

Mag CH=36

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



2002-2003

CENTRE UNIVERSITAIRE LARBI BEN M'HIDI
INSTITUT DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE
OUM EL BOUAGHI

145 Exp: CH. 53



THESE

Présentée pour l'obtention du titre de

Magister

Option : Chimie Organique Industrielle

Thème

ISOLEMENT DE (METHOXY-4 PHENYL) PROPENES
A PARTIR DE LA PLANTE DE FENOUIL
ET ETUDE DE LEUR POLYMERISATION CATIONIQUE

Présentée par

FETTAH ASMA

Soutenue le 05/12/2000 devant la commission d'examen :

Mr M. R Y, EL HILLOU	Professeur au C. Univ. O. E. B.	Président
Mr K. LAMARA	M.C au C. Univ. O.E.B.	Rapporteur
Mr M. YEKHLEF	C.C au C. Univ. de Jijel	Examineur
Mr L. BOUCHEMMA	M.C au C. Univ. O.E.B	Examineur
Mr M. BOUHENGEL	M.C au C. Univ. O.E.B	Examineur

06/A

42

DEDICACES

Je dédié ce travail à :

A celle que dieu a rendu grâce dans sa parole et dépose le paradis sous ses pieds, à ma mère, le coeur, qui s'enflamme pour éclairer mon chemin.

A celui qui a sert me donner l'espoir et le courage nécessaires pour l'accomplissement de ce travail, mon père.

A l'homme qui exprime la gentillesse en personne et ma poussé dans mes études, à toi Djamel.

A ma petite famille : Lamia, Sana, Okba, Hamza.

A mes chers frères et amis.

A mes chères soeurs et amies.

ASMA

AVANT PROPOS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie organique du centre universitaire d'OUM EL BOUAGHI, sous la direction scientifique de Monsieur K. LAMARA maître de conférence au centre universitaire d'O.E.B.

Je suis heureuse d'exprimer ma profonde gratitude ainsi que ma reconnaissance, pour ces conseils éclairés et ces encouragements qu'il m'a sans cesse prodigués, avec beaucoup de compétence et de gentillesse, et pour ces orientations tout au long de ce travail.

J'adresse l'expression de ma gratitude, et mes remerciements les plus chaleureux à Monsieur le professeur M. R. Y. AL HILLO au centre universitaire O.E.B pour ces conseils avisés et son aide précieuse qu'il m'apporte lors de l'élaboration de ce travail.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur M. BOUNKHEL maître de conférences à l'université de Setif, pour son aide précieuse.

Je tiens à remercier vivement Mlle ASSIA SID maître assistante au centre universitaire O.E.B à l'institut de chimie qui a bien voulu m'aider pour la rédaction de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent également à tout le personnel des différents services de laboratoire pour l'aide matérielle et les moyens qu'ils ont mis à ma disposition, pour mener à bien ce travail de recherche, surtout MOUSSIRA, M^r MESSABHIA, LAHCEN, MESSAOUD et MAAMERI, qu'ils ont m'apporter au bon moment.

Que tout ceux qui ont eu l'amabilité de m'aider à un moment ou un autre lors de la réalisation de ce travail.

Merci à toutes et à tous.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I : Partie théorique

1. HUILES ESSENTIELLES

- 1.1. Définition
- 1.2. Caractères
- 1.3. Production et Utilisation
- 1.4. Composition chimique

2. RAPPEL BOTANIQUE

- 2.1. Description de la plante
- 2.2. Systématique de la plante
- 2.3. Propriétés thérapeutiques

3. POLYMERES

- 3.1. Historique
- 3.2. Définition des polymères
- 3.3. Classification des polymères
 - 3.3.1. Selon la nature chimique
 - 3.3.2. Selon la structure des chaînes
 - 3.3.3. Selon l'origine
 - 3.3.4. Selon le comportement thermique
 - 3.3.5. Selon les usages technologiques
- 3.4. Stéréochimie des polymères
- 3.5. Polymérisation
 - 3.5.1. Polymérisation en masse
 - 3.5.2. Polymérisation en solution
 - 3.5.3. Polymérisation en suspension
 - 3.5.4. Polymérisation en émulsion
- 3.6. Réactions de synthèse
 - 3.6.1. Polymérisation en chaîne

3.6.1.1. Polymérisation radicalaire

3.6.1.2. Polymérisation ionique

3.6.1.3. Polymérisation par complexe des métaux de transition

CHAPITRE II : Partie expérimentale

1. CENERALITES

1.1. Produits utilisés

1.2. Méthodes d'analyse

1.2.1. Spectroscopie infrarouge

1.2.2. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

1.3. Propriétés physiques

1.3.1. Point de fusion

1.3.2. Point d'ébullition

1.3.3. Détermination de la masse moléculaire

1.3.4. Analyse thermogravimétrique

2. ISOLEMENT ET PURIFICATION DE L'HUILE DE FENOUIL

2.1. Isolement de l'huile essentielle de fenouil

2.2. Contrôle rapide de la composition de l'huile par C.C.M.

2.3. Purification de l'huile par chromatographie sur colonne

3. IDENTIFICATION DES PRODUITS ISOLES

3.1. Limonène

3.2. Anéthol et Estragol

3.3. Aldéhyde anésique

3.4. Fénone

4. SYNTHÈSE DU POLYMERÉ

4.1. Montage de la polymérisation

4.2. Polymérisation de (méthoxy-4 phényl) propènes

4.3. Caractérisation du polymère

CHAPITRE III : Discussion des résultats

1. INTRODUCTION

2. ISOLEMENT, PURIFICATION ET IDENTIFICATION DES PRENCIPES CONSTITUANTS L'HUILE DE FENOUIL

- 2.1. Isolement de l'huile de fenouil
- 2.2. Purification de l'huile de fenouil
- 2.3. Identification des produits isolés

3. POLYMERISATION CATIONIQUE DE (METHOXY-4 PHENYL) PROPENES

- 3.1. Etudes de la réaction de polymérisation
 - 3.1.1. Effet de la variation de la température
 - 3.1.2. Effet de la variation de la concentration du catalyseur
 - 3.1.3. Effet de la variation de temps

4. REACTION DE POLYMERISATION

- 4.1. Réaction globale
- 4.2. Mécanisme

5. CARACTERISATION DU POLYMERE

- 5.1. Infrarouge
- 5.2. RMN du ^1H
- 5.3. Détermination de la masse moléculaire
- 5.4. Analyse thermogravimétrique

CONCLUSION GENERALE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES



derrières Pages.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'utilisation des plantes à des fins thérapeutiques, remonte aux temps les plus reculés, mais ce n'est qu'à partir du 19^e siècle, que la médecine scientifique a commencé à s'intéresser, aux effets thérapeutiques des plantes. Aujourd'hui, plus de la moitié des molécules d'intérêt pharmacologique et industriel sont directement ou indirectement issues de substances naturelles.

Les essences contenues dans ces plantes sont des produits huileux, volatils et odoriférants. Pour les extraire, on utilise la plante entière ou une partie de la plante. Ces essences sont de composition variable, mais spécifiques de la plante à partir de laquelle on les obtient.

Les huiles essentielles, sont généralement classées en deux grandes familles; les composés terpéniques et les composés dérivés de phénol. Ces derniers contiennent un nombre important des produits styrolènes.

La polymérisation des monomères styrolènes par les amorceurs de Friedel Crafts entre dans le cadre de la chimie macromoléculaire. Les polymères, ainsi obtenus trouvent une grande application dans le domaine industriel.

Vu l'importance des polymères dans notre vie quotidienne, nous avons décidé d'étudier la polymérisation des composés phénoliques (anéthol et estragol) contenus dans l'huile essentielle issue de l'extraction à partir des grains de la plante *foeniculum vulgar*.

Ce travail est divisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre présente :
 - Les notions générales sur les huiles essentielles,
 - Un rappel botanique sur la plante *foeniculum vulgar*,
 - Une étude bibliographique sur les polymères et les réactions de polymérisations.
- Le deuxième chapitre inclut le protocole expérimental.
- Le troisième chapitre est consacré aux résultats et discussion.

CHAPITRE I

PARTIE
THEORIQUE

1. HUILES ESSENTIELLES

1.1. Définition

Les huiles essentielles sont des substances volatiles de compositions complexes et odorantes sécrétées par certains végétaux. L'essence sécrétée par une plante sert à attirer les insectes pour la pollinisation ou repousser les insectes dangereux [1]. Les huiles essentielles sont classées comme suit :

- Huiles aromatiques : pour leur odeur agréable.
- Huiles éthériques : pour leur solubilité dans l'éther.
- Huiles volatiles : Pour leurs évaporation à température ordinaire sans décomposition [2].

1.2. Caractères

Les huiles essentielles sont des produits volatils, odoriférants, que l'on extrait à partir de végétaux. Elles sont aussi appelées : essences de plantes, essences aromatiques ou essences végétales [3].

Les huiles subissent quelques changements naturels et aussi chimiques qui peuvent changer leurs caractéristiques (destruction et dégradation de leur qualité) sous l'influence de la lumière, la chaleur et l'oxygène [4].

Ces essences sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool, et les autres solvants organiques. Toute fois, il existe certaines huiles à l'état solide à température ordinaire. Elles sont généralement incolores, mais parfois elles sont les couleurs tendant vers le jaunâtre, le vert et le bleu [3].

Les essences produites par différentes espèces de plantes, varient dans leurs caractéristiques physico-chimiques selon certains facteurs, tels que les régions, les climats, l'époque et le moyen de la récolte [5].

1.3. Production et Utilisation

Les huiles essentielles sont obtenues à partir des essences naturelles par l'une des trois méthodes suivantes : Entraînement à la vapeur d'eau, extraction par un solvant volatil et macération avec utilisation d'une matière grasse comme solvant [6].

Les huiles essentielles sont utilisées pour apporter de la saveur et des arômes raffinés. Ce sont des ingrédients de base pour la préparation des parfums, des savons et des

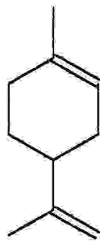
désinfectants.

Les huiles essentielles sont largement utilisées en médecine en qualité d'odorants ou d'ajouts dans les médicaments à des fins thérapeutiques [3].

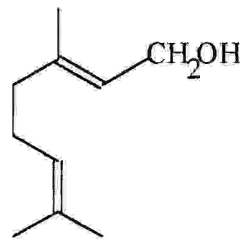
1.4. Composition chimique

Les huiles essentielles ont une composition chimique complexe, généralement elles sont classées en deux grandes familles :

Les composés terpéniques : On peut citer, le géraniol(essence de rose) et le limonène(essence d'orange).

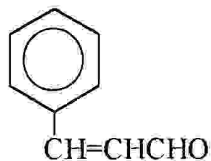


Limonène

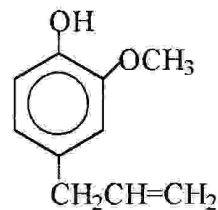


Géraniol

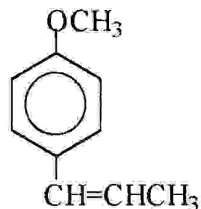
Les composés aromatiques dérivés du phénol : On peut citer, l'aldéhyde cinnamique (essence de cannelle), l'eugénol(essence de girofler), l'anéthol(essence d'anis et de fenouil) et la safrol (essence de saffras).



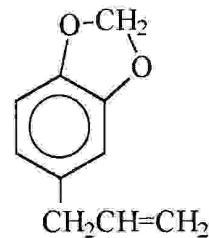
Aldéhyde cinnamique



Eugénol



Anéthol



Safrol

2. RAPPEL BOTANIQUE

2.1. Description de la plante

Le fenouil est une plante aromatique de la famille des ombellifères (*Foeniculum Vulgar*) annuelle hivernale, très répandue dans le bassin Méditerranéen et en particulier en Algérie [7].

Sa racine est fusiforme, sa tige polyramifiée de couleur verdâtre brillante, elle peut atteindre une hauteur de 80 à 150 cm, ses feuilles sont complexes de couleur verte très sombre et présentant une porosité très dense. Les tiges ont de nombreux tubules, les fleurs ombellifères complexes de couleur jaune dorée [8]. Les fruits subdivisent en deux parties pourront atteindre une hauteur de 07 mm et un diamètre de 04 mm, ont une couleur brune verdâtre et une forte odeur. Les racines de type sauvage sont légèrement amères [9].

2.2. Systématique de la plante^[10,11]

La systématique botanique de la plante se présente comme suit :

Branche :	Phanérogame.
Sous Branche :	Angiospermes.
Classe :	Dicolyèdones.
Ordre :	Ombillifères.
Famille :	Ombillifères.
Genre :	Foeniculum.
Espèce :	Vulgar.

2.3. Propriétés Thérapeutiques

Les fruits mûrs et secs qu'on appelle grains de fenouil représentent la partie essentielle et utilisable de la plante.

Ces fruits sont dotés d'un nombre important de propriétés : amélioration de l'état des gencives, diurétiques, toniques pour le tube digestif, légèrement laxatifs. Ils sont indiqués pour l'allaitement [3].

Les grains ébouillantés dans l'eau sucrée sont utilisée pour calmer les douleurs coliques et gastriques chez l'enfant [8].

3. POLYMERES

3.1. Historique

La chimie moderne a donné naissance à l'industrie des matériaux organiques de synthèse, dont leur apparition a entraîné le monde dans une révolution comparable à celle de la métallurgie au dernier siècle [12].

On peut considérer que la science des polymères a véritablement commencé dans les années vingt du vingtième siècle, grâce au chimiste allemand Herman Staudinger qui fut le premier à imaginer le concept de macromolécule [13]. Ce concept trouva au début une forte opposition, mais à partir des années trente les scientifiques commencèrent à accepter l'idée de l'existence de molécules extrêmement longues. Staudinger étudia la structure et les propriétés de ces macromolécules et ces travaux ont constitué une base solide pour la science des polymères[14].

La deuxième grande découverte dans le domaine de cette science est celle du savant américain Wallace Hume Corothers qui, à la fin des années vingt, synthétisa pour la première fois ces fameuses macromoléculaires dont le polyamide [15].

La synthèse totale de macromolécules a été rendue possible grâce à la découverte d'une macromolécule de fécondité exceptionnelle qui permit rapidement la synthèse d'autres types macromoléculaires. L'essor de la science des polymères a connu les meilleurs débuts dans les années vingt [16].

Des les années quatre-vingt, l'utilisation des polymères dans les domaines techniques a connue un accroissement substantiel. Les polymères sont la matière première pour la fabrication de la plupart des produits synthétiques tels que les plastiques, les colles et les peintures [12].

De nos jours, la production totale de polymères est estimée en dizaine de millions de tonnes. En dernier lieu, signalons que L. H. Backeland semble être le premier à avoir utilisé le terme plastique autant que substantif pour désigner une classe de produits issus de la chimie organique, ce que nous appelons les polymères. Actuellement, le substantif plastique est toujours employé dans le langage courant pour dénommer toute substance à base de macromolécules synthétiques.

3.2. Définition de Polymère

C'est une molécule obtenue par la répétition d'une unité constitutive comportant un groupe d'atomes liés par des liaisons covalentes. Les unités plus petites à partir desquelles le polymère est formé sont appelées monomères (motifs élémentaires) [17]. Ce processus peut être schématisé comme suit :



où M est la molécule de monomère, M_n est la molécule de polymère, n le nombre des motifs monomères de la macromolécule (le degré de polymérisation) [17].

Lorsque les motifs élémentaires sont tous identiques, le polymère est appelé homopolymère, dans le cas contraire c.-à-d. de natures différentes on l'appelle copolymères [18].

3.3. Classification des Polymères

Il existe plusieurs modes de classification des polymères selon les propriétés retenues pour les caractériser. Nous indiquons ci-après les classifications les plus courantes.

