante D'anis Et Etude De Sa Polymérisation Cationique » Hambi Soumia, Mosbah Rathia Promotion 2004
- [22] كمياء البوليميرات د احمد كلية الكمياء , حلب
- [23] M .Blanchade Et Desce , Chimie Organique Expérimentale, Hermann, 1987 .
- [24] Roboson F.Story And Douglasc. Hoffman, Polymer Preprints, Vol .30, N°2, 1987