3.3.1. Selon la nature chimique^[19]

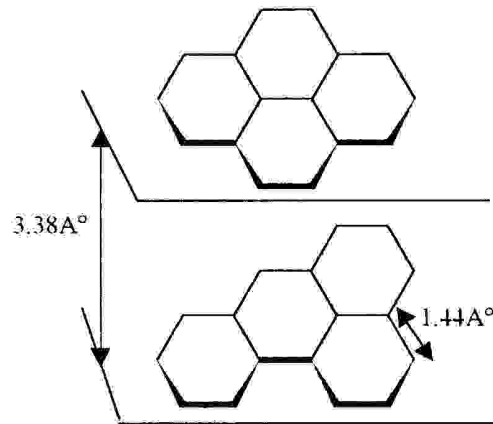
a- Polymères minéraux : Sont constitués par des chaînes renfermant un seul corps simple comme, le diamant, le graphite, le phosphore et le soufre. Ou par des chaînes renfermant plusieurs hétéronomes comme, les silicates, les acides polyphosphoriques et les chlorures de polyphosphonitriles.

b- Polymères organiques : C'est la classe la plus riche, ils constituent presque la totalité des polymères d'utilisation courante. Les principaux polymères organiques de synthèse sont : les polyoléfines, les polyvinyliques, les polyamides, les polyester, les polyacryliques et les polydiènes.

c- polymères mixtes : Sont doués de propriétés intéressantes dont une bonne résistance thermique (300-350°C). L'hétéroatome peut être soit dans la chaîne principale soit dans les motifs latéraux.

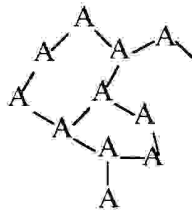
3.3.2. Selon la structure des chaînes

a- Polymères linéaires au monodimensionnels : Leur propriété remarquable est la souplesse ou l'élasticité, ils représentent environ 70% des polymères actuellement fabriqués dans le monde [20]. On distingue deux classes principales:



Enchaînement s'étendant dans deux directions de l'espace (le graphite).

c- Polymères tridimensionnels : Se sont des réseaux à trois dimensions, ils représentent environ 30% des polymères industriels. Ils sont beaucoup moins élastiques que linéaires [16].



Enchaînement s'étendant dans trois directions

3.3.3. Selon l'origine

a- Polymères naturels : Existents dans la nature et sont nombreux. Parmi ces polymères on peut citer les polymères biologiques dont la cellulose est formée de motifs glucoses et les protéines qui sont des polyamides formés de motifs d'acides aminés. Leur importance économique et leur rôle dans les mécanismes vitaux ont assuré une place de premier ordre depuis les trois dernières décades [19].

b- Polymères synthétiques : Les molécules monomères qui permettent l'obtention de ces polymères n'existent pas dans la nature. Cependant, on peut remarquer que les structures réalisées par synthèse sont souvent proches de celles des polymères naturels [22].

c- Polymères de transformation : Ils sont obtenus par modification des chaînes macromoléculaires naturelles ou synthétiques, ce processus s'effectue par des transformations chimiques des fonctions portées par les unités monomères. On cite comme exemple, les traitements chimiques de la cellulose donnant les dérivés cellulosiques [23].

3.3.4. Selon le comportement thermique^[24]

a- Thermoplastiques : Soumis à une élévation de température modérée, les polymères deviennent mous mais sans modification des liaisons chimiques.

b- Thermodurcissables : Les températures élevées provoquent des réactions de pontage et réticulations irréversibles qui conduisent à des réseaux rigides tridimensionnels.

c- Thermoélastiques : L'objectif recherché actuellement est la mise au point de polymères capables de conserver l'élasticité à des températures modérément élevées, afin de palier à la limitation thermique qui est le point faible des élastiques actuels

3.3.5. Selon les usages technologiques^[23]

a- Fibres synthétiques : On peut citer, le nylon, le tergal, le coton et la soie.

b- Plastomères : Ce sont les plastiques au sens large regroupant les thermodurcissables et les thermo-plastiques.

c- Elastomères : Doués de propriétés élastiques et/ou caoutchoutiques.

3.4. Stéréochimie des polymères^[25,26]

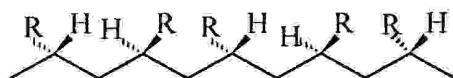
La formation des chaînes macromoléculaires, par les réactions de polymérisation, donne lieu à de nombreuses possibilités d'irrégularités structurales. En polymérisation vinylique les motifs monomères peuvent s'unir régulièrement dans le même sens (enchaînement tête à queue) ou en sens inverse (tête-à-tête et queue à queue).

La chaîne polymère se constitue par une alternance de groupements méthylène et d'atome de carbone portant quatre substituants différents, ces carbones asymétriques peuvent exister sous deux configurations spatiales distinctes, R ou S.

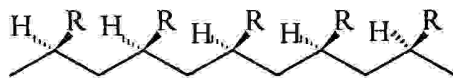
D'où on peut distinguer plusieurs types de polymères vinyliques qui diffèrent entre eux par la configuration spatiale de leurs carbones asymétriques ; ainsi ; si tous les carbones asymétriques ont la même configuration spatiale R ou S. On parle de polymère isotactique.

Lorsque la configuration spatiale des atomes asymétriques est inversée à chaque addition d'une molécule de monomère ; on obtient un polymère syndiotactique.

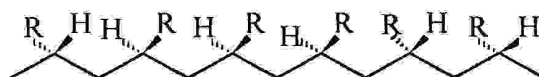
Dans le cas où la configuration spatiale peut être alterner sans suivre aucun ordre, on obtient un polymère atactique.



Polymère isotactique



Polymère Syndiotactique



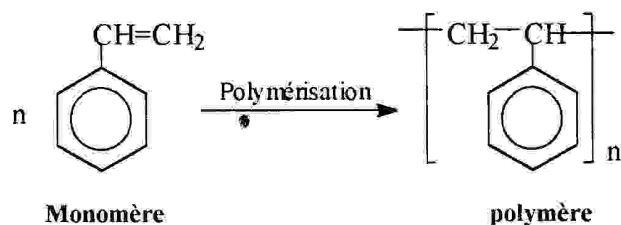
Polymère atactique

Trois types stéréochimiques fondamentaux de polymères

3.5. Polymérisation

Les polymères sont synthétisés en reliant les molécules de monomères entre elles par des liaisons chimiques covalentes.

Cette réactivité chimique de monomères résulte de la présence de groupements fonctionnels capables de former des liaisons chimiques avec d'autres molécules de monomères [12]. Ce processus peut être expliqué par l'exemple suivant :



où n est le degré de polymérisation.

La polymérisation peut se faire en masse, en solution, en suspension et en émulsion

3.5.1. Polymérisation en masse

Réalisée en ajoutant un catalyseur au monomère liquide, où deux cas peuvent se présenter :

- a- Le polymère est soluble dans le monomère et le liquide devient de plus en plus visqueux [13].
- b- Le polymère est insoluble, il se précipite et le monomère est s'adsorbe sur la surface du polymère. Cette méthode est peu employée pour la fabrication de grande quantité de polymère, on néanmoins l'utilise pour la fabrication de glaces ou de blocs de polyméthylmethacrylate (ce corps est soluble dans le monomère) [13].

3.5.2. Polymérisation en solution

Le monomère est en solution dans une grande quantité de solvant, qu'il faut ensuite évaporer, cette méthode est peu employée [20].

1.5.3. Polymérisation en suspension

Le monomère catalysé dispersé dans une solution aqueuse par agitation énergique, se fragmente en sphères ; contrairement à la première méthode. La chaleur de la réaction peut-être aisément évacuée. Les stabilisateurs de suspension (talc, alumine, bentonite) sont ajoutés pour empêcher l'agglomération des particules. Le lavage des perles permet l'élimination des impuretés pour obtenir des produits purs [27].

1.5.4. Polymérisation en émulsion

L'utilisation d'agent émulsifiant (savons, acides gras sulfonés) conduit à une émulsion de particules plus petites que dans le cas précédent.

La polymérisation s'effectue à l'aide d'un catalyseur soluble dans l'eau. Ce procédé favorise l'obtention de produits de masses moléculaires plus grandes, mais l'inconvénient majeur est l'élimination très difficile des agents émulsifiants [27].

3.6. Réactions de Synthèse^[27, 28]

On distingue deux mécanismes entièrement différents pour la formation des hauts polymères. Dans les réactions de polycondensation, les macromolécules produites par des

réactions chimiques entre les groupements fonctionnels réactifs des monomères comme, la formation des polyesters et les polyamides.



Polyesters



Polyamides

Par contre les réactions de polymérisations en chaîne, produites via la formation de centres actifs A^* qui fixent successivement de nombreuses molécules de monomères.



La réaction de polymérisation en chaîne se déroule en trois étapes : Réaction d'amorçage ou de formation de centres actifs, réaction de propagation et éventuellement des réactions de terminaisons.

3.6.1. Réaction de polymérisation en chaîne

La caractéristique commune dans les réactions de polymérisation en chaîne, est la formation des centres actifs qui ne préexistent pas dans le monomère. D'après la nature de centres actifs, on distingue plusieurs types de réactions de polymérisation : la polymérisation radicalaire, la polymérisation ionique et la polymérisation par complexes de métaux de transition [28].

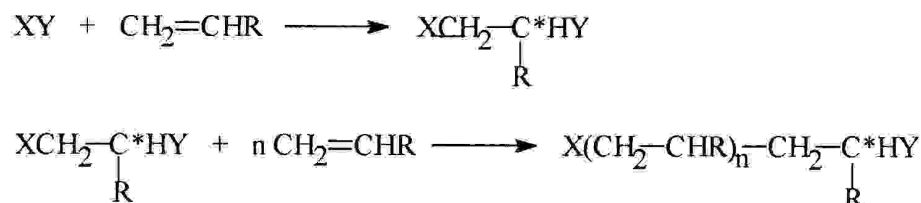
3.6.1.1. Polymérisation radicalaire

La polymérisation radicalaire, dont laquelle les centres actifs sont des radicaux libres qui se fixent sur l'un des deux carbones de la double liaison du monomère. Le nouveau radical formé réagit avec le monomère et la réaction s'enchaîne [27].

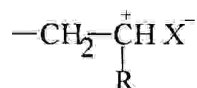


3.6.1.2. Polymérisation ionique

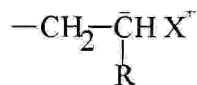
La polymérisation ionique est une réaction dans laquelle l'extrémité croissante de la macromolécule où le centre actif renferme deux groupements polaires entre lesquels vient s'insérer une molécule de monomère [27].



Dans la polymérisation cationique des monomères vinyliques, le carbone portant la liaison active est polarisée positivement et la croissance s'effectue sur le carbocation

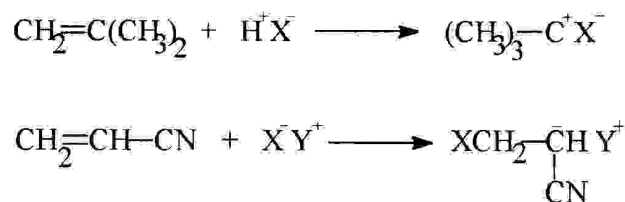


Par contre dans la polymérisation anionique, le carbone est polarisé négativement et la croissance s'effectue sur le carbanion.

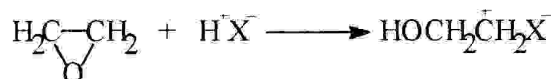


Dans le cas de la polymérisation de l'isobutène par BF_3 ou AlCl_3 , la vitesse de polymérisation est très grande, même à très basse température et varie très peu avec la température. Ces résultats sont incomparables avec une polymérisation par voie radicalaire, dans laquelle la vitesse décroît rapidement quand la température s'abaisse [27].

Les monomères vinyliques sont classés, d'après leur facilité de polymérisation par des amorceurs acides H^+X^- ou basique X^-Y^+ . Les monomères portent des groupements électrorépulseurs, facilement polymérisés par les amorceurs acides. Alors que les monomères facilement polymérisés par les amorceurs basiques portent des groupements électroattractifs [27].



La polymérisation ionique des monomères vinyliques est la mieux connue, mais il est aussi possible de polymériser ioniquement des monomères par ouverture de cycles ou de liaisons multiples autres que la double liaison C=C. Les réactions d'ouverture de cycle sont appelées réactions de polyaddition [27].



Polymérisation cationique

La polymérisation du styrène par l'acide sulfurique a été déjà signalée par **Berthelot**, et de nombreux travaux sur ce type de polymérisation par les catalyseurs de **Friedel Crafts** ont été effectués par Staudinger et coll. [27].

Le mécanisme de polymérisation dépend de constituants du système monomère - solvant - catalyseur ou bien des conditions opératoires (température, pureté des réactifs). Ceci explique le très grand nombre d'hypothèses avancées pour les différents mécanismes d'amorçage, de propagation et de terminaison [15].

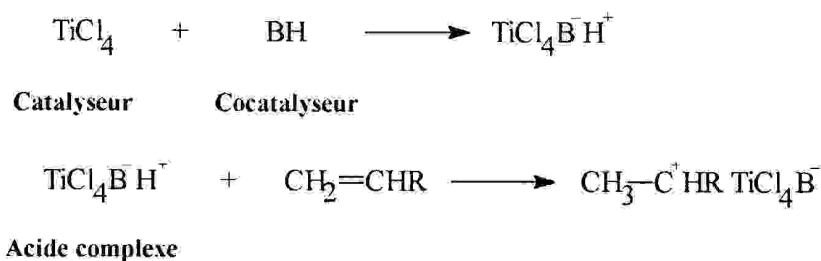
a- Réaction d'amorçage

Les amorceurs des polymérisations cationiques sont des accepteurs d'électrons que l'on peut diviser en trois classes, les acides de **Brønsted** comme H_2SO_4 , HClO_4 , H_3PO_4 , HCl , les acides de **Lewis** comme BF_3 , AlCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , et les composés capables de donner naissance à des cations actifs comme $(\text{Ph})_3\text{CCl}$, I_2 .

L'amorçage par les acides protoniques, se produit par fixation du proton sur un carbone de la double liaison et la formation d'un carbocation sur le carbone voisin, qui se propage la polymérisation.



Dans le cas d'amorçage par les acides de **Lewis**, la présence d'un cocatalyseur permettant de former un acide complexe, qui peut céder un proton au monomère, en formant un carbocation.



L'intervention du cocatalyseur a été prouvée par certaines réactions, par exemple la polymérisation de l'isobutène par le tétrachlorure de titane s'arrête pour de faible conversion du monomère lorsque la concentration en cocatalyseur est très faible [27].

L'influence de la nature de l'amorceur sur la vitesse et le degré de polymérisation varie suivant les monomères. Dans le cas où le monomère est de type isobutène, les catalyseurs les plus acides donnent les plus grandes vitesses et les degrés les plus élevés de polymérisation. Dans le cas où l'eau est le cocatalyseur suppose, l'activité décroît dans l'ordre suivant :



On observe aussi le même phénomène où le monomère est de type styrène. Mais la variation est inverse pour les masses moléculaires, qui décroissent quand l'acide est plus fort. Ceci a été interprété comme résultant de transfert au monomère qui se produit une alcoylation **Friedel Crafts** du noyau aromatique [15].

b- Réaction de propagation

Au cours du stade de propagation, la longueur de la chaîne augmente par additions successives d'unités monomères, chacune d'elle donne le carbocation le plus stable [17].



c- Réaction de terminaison

Les réactions de terminaison ou réactions de transfert de polymérisations cationiques peuvent se produire par expulsion d'une espèce ionique (perte de proton) ou fixation d'un anion (composé extérieur) [27].

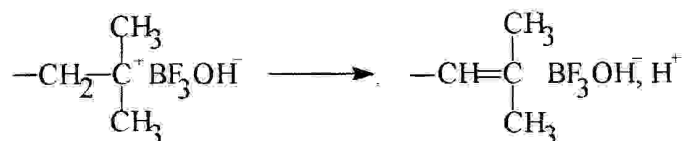
Perte de proton

a- Réaction unimoléculaire :

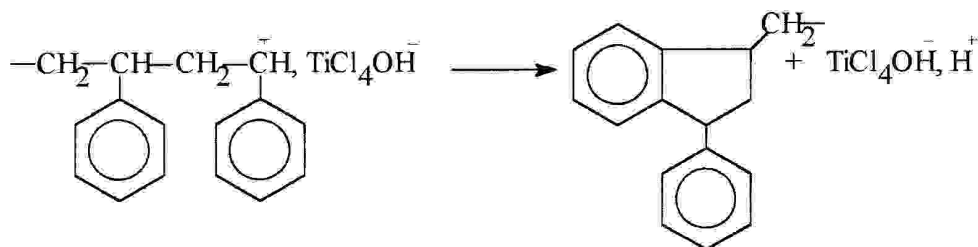
1-



2-



3-



Réaction bimoléculaire :

**b- Capture d'anion**

Réaction unimoléculaire :



Réaction bimoléculaire :

**3.6.1.3. Polymérisation par complexes des métaux de transition^[29]**

La découverte des catalyseurs basés sur les métaux de transition, a contribué au progrès de la polymérisation des oléfines et revêt une importance industrielle au niveau du développement des matériaux polymériques.

Les catalyseurs Ziegler-Natta s'obtiennent par réaction des métaux de transition de groupes IV à VIII comme le Titane, le Vanadium et le Chrome avec des hydrures ou des

dérivés organiques (alkyl ou aryle) des métaux de groupe I et III comme les dérivés organoaluminiques.

Les polymérisations amorcées par ces composés sont souvent appelées polymérisations par coordination, ce qui suppose que le centre actif forme un complexe d'association avec le monomère. De cette façon, la formation de structures stéréorégulières au cours de la croissance de la macromolécule est favorisée.

Les premiers catalyseurs préparés par Ziegler ont été synthétisés par réduction à température ambiante d'un métal de transition (TiCl_4) avec un organométallique soluble (AlEt_3) dans un solvant hydrocarboné inerte.

CHAPITRE II

**PARTIE
EXPERIMENTALE**

1. GENERALITES

1.1. Produits utilisés ^[30,31]

1.1.1. Solvants

- **n-Hexane** : Très inflammable, facile à éliminer.
- **Acétone** : Très inflammable, irritant.
- **Ether diéthylique** : extrêmement inflammable, facile à éliminer, explosif.
- **Dichlorométhane** : inflammable, facile à éliminer, forme des émulsions toxiques, absorption cutanée élevée.
- **Ether de pétrole** : Très inflammable, facile à éliminer.
- **Toluène** : Toxique, narcotique, irrite la peau et les muqueuses.
- **Méthanol** : Très inflammable, toxique par inhalation et ingestion.
- **Xylène** : Toxique, narcotique, irrite la peau et les muqueuses.
- **Ethanol** : Très inflammable

1.1.2. Réactifs

- **Acide chlorhydrique** : Très corrosif, provoque de graves brûlures.
- **Acide sulfurique** : Très corrosif, provoque de graves brûlures, réagit exothermiquement avec l'eau.
- **Brome** : Irrite les yeux et la peau, très toxique par inhalation et provoque de graves brûlures chimiques.
- **Bichromate de sodium** : Forme des composés métalliques, très toxique.
- **Tétrachlorure d'étain** : Volatil en contact avec l'air, toxique par inhalation et au toucher.
- **Dinitro-2, 4 phénylhydrazine** : Très toxique par ingestion.

1.2. Méthodes d'analyses

1.2.1. Spectroscopie infrarouge ^[32]

On a procédé à l'établissement de spectres infrarouge de produits extraits, réagissants et synthétisés dans l'intervalle $4000-600\text{ cm}^{-1}$ avec utilisation d'un spectrophotomètre type **BECKMAN Acculab**^{T.M. 9}.

Les échantillons à l'état liquide, sont étalés respectivement sur deux fenêtres d'une cellule en NaCl. Par contre les échantillons solides sont dissous dans un solvant et mélangés avec le nujol et analysés sous forme de film.

1.2.2. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire(RMN)^[33]

La spectroscopie RMN est une méthode d'identification sûre et rapide de la structure d'une molécule, beaucoup moins fastidieux que les analyses chimiques indispensables auparavant.

Pour analyser les produits obtenus on a utilisé un spectrophotomètre type **BRUCKER AC 250 MHZ**. Les échantillons sont analysés dans le chloroforme déterré (CDCl_3).

1.3. Propriétés physiques

1.3.1. Point de fusion

La mesure du point de fusion a nécessité l'utilisation d'un appareil type **BUCHI 510**, T(0-300°C).

1.3.2. Point d'ébullition

La détermination du point d'ébullition des produits liquides à été réalisé par la méthode classique qui basée sur l'utilisation d'un tube capillaire.

1.3.3. Détermination de la masse moléculaire

De nombreuses méthodes existent pour la détermination de la masse moléculaire, nous décrivons seulement les deux méthodes les plus courantes.

a- Viscosimètre :

C'est la méthode la plus ancienne et répondeur pour caractériser les polymères [34]. La mesure de la viscosité de polymère en solution diluée est un procédé fréquemment employé

dans les laboratoires et dans l'industrie [35]. On utilise généralement des viscosimètres de type **UBBELHODE** qui permettent de mesurer la viscosité (η), d'une solution de concentration C .

La viscosité intrinsèque (η) et la masse moléculaire M_w d'un échantillon, sont calculés par l'application de la loi de MARC-HOUKING,

$$\eta = K (M_w)^\alpha$$

Dans laquelle les deux paramètres K et α sont des constantes pour un couple polymère-solvant à une température donnée [36].

b- Perméation chromatographique sur gel (PCG)

La technique de (PCG) a été développée vers 1960, c'est une méthode pour la détermination de la masse moléculaire d'un polymère [37].

Les détecteurs sont différentiels, ils comparent le flux sortant de la colonne avec le solvant pur. Cette méthode, convenablement étalonnée, permet d'obtenir très rapidement M_w , M_n et la courbe de distribution [38].

1.3.4. Analyse thermogravimétrique(ATG)

La technique thermogravimétrique notée ATG ou TG est adaptée à l'étude des variations de masse en fonction de la température. Les mesures s'effectuent à l'aide d'un thermobalance qui comporte trois parties fondamentales; le balance proprement dite, qui assure la pesée en continu de l'échantillon ; le four avec sa régulation de la température ; le dispositif automatique [39].

L'ensemble expérimental doit permettre de soumettre l'échantillon à des conditions opératoires divers et bien définies pour régler la pression.

Le résultat d'une expérience se traduit par le tracé d'une courbe thermogravimétrique où la masse de l'échantillon portée en ordonnée et la température en abscisse[40].

L'appareil qu'on a utilisé est de marque **PERKIN ELMER TGA7**.

2. ISOLEMENT ET PURIFICATION DE L'HUILE DE FENOUIL

Nous avons appliqué les méthodes classiques de séparation et des tests chimiques pour isoler et identifier les principes actifs contenus dans l'huile essentielle de la plante de fenouil.

2.1. Isolement de l'huile de fenouil ^[41]

Dans un ballon de 1000 ml, contenant 150 g de grains de fenouil et 500 ml d'eau distillée, on a plongé une baguette en verre pour assurer une ébullition homogène. Le ballon est muni d'un condensateur en position inclinée afin de faciliter l'écoulement du distillat qui a été obtenu de volume (500 ml), après l'opération de distillation. Ensuite, ce distillat est introduit dans une ampoule à décanter. L'extraction à l'aide de dichlorométhane a permis d'obtenir une phase aqueuse et une autre organique. Cette dernière est séchée à l'aide un agent de séchage Na_2SO_4 pour éliminer les traces d'eau. Après filtration et évaporation du solvant, on a obtenu 3,6 g d'huile de fenouil avec un rendement de 2,4%.

2.2. Contrôle rapide de la composition de l'huile de fenouil par C.C.M. ^[42]

A l'aide d'un tube capillaire on a déposé sur une plaque d'alumine (Al_2O_3) une petite quantité d'échantillon sous forme d'une tâche. Cette dernière est introduite dans une cuve de développement contenant un éluant (mélange dichlorométhane et éther de pétrole de polarité 10:90%; 20:80% et 100% en volume). Lorsque le front du solvant est approximativement 0.5 cm de l'extrémité supérieure de la plaque, celle ci est retirée, séchée et puis exposée aux lumières ultraviolettes, qui montre l'existence de quatre tâches de différents facteurs de rétention 0.94; 0.61; 0.51 et 0.22.

2.3. Purification de l'huile de fenouil par chromatographie sur colonne ^[43]

Dans un bêcher de 300 ml contenant 75 g de silice 40 (70-230 mesh), on a ajouté un volume de dichlorométhane, sous agitation jusqu'à obtention d'un bouillant. Ce dernier est versé dans la colonne de façon qu'on obtienne une phase homogène sans bulles d'air. La dernière opération consiste à rajouter une couche de sable afin de niveler la surface. Le produit à purifier est introduit dans la colonne à l'aide d'une pipette de pasteur de façon à former une couche uniforme. On ouvre doucement le robinet de la colonne et on laisse le produit se diviser jusqu'à la surface du sable. Après, on ajoute le solvant éluant (éther de pétrole-dichlorométhane) et on recueille les phases dans des erlens de 25 ml On effectue des

tests par CCM pour déterminer le contenu de chaque erlen et on rassemble les contenus semblables. Après évaporation du solvant, on obtient 0.1g (2.77%) de limonène, 2.8g (77.77%) d'un mélange d'estragnol et d'anéthol. 0,23g (6.38%) d'aldéhyde anésique et 0.01g (0.27%) de fénone.

3. IDENTIFICATION DES PRODUITS ISOLES

3.1. Limonène (C₁₀H₁₆) : Liquide incolore, P_{eb} = 176°C. Littérature P_{eb} = 176°C [41].

I.R. (net) ν_{\max} (cm⁻¹): 3060; 3000; 2900; 1630; 1440; 1380; 1170; 1070; 1040; 940; 910; 830.

3.1.1. Préparation de tétrabromolimonène ^[31]

Vu le risque de cette réaction, on a réalisé cette manipulation sous une hotte aspirante.

Dans un ballon de 250 ml, on dissout 0.75 g de limonène dans 15 ml de chloroforme. On ajoute goutte à goutte une solution de brome (5% dans le CHCl₃) tout on agitant. La persistance de la couleur de la solution de brome indique la fin de la réaction qui dure 45 minutes.

Après évaporation du solvant, on obtient 2.33 g d'un liquide huileux a une couleur rouge brique, qui est le tétrabromolimonène.

3.1.2. Purification du tétrabromolimonène ^[31]

Le tétrabromolimonène obtenu précédemment est purifié par chromatographie sur colonne, on utilise la silice 40 (70-230 mesh) et l'éluant n-hexane-dicloromethane (40-60% en volume). Après évaporation du solvant, on obtient un précipité. Ce dernier est dissou dans une quantité suffisante de l'éthanol chaud. Le tétrabromolimonène est cristallisé par refroidissement. Après filtration sous vide on a obtenu 2.15 g de cristaux blancs de point de fusion de 105°C Littérature P_f=105°C [44]. Le rendement de la réaction est évalué à 92.3%.

I.R. dans le CH₂Cl₂, ν_{\max} (cm⁻¹): 2920; 2890; 2820; 1430; 1410; 1360; 1210; 1080; 980; 950; 520; 480.

3.2. Estragnol et anéthol (C₁₀H₁₂O) : Liquide incolore.

I.R. (net) ν_{\max} (cm⁻¹): 3060; 3000; 2900; 2840; 1630; 1600; 1570; 1500; 1460; 1430; 1300; 1250; 1180; 1120; 1050; 1000; 930; 830; 780; 650.

RMN ^1H (250 MHz) dans le CDCl_3 , δ (ppm): 7.5(d, 2H); 7.3(d, 2H); 7.0(d, 2H); 7.0(d, 2H); 6.55(d, 1H); 6.25(m, 2H); 5.4(dd, 1H); 5.35(m, 1H); 3.9(s, 3H); 3.9(s, 3H); 3.5(d, 2H); 2.1(dd, 3H).

3.2.1. Préparation de l'acide anésique ^[31]

On a introduit lentement dans un erlenmeyer de 250 ml contenant 15 g de glace et 15 ml d'acide sulfurique concentré (97%), 1.48 g d'un mélange de l'estragol et de l'anéthol. On a chauffé le mélange réactionnel jusqu'à 30°C, puis on a ajouté quelques gouttes d'une solution aqueuse de bichromate de sodium ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 95%, jusqu'à ce que le mélange prenne une coloration verte foncée. On maintient la température du mélange entre 25-60°C et on a continué l'addition de la solution oxydante. Pour assurer une oxydation totale, on chauffe le contenu de l'erien dans un bain de vapeur 70-80°C pendant 10 minutes puis on ajoute 15g de glace. Le mélange réactionnel est ensuite soumis à une extraction par le dichlorométhane (trois fois 100 ml), la phase organique isolée est lavée par 50 ml d'eau distillée, séchée par le Na_2SO_4 et filtrée. Après évaporation du solvant on a obtenu 1.33 g d'acide anésique sous forme d'un solide de couleur brune et de point de fusion 155-156°C.

3.2.2 Purification de l'acide anésique

L'acide anésique obtenu précédemment est traité avec 10 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium (2N) puis filtré. Le filtrat obtenu est neutralisé à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique (2N), jusqu'à quand la solution devenait acide. Puis l'on extrait avec l'éther diéthylique (trois fois 50 ml). La phase organique ainsi obtenue est séchée à l'aide de Na_2SO_4 anhydre et filtrée. Après évaporation du solvant, on a obtenu 0.70 g d'acide anésique de couleur jaunâtre et de point de fusion 170-174°C (Littérature 174°C [45]).

I.R., dans le nijol ν_{max} (cm^{-1}): 3200-2500(large); 2900; 1700; 1600; 1500; 1460; 1380; 1180 1120; 1050; 990; 870; 790; 630.

3.2.3 Préparation de méthoxy-4 benzoate de méthyle ^[30]

Dans un ballon de 100 ml contenant 10 ml de méthanol et 0.5 ml d'acide sulfurique concentré (H_2SO_4) 97%, on a introduit 0.70 g d'acide anésique tout en agitant. On a chauffé le mélange jusqu'à ébullition pendant une heure et on a refroidit par la suite jusqu'à la température ambiante. On a transféré le mélange dans une ampoule à décanter contenant 15 ml d'eau distillée. L'extraction du produit se fait à l'aide de l'éther éthylique

(deux fois 25 ml). La phase organique isolée est lavée successivement par 10 ml d'eau distillée, 10 ml d'une solution aqueuse NaHCO_3 (5%) pour éliminer les traces d'acide, et finalement 10 ml d'une solution saturée de NaCl . On a ajouté à la phase organique 1 g de Na_2SO_4 pour éliminer les traces d'eau et on a filtré. Après évaporation du solvant on a obtenu 0.29 g d'un liquide huileux de couleur brune, ce dernier fut purifié par chromatographie sur colonne de silice 40, on a obtenu 0.2 g de méthoxy-4 benzoate de méthyle sous forme des cristaux blancs, de facteur de rétention $R_f = 0.46$, et point de fusion située entre 48-50°C. Littérature $P_f = 49^\circ\text{C}$ [45]. Le rendement de la réaction est évalué à 41.42%.

I.R., dans le nujol $\nu_{\text{max.}}$ (cm^{-1}) : 2960; 2920; **1700**; **1590**; **1500**; 1440; 1370; 1260; 1170; 1110; 1050; 980; **860**; 790; 710; 630.

RMN ^1H dans le CDCl_3 , δ (ppm) : 8.0(d, 2H); 6.9(d, 2H); 3.9(s, 3H); 3.85(s, 3H).

3.3. Aldéhyde anésique ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$) : Liquide incolore, $P_{\text{eb}} = 248^\circ\text{C}$. Littérature $P_{\text{eb}} = 248^\circ\text{C}$ [45].

I.R., (net) $\nu_{\text{max.}}$ (cm^{-1}) : **2980**; 2940; **1720**; 1690; **1630**; **1600**; **1510**; 1460; 1390; 1300; 1280; 1250; 1230; 1180; 1120; 1050; 860; 780; 620.

3.3.1 Préparation de dinitro-2,4 phénylhydrazone ^[44]

On a dissout 0.2 g de dinitro-2,4 phénylhydrazine dans 10 ml de méthanol et on a ajouté avec précaution 0.4 ml d'acide sulfurique concentré. Après refroidissement on a prélevé 2 ml auxquels on a ajouté 2 à 3 gouttes d'aldéhyde anésique, tout en agitant. On laisse le mélange reposer pendant 10 minutes, on filtre le précipité et on lave avec l'eau distillée. Après filtration on a obtenu le dérivé dinitro-2,4 phénylhydrazone sous forme de cristaux rouge brique de point de fusion de 253°C (Littérature 253°C) [46].

I.R., dans le nujol $\nu_{\text{max.}}$ (cm^{-1}) : **3200**; 2980; 2940; **1690**; 1600; 1510; 1460; 1390; 1250; 1225; 1180; 1120; 1050; 1020; 950; 860; 780; 690; 620.

3.4. Fénone: Liquide incolore.

I.R., (net) $\nu_{\text{max.}}$ (cm^{-1}) : 2950; 2930; **1725**; 1660; 1580; 1500; 1450; 1360; 1320; 1260; 1170; 1120; 1040; 910; 850; 620.

4. SYNTHESE DU POLYMERE

4.1. Montage de la polymérisation

Le monomère a été purifié par chromatographie sur colonne avant chaque réaction de polymérisation.

La réaction de polymérisation a été menée d'une manière à éviter tout contact avec l'air humide.

L'évolution de la réaction fut testée d'une façon régulière par C.C.M..

Le tétrachlorure d'étain (SnCl_4) a été utilisé comme catalyseur et le toluène comme solvant.

Le montage utilisé lors de cette polymérisation est constituée par le dispositif réactionnel suivant : Un ballon tricol de 100 ml ; Une plaque chauffante équipée d'un agitateur magnétique ; un bain d'huile ; un thermomètre et un réfrigérant munit d'un tube rempli de silice (gel bleu) anhydre pour empêcher tout contact avec l'air humide.

4.2. Polymérisation de (méthoxy-4 phenyl) propènes ^[47]

Dans un ballon tricol de 100 ml, équipé d'un thermomètre, un barreau magnétique et un tube rempli par de la silice anhydre, on a introduit 0,5 g (3.378 mmol) de monomère, 10 ml de toluène. Puis on lui a ajouté avec précaution le tétrachlorure d'étain 0.10 g (0.34 mmol) goutte à goutte à l'aide d'une seringue. Le mélange réactionnel a été maintenu sous agitation constante pendant deux heures et demi à une température ambiante.

Après on a ajouté lentement un excès de méthanol tout en agitant, on a remarqué la formation d'un précipité blanc. On a continué l'agitation pendant 10 minutes et on a laissé reposer 15 minutes. Le solide obtenu est récupéré par filtration sous vide. La purification du polymère fût réalisée par plusieurs lavages avec le méthanol. On obtient 0.15 g de poly(méthoxy-4 phenyl) propènes avec un rendement de 30%.

Le filtrat est concentré par évaporation sous pression réduite, le résidu est purifié par chromatographie sur colonne on utilise la silice 40 (70-230 mesh) et un mélange d'éther de pétrole - dichloromethane (90:10; 80:20; 70:30; 50:50 en volume) comme éluant.

On a récupéré, une masse 0.15 g du monomère non réagissante et 0.15 g d'olégomères sous forme de semi-solide qui sont solidifiés à une basse température.

I.R., dans le chloroforme ν_{max} (cm^{-1}): 3000; 3060-3040; 2850; **1600; 1580; 1500**; 1460; 1390; 1320; 1250; 1200; 1180; 1140; 1060; 960; **870**; 780; 700.

CHAPITRE III

DISCUSSION DES RESULTATS

1. INTRODUCTION

La polymérisation des produits naturels a une grande importance en chimie des macromolécules et dans l'industrie. Vu cette importance, nous avons opté d'extraire les huiles essentielles à partir d'une plante aromatique de la famille des ombilifères connue sous le nom de *foeniculum vulgar*. Elle est très répandue dans le bassin méditerranéen. La partie la plus utilisée de la plante est ses fruits mûrs et secs que l'on appelle les grains de fenouil [3,7].

Nous avons essayé de réaliser la polymérisation des produits phénoliques (anéthol et estragol) prédominants dans l'huile essentielle de cette plante dans des conditions bien déterminées (la température, la concentration du catalyseur, le temps de la réaction).

La première partie est consacrée à l'isolement, purification et identification des composés constituant l'huile essentielle de la plante *foeniculum vulgar*. Les produits obtenus sont caractérisés par des méthodes d'analyses spectroscopiques (IR et RMN ^1H), des tests chimiques et quelques propriétés physiques.

Dans la deuxième partie, on a étudié la polymérisation cationique du (méthoxy-4 phényl) propènes (anéthol et estragol) dans des conditions bien déterminées tels que la température, la concentration du catalyseur et le temps de la réaction.

Le polymère synthétisé a été identifié par des méthodes spectroscopiques, thermiques et quelques propriétés physiques.

2. ISOLEMENT, PURIFICATION ET IDENTIFICATION DES PRINCIPES CONSTITUANTS L'HUILE DE FENOUIL

2.1. Isolement de l'huile de fenouil

Par l'entraînement à la vapeur d'eau et l'extraction liquide-liquide par le dichlorométhane (DCM), nous avons pu isoler l'huile de fenouil.

L'analyse de cette huile par chromatographie sur couches minces a montré la présence de quatre tâches, dont des facteurs de rétention sont respectivement : 0.94, 0.51, 0.31 et 0.22 (schéma 1). Ceci montre l'existence d'au moins quatre composés.

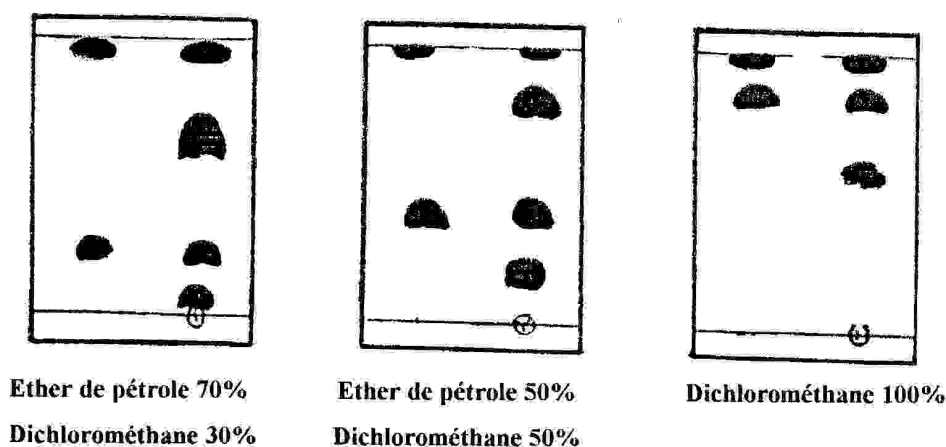


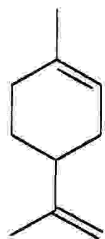
Schéma 1 : C.C.M. de l'huile de fenouil dans des différents systèmes du solvants

2.2. Purification de l'huile de fenouil

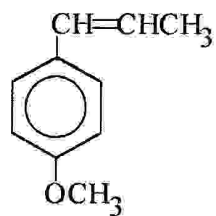
La purification de l'huile de fenouil a été réalisée par chromatographie sur colonne en utilisant la silice 40 (70-230 mesh). Cette opération a permis d'isoler les principes constituants de l'huile de fenouil et d'obtenir les résultats suivants :

La première fraction contient (2.77% en masse) de limonène (1), la deuxième fraction qui est majoritaire (77.77% en masse), est un mélange de deux produits isomères l'anéthol (2) et l'estragol (3).

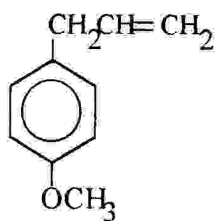
La dernière fraction contient l'aldéhyde anésique (4) (6.38% en masse) et un produit probablement le fénone (5) (0.27% en masse). Ces deux composés ont été séparés par chromatographie sur colonne en utilisant la silice 40 (70-230 mesh) comme phase stationnaire et un mélange de solvants (l'éther de pétrole et le dichlorométhane 70:30, 50:50 et 100% en volume) comme éluant.



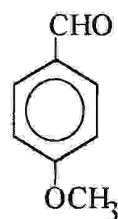
Limonène (1)



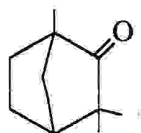
Anéthol (2)



Estragol (3)



Aldéhyde anésique (4)



Fénone (5)

2.3. Identification des produits isolés

2.3.1. Le limonène (C₁₀H₁₆)

Le limonène obtenu précédemment est un liquide incolore bouillant à 176°C et a une odeur agréable sentant le citron. On le rencontre dans la nature sous sa forme dextrogyre (D) ou lévogyre (L) suivant l'huile essentielle qui le renferme. Le limonène est optiquement actif, ceci qui dû à la présence d'un carbone chiral dans sa structure [48].

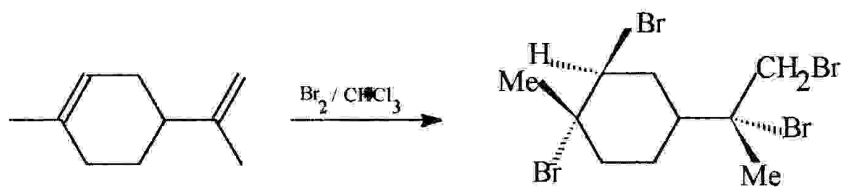
Le spectre infrarouge de limonène montre la présence d'une bande d'absorption à 3060 cm⁻¹ correspond à la vibration des liaisons C-H oléfiniques, une bande à 3000-2920 cm⁻¹ caractéristique à l'absorption des liaisons C-H et une bande d'absorption à 1630 cm⁻¹ correspond à la vibration des liaisons C=C oléfiniques.

Addition du Br₂ (Bromation)

Le caractère principal de la double liaison est celui de non-saturation, auquel correspond la possibilité de réactions d'additions, favorisées par faible énergie de la liaison π (60 kcal/mol) [49]. D'autre part, la forte densité électronique localisée au niveau d'une double liaison, ainsi que la disponibilité des électrons π, facilitent l'attaque des réactifs électrophiles (H⁺, X⁺, R⁺, ...) [50].

L'addition du brome sur les deux doubles liaisons du limonène passe par la formation de l'ion bromonium positivement chargé (intermédiaire ponté), suivi d'une attaque par l'arrière de l'ion halogène négativement chargé, ce qui conduit à une addition trans [50] (schéma 2).

Le tétrabromolimonène (6) obtenu sous forme de cristaux blancs, de formule brute (C₁₀H₁₆Br₄), ayant un point de fusion 105°C correspondant exactement à la valeur de littérature [44].



Tétrabromolimonène (6)

Schéma 2.

L'analyse du spectre infrarouge du tétrabromolimonène obtenu précédemment (**figure 1**) nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- La disparition des bandes d'absorption à 3060 cm^{-1} et à 1630 cm^{-1} , correspondent à la vibration des liaisons C-H et C=C oléfiniques respectivement.
- L'apparition d'une bande d'absorption à 560 cm^{-1} caractérise les vibrations des liaisons C-Br.

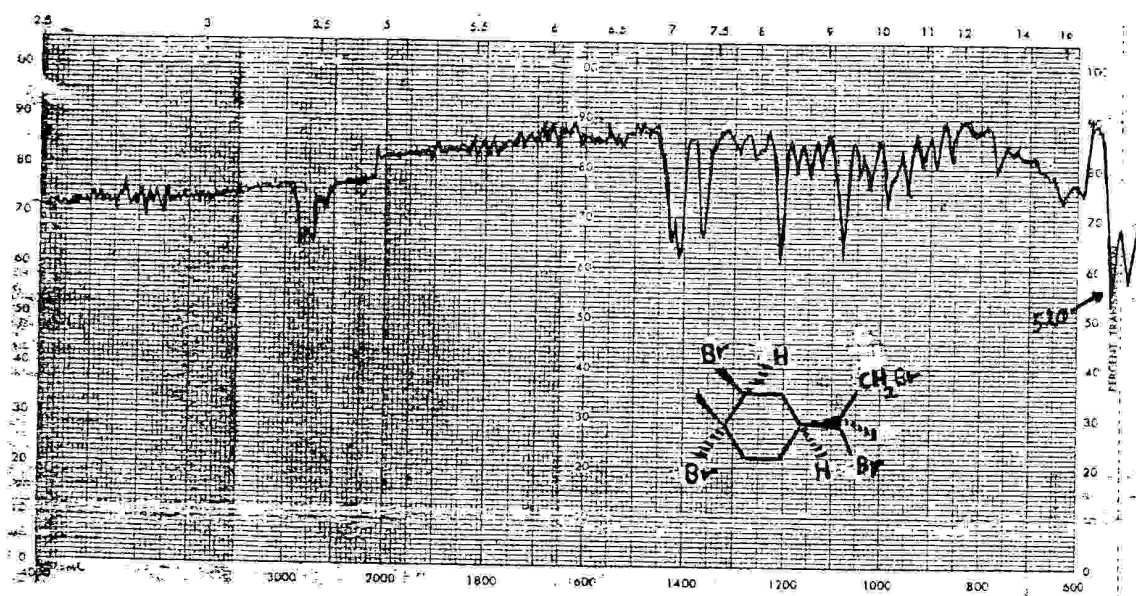


Figure 1 : Spectre infrarouge du tétrabromolimonène

2.3.2. L'anéthol et l'estragol ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$)

Le spectre infrarouge de la deuxième fraction (**figure 2**) indique la présence d'un système aromatique donnant des bandes d'absorptions à 1600 , 1570 et 1500 cm^{-1} . Ainsi que d'autres bandes d'absorptions :

$\nu_a = 3060\text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration d'élongation des liaisons C-H oléfiniques.

$\nu_b = 2920\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration d'élongation des liaisons C-H.

$\nu_c = 1630\text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration d'élongation des liaisons C=C oléfiniques.

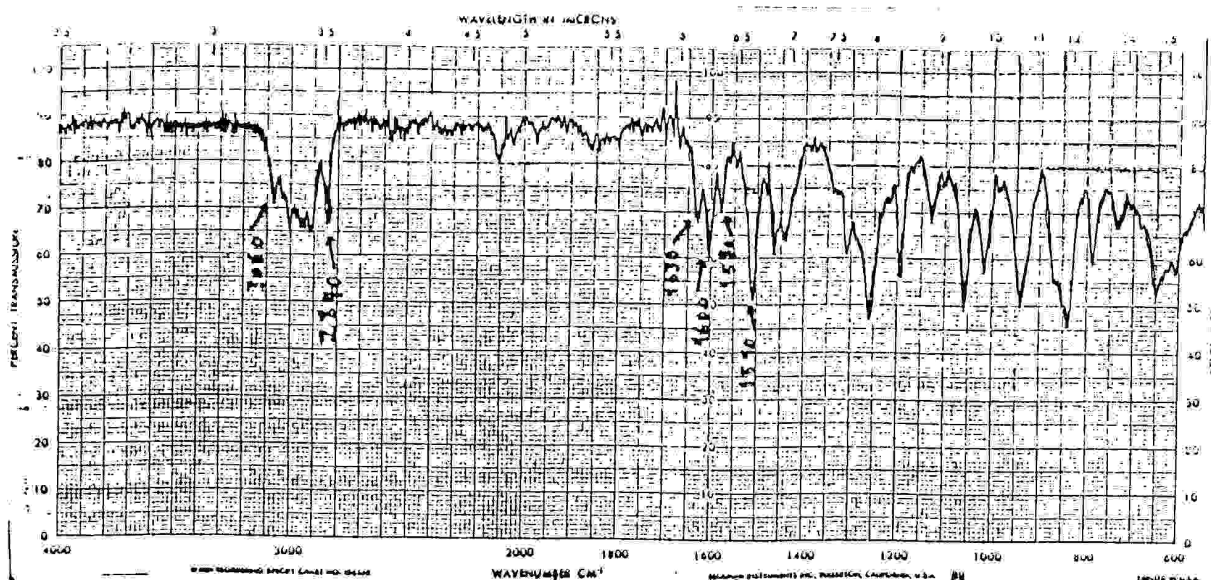


Figure 2 : Spectre infrarouge d'anéthol et d'estragol

L'analyse du spectre RMN ^1H de la deuxième fraction (**figure 3**) montre l'existence de deux produits isomères, l'anéthol (**2**) et l'estragol (**3**).

Le doublet au voisinage de 7.5 ppm est attribué au deux protons H-3 et H-5 d'anéthol, le doublet à 7.3 ppm provient de deux protons H-3 et H-5 d'estragol, le quadruplet au voisinage de 7.0 ppm est attribué au quatre protons 2 H-2, 2 H-6 d'estragol et d'anéthol respectivement, le doublet à 6.55 ppm et le multiplet à 6.25 ppm correspondent aux deux protons H_a et H_b d'anéthol. Le doublet-doublet à 5.4 ppm et le multiplet à 5.35 ppm proviennent des deux protons H_c d'estragol. Le singulet au voisinage de 3.9 ppm est attribué aux six protons des groupements OCH_3 d'estragol et d'anethol. Le doublet à 3.5 ppm est attribué aux deux protons H_a d'estragol et le doublet-doublet à 2.1 ppm est attribué aux trois protons H_c d'anéthol.

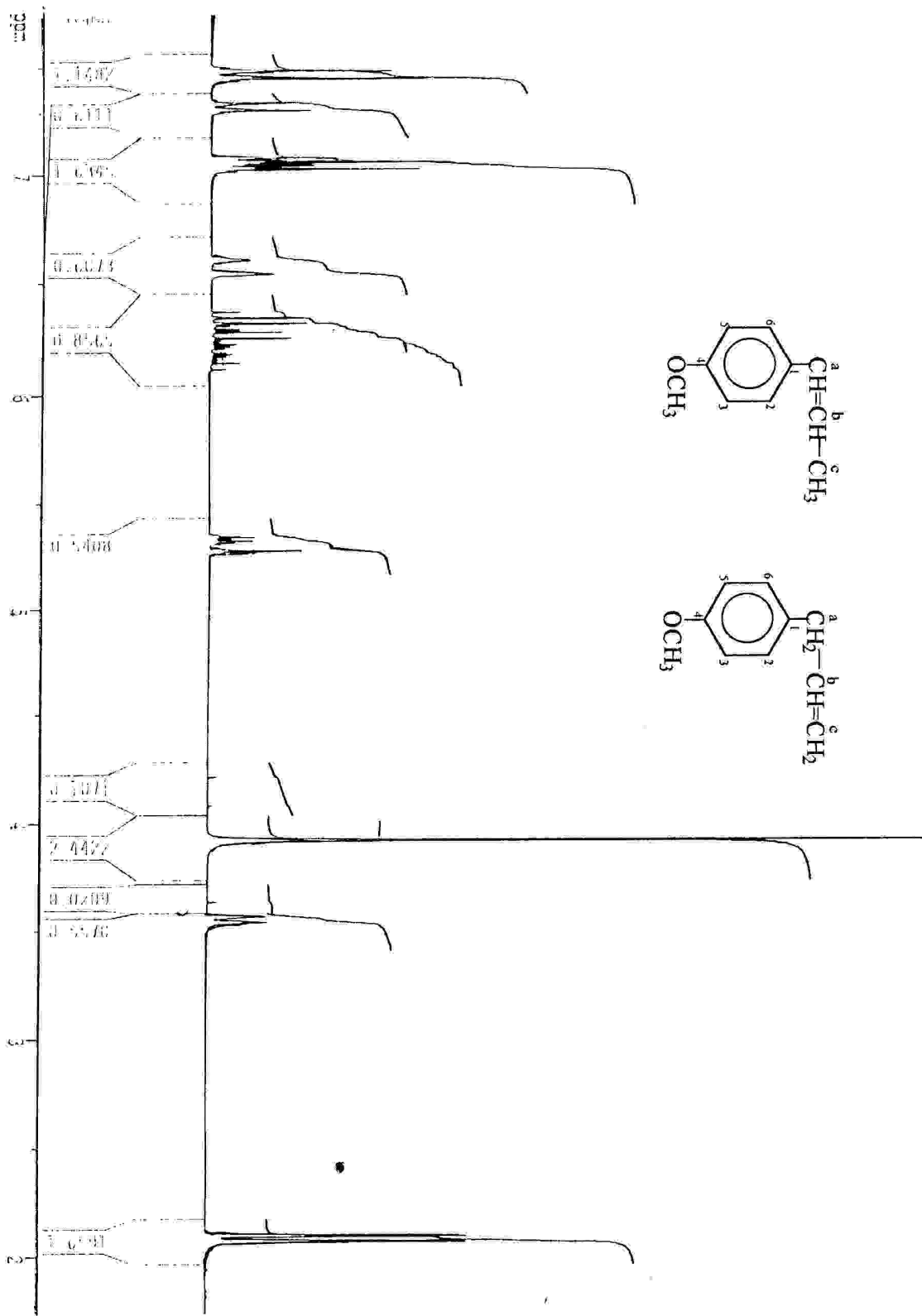


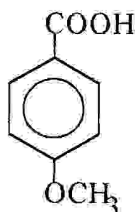
Figure 3 : Spectre RMN ^1H du mélange d'anéthol et d'estragol

a) Réaction d'oxydation

Préparation de l'acide anésique

Les alkyls benzènes (R-Ar) sont facilement oxydables par les agents d'oxydation classiques comme, le permanganate de potassium (KMnO_4) et le bichromate de sodium ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) en milieu acide. Une telle oxydation n'affecte pas le noyau benzénique, elle conduit à des acides carboxyliques aromatiques [48].

L'oxydation du mélange d'estragol et d'anéthol donne l'acide anésique (7) sous forme d'un solide jaunâtre, de formule brute ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$) et d'un point de fusion $170\text{-}174^\circ\text{C}$. Le rendement de la réaction est évalué à 87.5%.



Acide anésique (7)

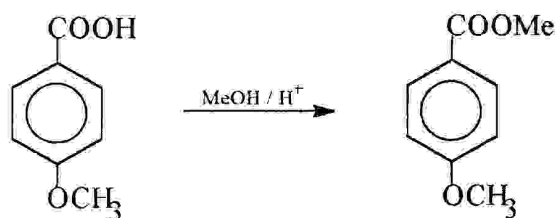
L'analyse du spectre infrarouge de l'acide anésique obtenu précédemment montre la disparition des bandes à 3060 et 1630 cm^{-1} caractéristiques aux vibrations d'absorptions des liaisons C-H et C=C oléfiniques et l'apparition de deux bandes à $3200\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ (bande large) et à 1670 cm^{-1} qui sont attribuées respectivement aux vibrations des liaisons O-H et C=O du groupement carboxyle (COOH).

b- Estérification de l'acide anésique

Préparation de méthoxy-4 benzoate de méthyle

Les esters sont généralement préparés par réaction d'un alcool avec un acide carboxylique en présence d'un acide minéral servant comme catalyseur.

La réaction d'estérification s'effectue par chauffage à reflux d'un mélange d'acide anésique et un excès de méthanol, catalysé par l'acide sulfurique (H_2SO_4). Cette réaction conduit à la formation de méthoxy-4 benzoate de méthyle ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$) (8) (schéma 3). Ce dernier est un produit sous forme de cristaux blancs ayant une température de fusion de $48\text{-}50^\circ\text{C}$ (littérature 49°C) [49] et un rendement de 42%.



Méthoxy-4 benzoate de méthyle (8)

Schéma 3.

L'analyse du spectre infrarouge du Méthoxy-4 benzoate de méthyle (8) (figure 4), montre la disparition de la bande d'absorption située entre $3200-2500\text{ cm}^{-1}$, correspond à la vibration des liaisons O-H du groupement carboxyle (COOH) et le déplacement de la bande d'absorption de 1670 cm^{-1} vers 1700 cm^{-1} , qui correspond à la vibration des liaisons C=O du groupement ester (COOCH₃).

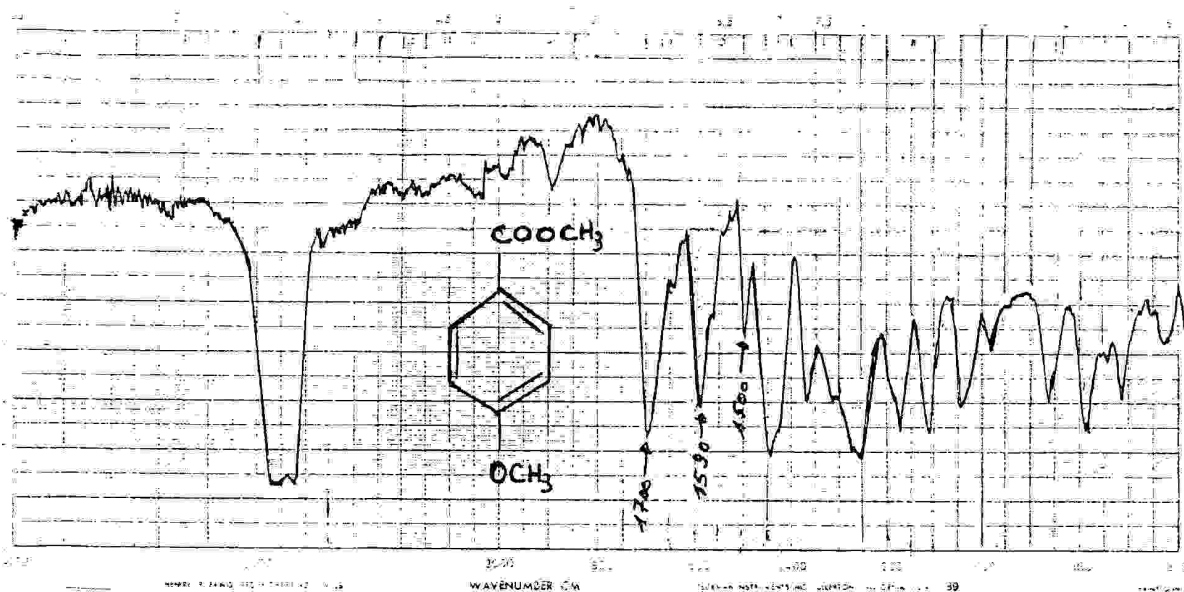


Figure 4 : spectre infrarouge de méthoxy-4 benzoate de méthyle

Le spectre RMN ¹H de l'ester (Figure 5) présente quatre pics. Le doublet à 8.0 ppm provient des deux protons équivalents H-2 et H-6, le doublet à 6.9 ppm est attribué aux deux protons H-3 et H-5 et les deux singulets au voisinage de 3.9 ppm sont attribués aux trois protons de (OMe_{ester}) et aux trois protons du groupements (OMe).

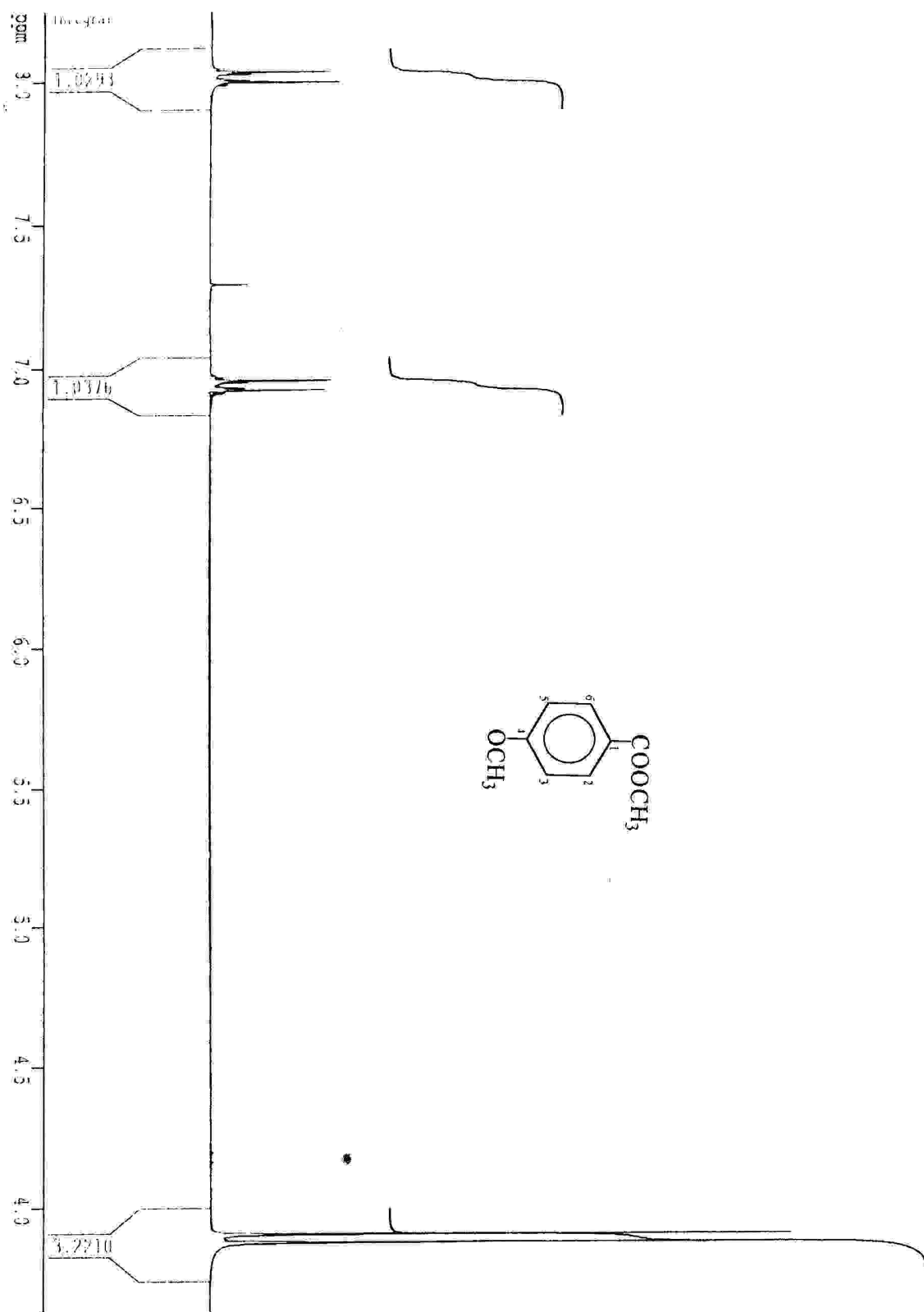


Figure 5 : Spectre RMN ^1H de méthoxy-4 benzoate de méthyle

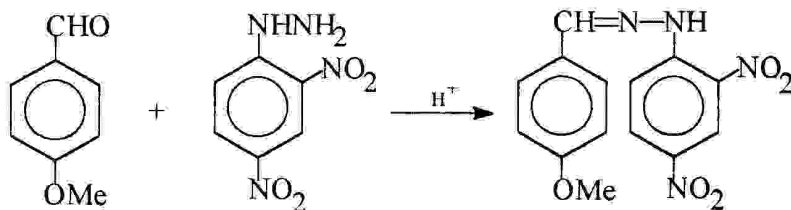
2.3.3. L'aldéhyde anésique (C₈H₈O₂)

L'aldéhyde anésique obtenu est un liquide huileux incolore, d'une odeur agréable d'aubénique, il possède une activité antiseptique et antirhumatismale. Il est utilisé comme fixateur des parfums.

Le spectre infrarouge d'aldéhyde anésique montre en plus des bandes d'absorption caractéristiques au cycle aromatique vers 1600-1500 cm⁻¹, une bande forte à 1725 cm⁻¹ qui est associée au groupement aldéhyde (CHO).

La réaction de condensation d'aldéhyde anésique avec le dinitro-2,4 phénylhydrazine en milieu acide donne un dérivé le dinitro-2,4 phénylhydrazone (**9**) et une molécule d'eau (**schéma 4**). Cette réaction est utilisée pour la mise en évidence du groupement aldéhyde.

Le dérivé dinitro-2,4 phénylhydrazone obtenu sous forme de cristaux rouge brique, de formule brute (C₁₄H₁₂N₄O₅) ayant un point de fusion de 253°C, la valeur citée dans la littérature est de 253°C [46].



Dérivé dinitro-2,4 phénylhydrazone (9)

Schéma 4.

L'analyse du spectre infrarouge du dérivé dinitro-2,4 phénylhydrazone (**figure 6**), révèle la disparition de la bande d'absorption à 1725 cm⁻¹ qui correspond à la vibration du groupement carbonyle C=O, l'apparition de la bande d'absorption à 1700-1650 cm⁻¹ qui correspond à la vibration des liaisons C=N et l'apparition de la bande d'absorption à 3300cm⁻¹ correspond à la vibration des liaisons N-H de l'amine.

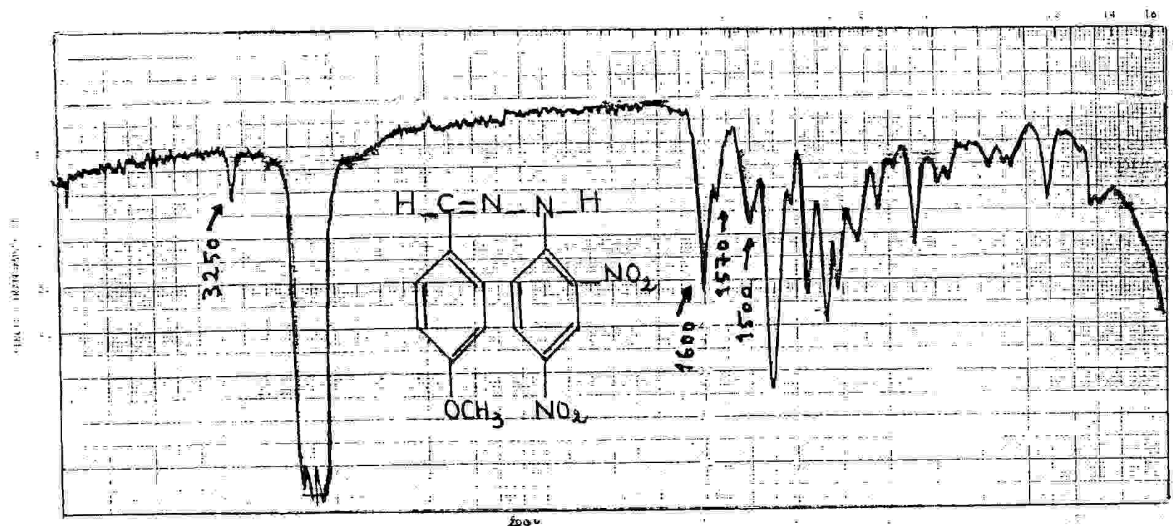


Figure 6 : Spectre infrarouge du dérivé dinitro-2,4 phénylhydrazone

2.3.4. Le fénone ($C_{10}H_{16}O$)

La dernière fraction obtenue par chromatographie sur colonne avec un rendement faible est probablement le Fénone. Ce dernier est sous forme d'un liquide huileux incolore ayant une odeur piquante.

Le spectre infrarouge de Fénone montre la présence une bande large située à $1600-1730\text{ cm}^{-1}$ associée aux vibrations des liaisons $C=O$ et $C=C$.

3. POLYMERISATION CATIONIQUE DE (METHOXY-4 PHENYL) PROPENES

La polymérisation de (méthoxy-4 phényl) propènes, mélange estragol et anéthol qui sont isolées à partir de l'huile essentielle de la plante de fenouil, a été réalisée par voie cationique, en utilisant le tétrachlorure d'étain comme catalyseur et le toluène comme solvant.

La progression de la réaction a été suivie par chromatographie sur couche mince.

3.1. Etudes de la réaction de polymérisation

Nous avons essayé d'étudier la polymérisation cationique de (méthoxy-4 phényl) propènes dans des conditions opératoires différentes telles que la température, la concentration du catalyseur et le temps de la réaction.

3.1.1. Effet de la variation de la température

Dans ce cas, la température a été variée dans un ordre croissant de 0°C à 140°C, avec la même concentration du catalyseur et la même durée de la réaction. Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau 1 :

Tableau 1: Effet de la variation de la température sur le rendement de la réaction

N° d'essai	01	02	03	04	05	06*
T (°C)	0	20	50	80	110	140*
Poids (g)	0.11	0.11	0.10	0.09	0.07	0.06

* Le solvant utilisé est le xylène.

Le meilleur rendement a été obtenu à une température située entre 0°C et 20°C. La **figure 7** représente la variation du rendement de la réaction en fonction de la température. Nous avons remarqué une diminution du rendement avec l'élévation de la température, cette diminution est due au catalyseur qui donne des carbocations moins actifs à des hautes températures, ce qui explique que la polymérisation cationique est favorisée à basses températures [28, 51].

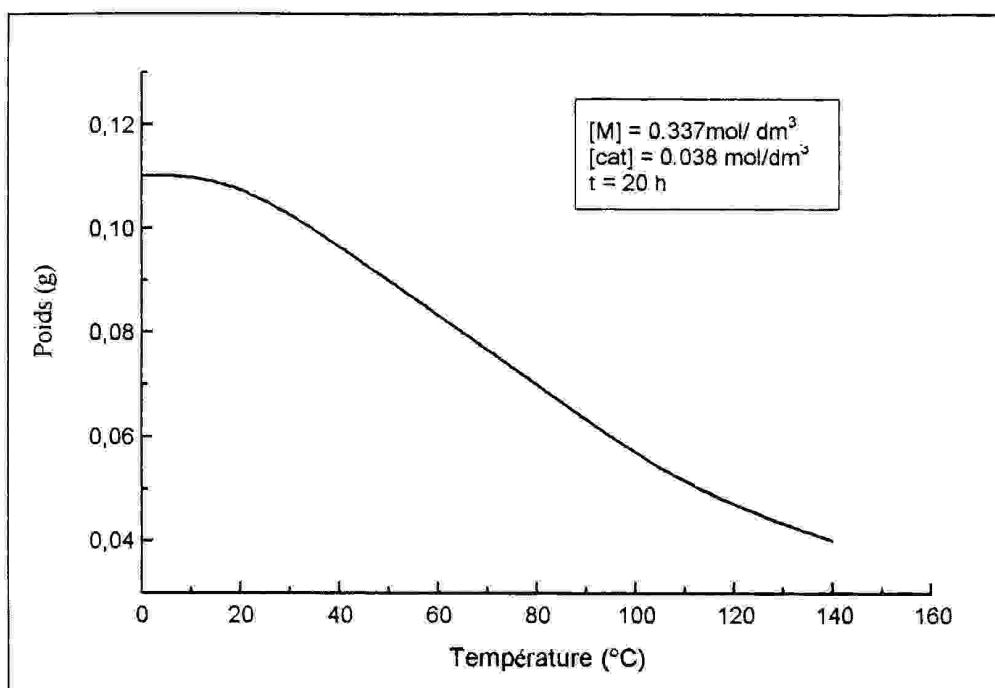


Figure 7 : Variation de poids du polymère en fonction de la température

3.1.2. Effet de la variation de concentration du catalyseur (SnCl_4)

Dans l'étude de l'effet de la variation de la concentration du catalyseur sur le rendement de la réaction, nous avons maintenu la température et la durée de la réaction, constantes. La concentration en tétrachlorure d'étain varie de 0.0077 mol/dm^3 à 0.1536 mol/dm^3 .

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Effet de la variation de concentration du catalyseur sur le rendement de la réaction

N° d'essai	01	02	03	04	05
[Cat] (mol/dm^3)	0.0077	0.0384	0.0768	0.1152	0.1536
Poids (g)	0.05	0.11	0.09	0.07	0.05

L'effet de la variation de concentration du catalyseur sur le rendement de la réaction est représenté dans la figure 8.

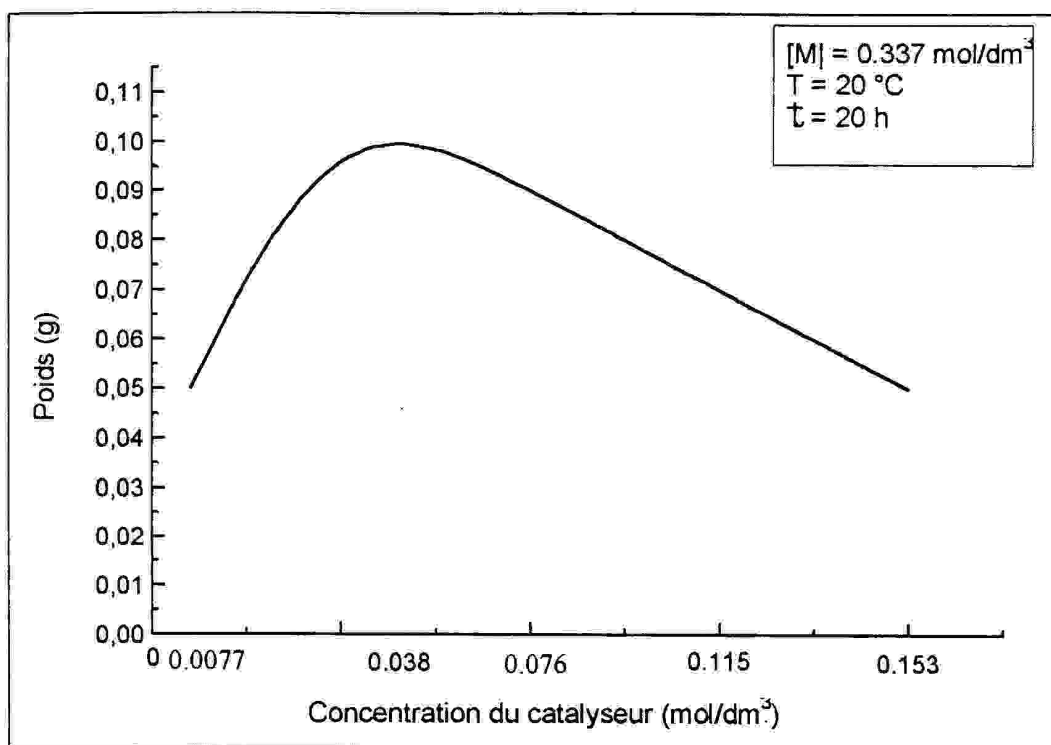


Figure 8 : Variation de poids du polymère en fonction de la concentration du catalyseur

On remarque, que le rendement de la réaction augmente progressivement avec la concentration du catalyseur, et prend une valeur maximale pour une concentration égale au 1/10 de la concentration du monomère. Au-delà de cette valeur le rendement diminue Ce qui peut s'expliquer par une forte concentration du catalyseur qui gêne la réaction de polymérisation [52].

3.1.3. Effet de la variation du temps de la réaction

Dans ce cas, on a effectué plusieurs expériences, en variant le temps de la réaction avec maintien de la concentration du catalyseur et de la température, constantes. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 3.

Tableau 3: Effet de la variation du temps de la réaction sur le rendement

N° d'essai	01	02	03	04	05	06	07	08	09
Temps(min)	35	75	150	300	600	1200	1800	2400	3000
Poids(g)	0.05	0.09	0.15	0.13	0.11	0.09	0.07	0.06	0.05

La figure 9 représente la variation de rendement de la réaction en fonction du temps.

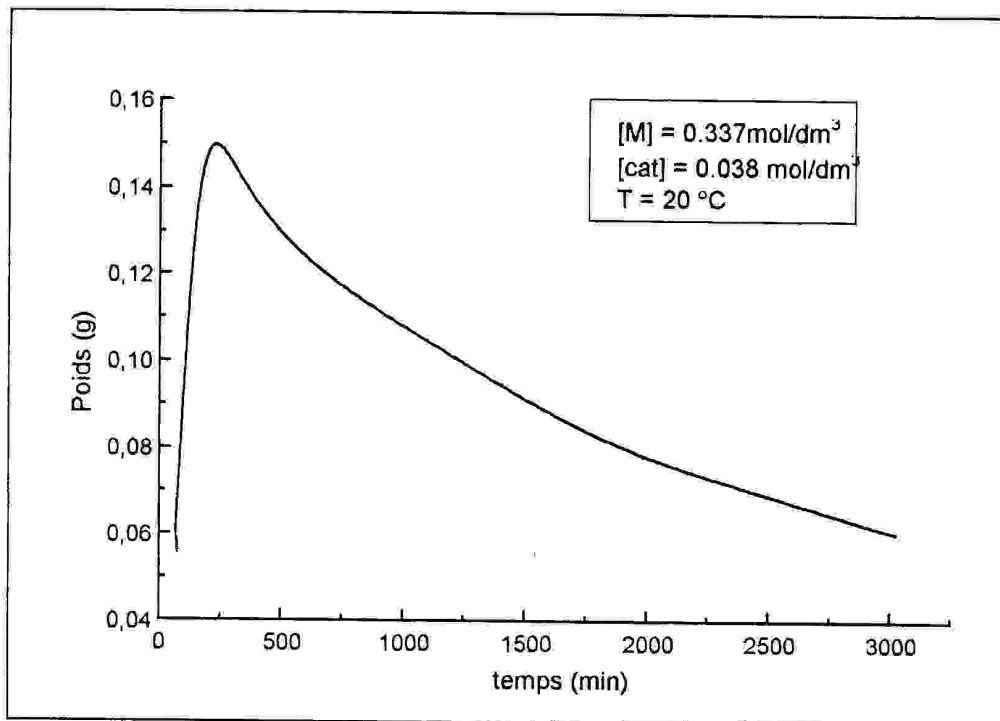


Figure 9 : Variation de poids du polymère en fonction de temps.

On remarque que le rendement augmente avec le temps et atteint une valeur maximale après deux heures et demi. Puis, il diminue progressivement. Ceci est dû à la dégradation de la chaîne macromoléculaire.

4. REACTION DE POLYMERISATION

Le mélange réactionnel contenant l'anéthol et l'estragol (rapport 2 : 1), le tétrachlorure d'étain, dans le toluène est soumis pendant deux heures et demi à une agitation magnétique à température ambiante. On arrête l'agitation magnétique, puis on ajoute au milieu réactionnel du méthanol et on filtre.

On obtient le poly(méthoxy-4 phényl) propènes avec un rendement de 30%. Le filtrat est concentré, le résidu est purifié par chromatographie sur colonne. On récupère 30% du monomère non réagissant et 30% d'oligomères, qui sont solidifiés à basse température.

La polymérisation cationique des monomères styrolènes par le tétrachlorure d'étain a été déjà étudiée [27]. La conversion de monomères est intense à basse température, par contre, elle varie très peu avec l'augmentation de la température [27]. Dans notre cas, la conversion de monomères en polymères est faible. Pour expliquer cette constatation, nous avons refait la même expérience en inversant le rapport des produits de départ anéthol-estragol (1:2). Nous avons remarqué une décroissance de la conversion de monomères. Ceci s'explique par le fait que la double liaison d'estragol est moins réactive par rapport à la double liaison d'anéthol.

Les résultats obtenus par spectroscopie RMN ^1H (figure 10, 11), montrent que durant la réaction de polymérisation seul l'anéthol est consommé.

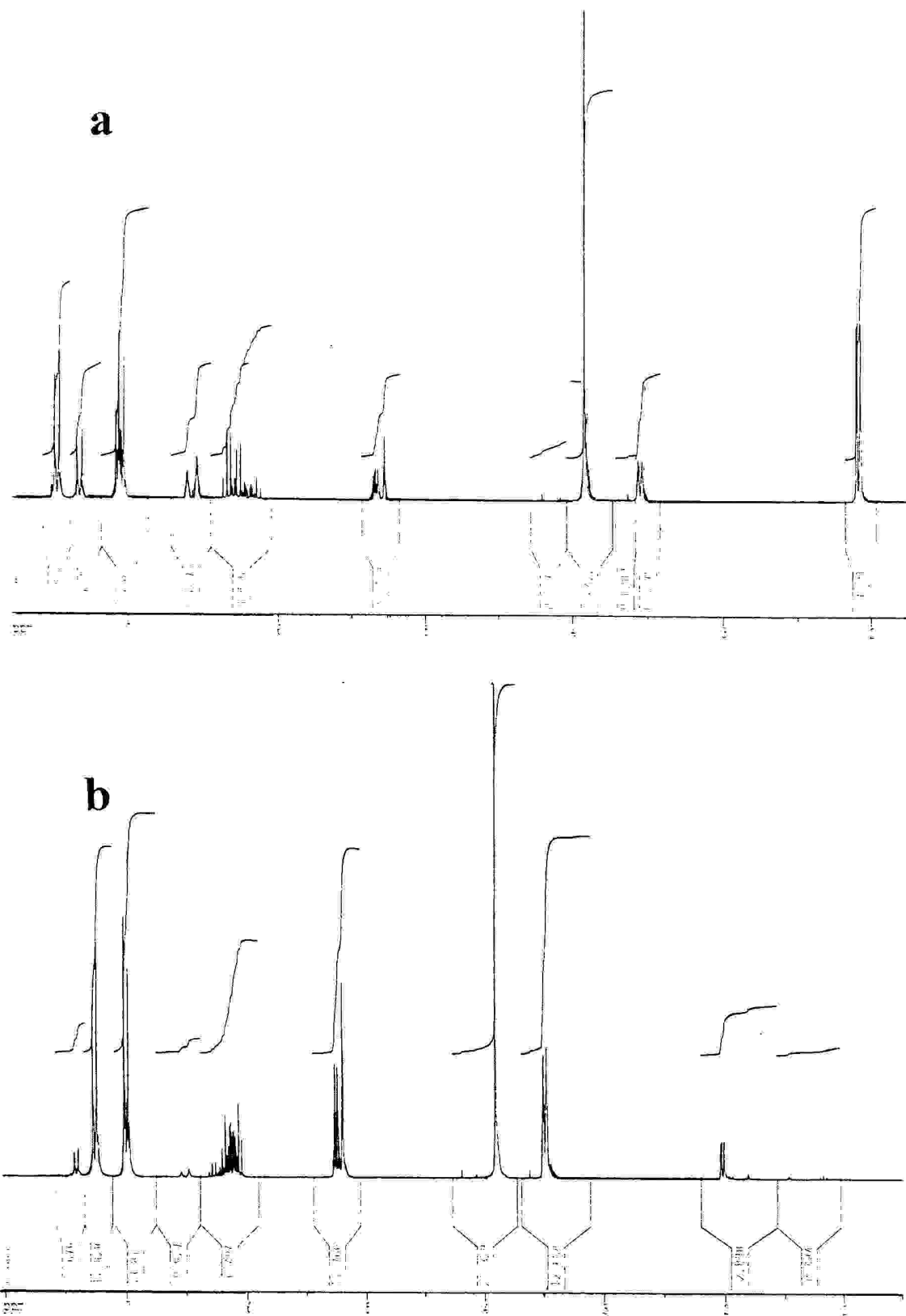


Figure 10 : Spectre RMN ¹H d'anéthol et d'estragol (2:1)

a- avant la polymérisation, b- après la polymérisation

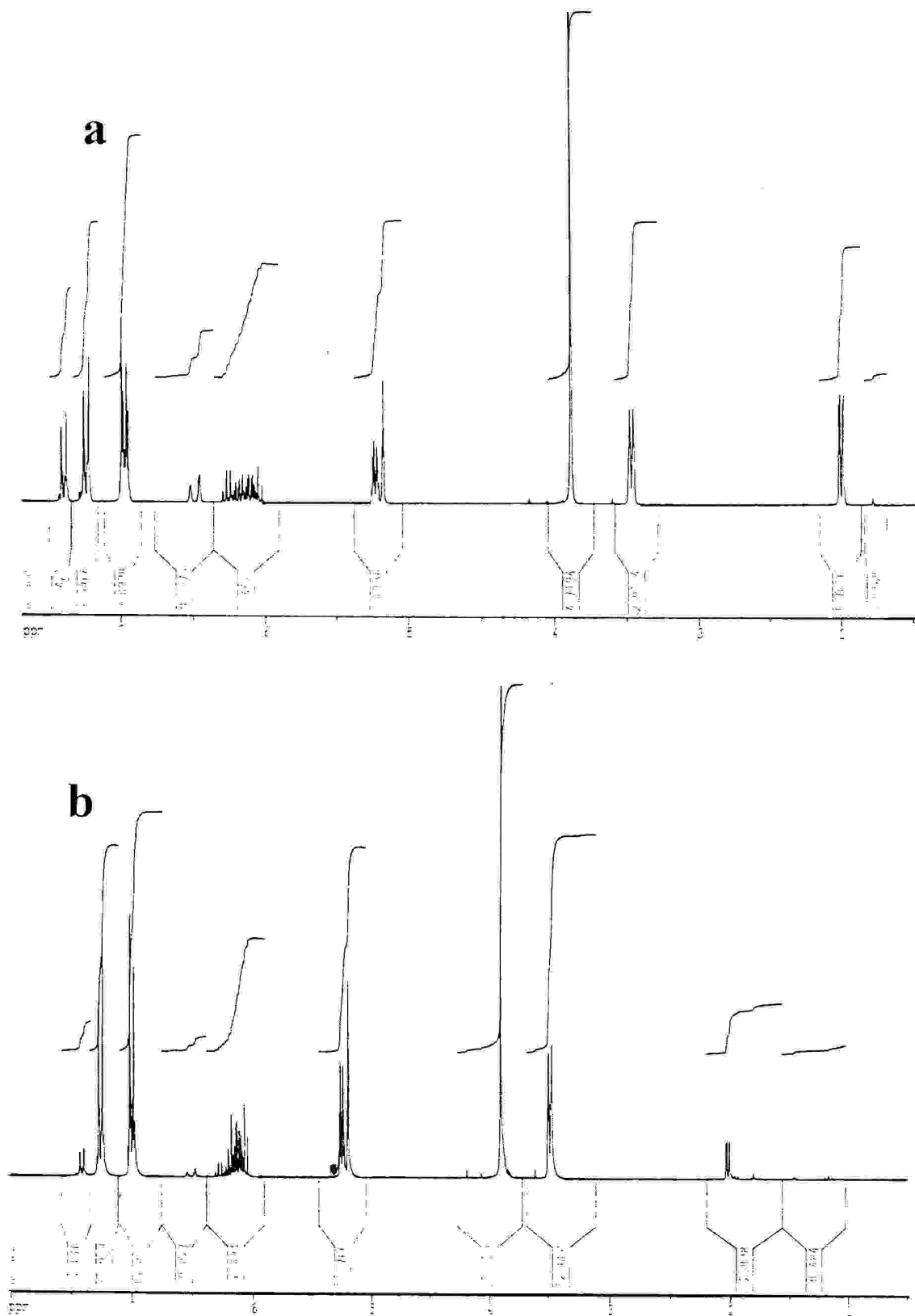


Figure 11 : Spectre RMN ^1H d'anéthol et d'estragol (1:2)

a- avant la polymérisation, b- après la polymérisation

Troisième étape : Réaction de terminaison

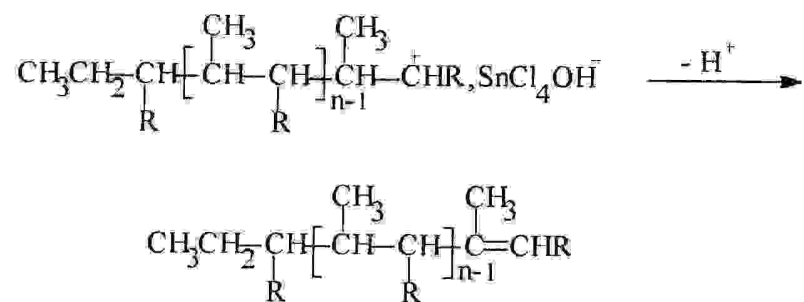


Schéma 8

5. CARACTERISATION DU POLYMERE

Le polymère obtenu est sous forme d'un solide blanc, ayant un point de fusion compris entre 184-188°C, a été caractérisé par les méthodes spectroscopiques usuelles (IR et RMN), l'analyse thermique et la détermination masse moléculaire moyenne.

5.1. Infrarouge

L'analyse des spectres infrarouge (**figure 12**) du monomère et du polymère, nous a permis de tirer les conclusions citées dans le tableau 4 :

Tableau 4 : Bandes d'absorptions principales du monomère et du polymère

Bandes d'absorptions (cm ⁻¹)	Attributions	Monomère	Polymère
3060	=C-H	+	-
3000-2920	C-H	+	+
1630	C=C	+	-
1600-1500	C=C(Ar)	+	+
1160	-(CH ₂) _n -	-	+

D'après ce tableau, on remarque la disparition des bandes d'absorption à 3060 cm⁻¹, à 1630 cm⁻¹ et l'apparition de la bande d'absorption à 1160 cm⁻¹ correspond à la vibration de groupements (CH₂)_n.

5.2. Spectroscopie RMN

Le spectre RMN ¹H du polymère (**figure 13**) présente quatre signaux larges. Le signal à 7.4-6.0 ppm provient des protons des noyaux aromatiques, le signal à 4-3.5 ppm provient des protons de groupements OMe et les deux signaux à 2.5-1.5 ppm et 1.0-0.5 ppm sont attribués aux protons aliphatiques de la chaîne polymérique.

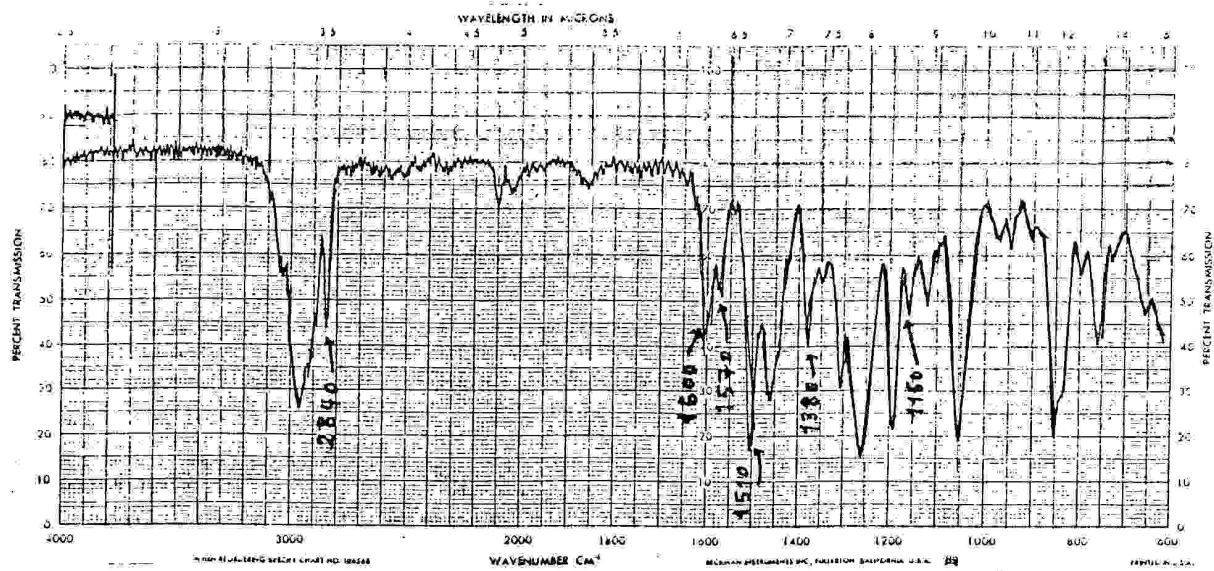
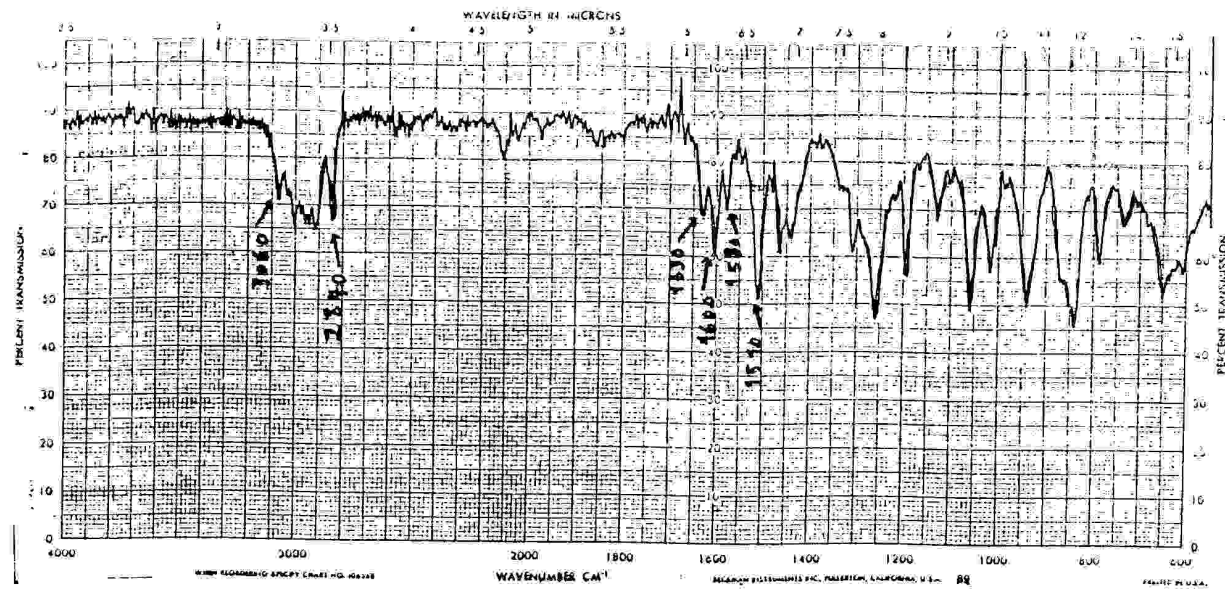


Figure 12 : Spectre infrarouge du monomère et du polymère

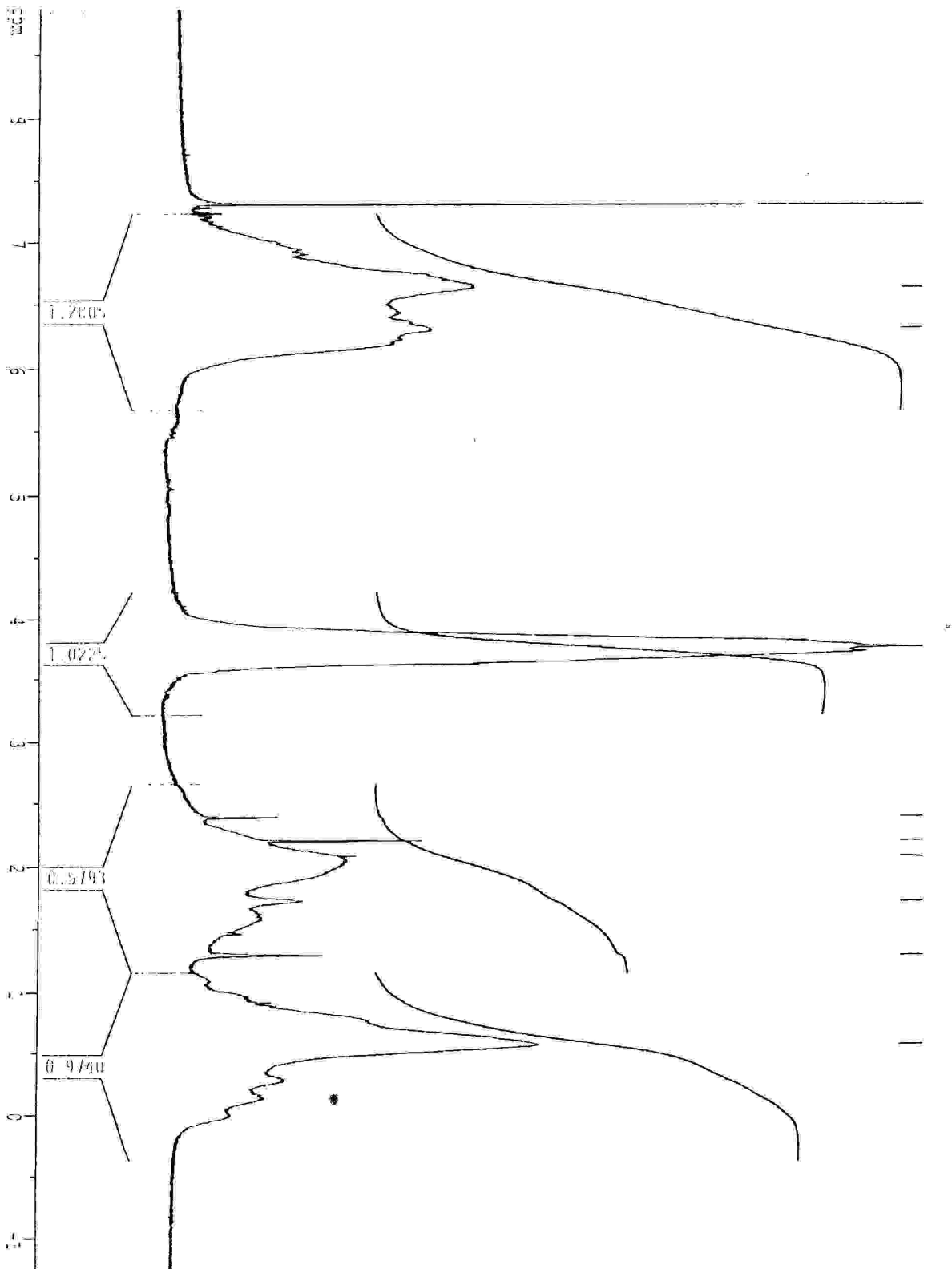


Figure 13 : Spectre RMN ¹H du poly(méthoxy-4 phényl) propène

5.3. Détermination de la masse moléculaire

La technique de la perméation chromatographique sur gel (PCG) a été développée durant les années soixante[53]. C'est une méthode très puissante et précise pour la détermination expérimentale des masses moléculaires du polymère. Les résultats obtenus (figure 14 et 14'), nous ont permis de déterminer les masses molaires suivantes :

$$M_p = 3458$$

$$M_z = 7294$$

$$M_n = 2940$$

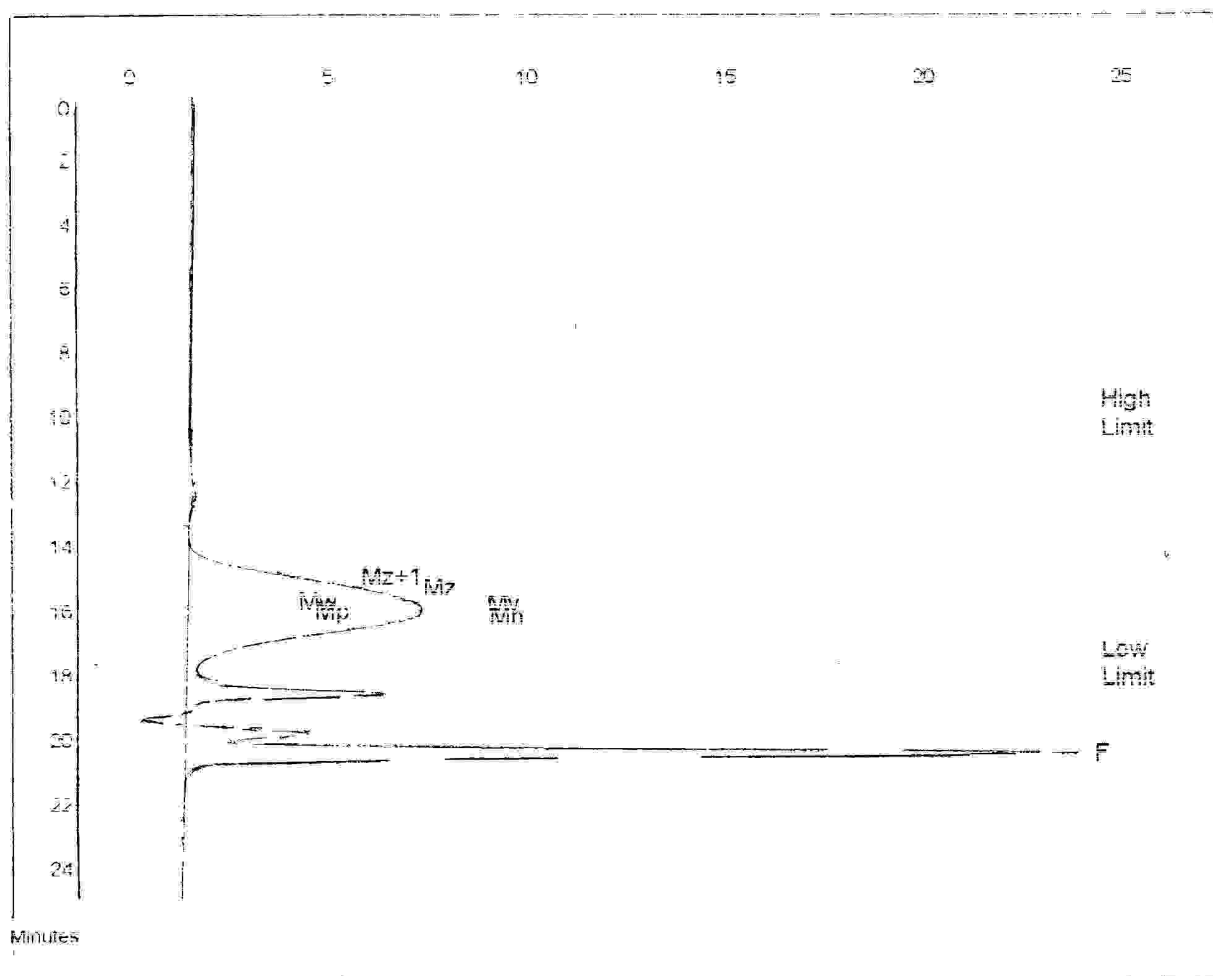
$$M_{z+1} = 10270$$

$$M_w = 4743$$

$$M_v = 4425$$

D'après ces résultats on peut affirmer que le polymère synthétisé est un polymère à basse densité.

Concentration		Detector	UV@450nm
Injection Volume		Temperature	40C
Solvent	THF	Flow Rate	1.000
Column Set	2 x PL Gels 6 micron mixed bed C and guard	Standards	Polystyrene
Method	1		
Comments	Flow marker = toluene		
Calibration Using	Narrow Standards	Curve Used	5th Order Polynomial
Calibration Limits	0.00 to 17.65 Mins	Last Calibrated	Thu Jun 22 16:50:58 2000
Flow Rate Marker	found at 20.42	in Standard at	20.52 Mins
Broad Peak Start	13.90	End	17.67 Mins

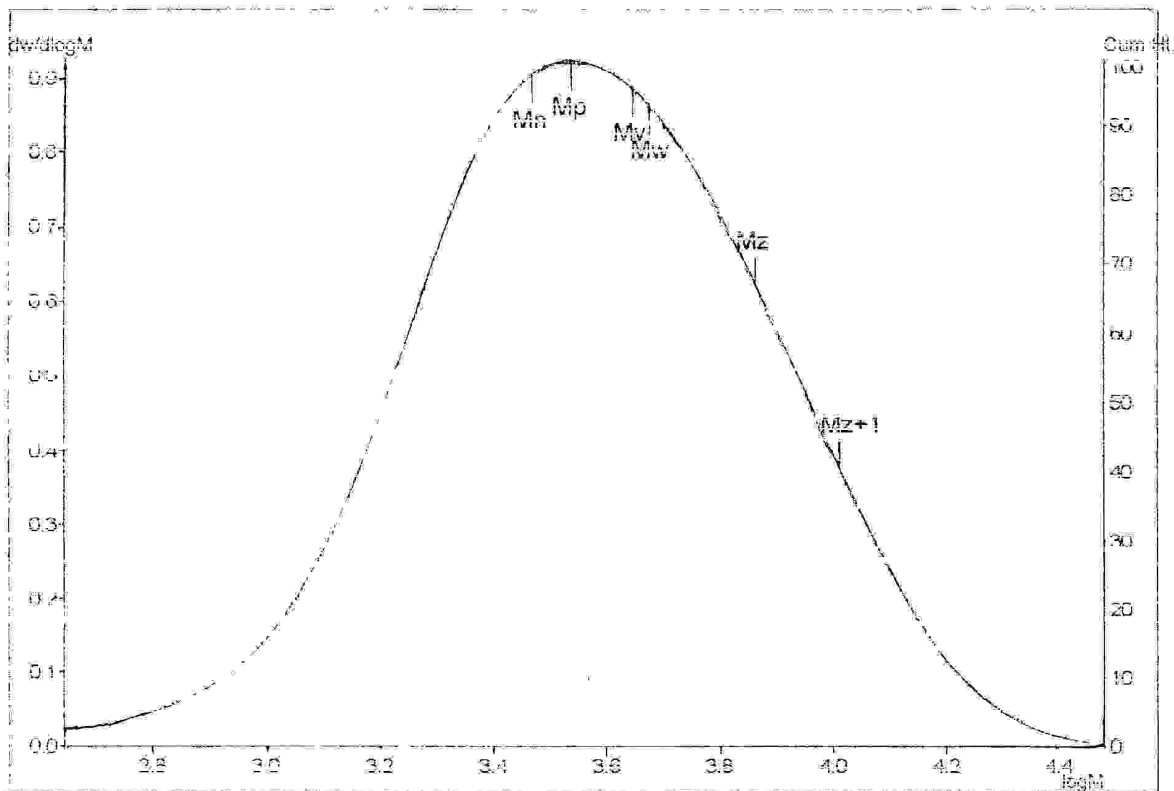


Molecular Weight Averages

Mp =	3458	Mz =	7294
Mn =	2940	Mz+1 =	10270
Mw =	4743	Mv =	4425
Polydispersity =	1.613	Peak Area =	134103

Figure 14 : Courbe de distribution des poids moléculaires de poly(méthoxy-4 phényl) propène

Concentration		Detector	UV@400nm
Injection Volume		Temperature :	400
Solvent	THF	Flow Rate :	1.000
Column Set	2 x 10 10µm mixed bed C and guard	Standards	Polystyrene
Method	1		
Comments	Flow rate: 1.000		
Calibration Using	Narrow Standards	Curve Used :	5th Order Polynomial
Calibration Limits	9.92 to 17.65 Mins	Last Calibrated :	Thu Jun 22 15:50:58 2000
Flow Rate Marker	found at 20.42	in Standards at	20.52 Mins
Broad Peak Start	13.92	End :	17.67 Mins



Molecular Weight Averages			
Mp =	3406	Mz =	7294
Mn =	2010	Mz+1 =	10270
Mw =	4743	Mv =	4125
Polydispersity =	1.813	Peak Area =	134103

Figure 14' : Courbe de distribution des poids moléculaires de poly(méthoxy-4 phényl) propène

5.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (TG) de notre polymère donne la courbe thermogramme représentée sur la **figure 15**.

On constate, que la masse initiale du polymère diminue progressivement à partir de 340°C indiquant le début de la décomposition. A partir de 450°C, la masse reste constante (**Tableau 5**). La courbe différentielle thermogravimétrique (DTG) montre un maximum de dégradation du polymère à 400°C.

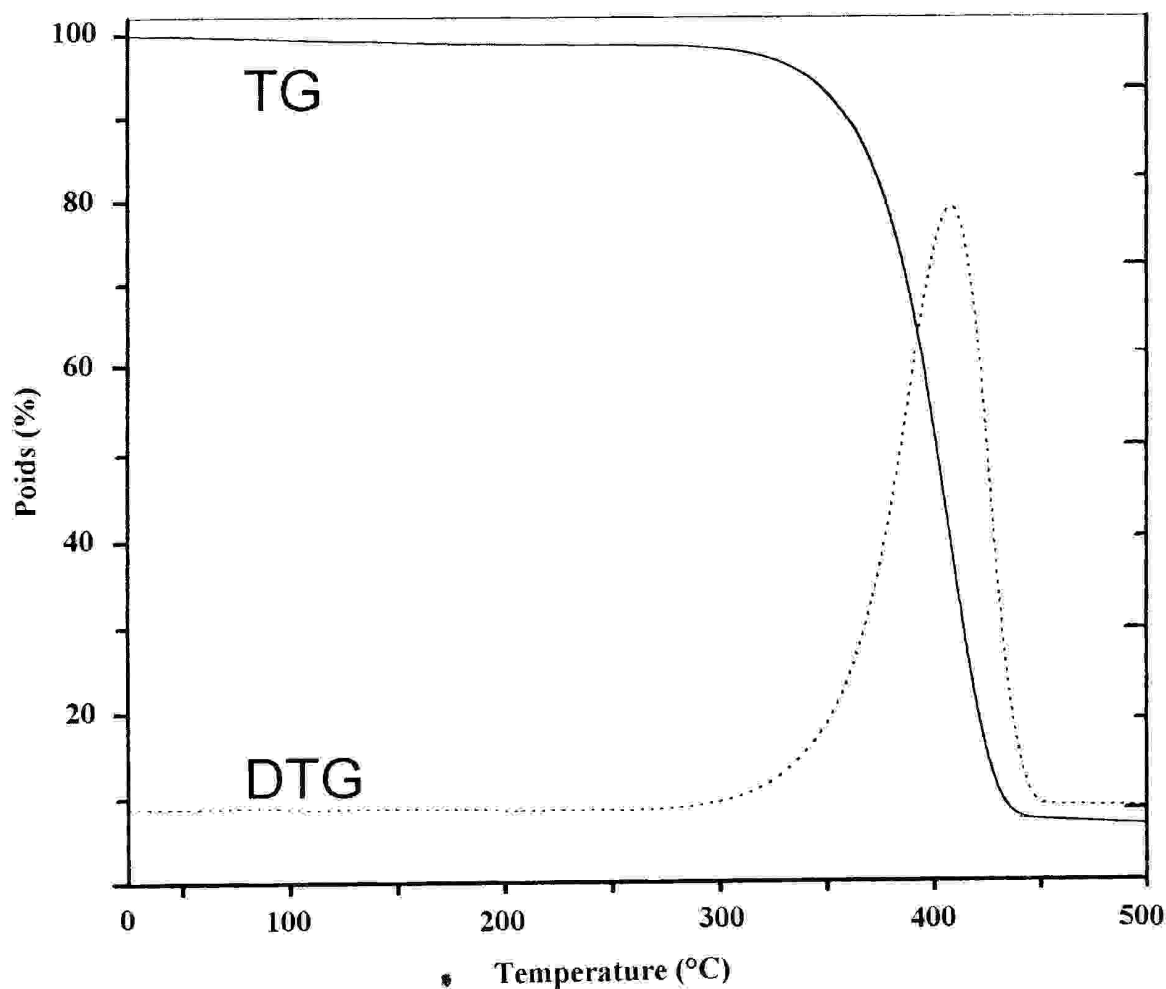


Figure 15 : Courbe thermogramme du poly(méthoxy-4 phényl) propène

Tableau 5 : Résultats thermogravimétriques du poly(méthoxy-4 phényl) propène.

Nombre	Température(°C)	Poids %	%/ min
1	25.000	99.982	-0.10467
2	36.000	99.883	-0.080748
3	47.000	99.795	-0.087589
4	58.000	99.710	-0.073921
5	69.000	99.627	-0.094810
6	80.000	99.528	-0.10067
7	91.000	99.422	-0.090539
8	102.00	99.348	-0.062259
9	113.00	99.296	-0.050091
10	124.00	99.246	-0.060255
11	135.00	99.183	-0.067114
12	146.00	99.115	-0.064356
13	157.00	99.043	-0.060292
14	168.00	98.986	-0.052751
15	179.00	98.933	-0.043115
16	190.00	98.880	-0.048004
17	201.00	98.839	-0.022091
18	212.00	98.818	-0.020663
19	223.00	98.801	-0.027372
20	234.00	98.778	-0.013344
21	245.00	98.762	-0.024525
22	256.00	98.735	-0.023429
23	267.00	98.707	-0.035527
24	278.00	98.659	-0.060440
25	289.00	98.557	-0.13059
26	300.00	98.342	-0.24735
27	311.00	97.970	-0.42156
28	322.00	97.317	-0.071213
29	333.00	96.245	-1.1772
30	344.00	94.521	-1.8607
31	355.00	91.836	-2.8726
32	366.00	87.669	-4.5772
33	377.00	80.782	-7.2668
34	388.00	70.261	-11.224
35	399.00	54.790	-15.639
36	410.00	35.873	-17.578
37	421.00	17.940	-13.230
38	432.00	8.6921	-4.1481
39	443.00	7.3032	-0.16466
40	454.00	7.1312	-0.13094
41	465.00	6.9850	-0.11688
42	476.00	6.8527	-0.10467
43	487.00	6.7371	-0.096417
44	498.00	6.6274	-0.097245
45	509.00	6.5218	-0.087874

D'après ces résultats, on peut conclure que :

- a) à $T < 300^{\circ}\text{C}$; le polymère est stable.
- b) à $300^{\circ}\text{C} < T < 450^{\circ}\text{C}$; le polymère se dégrade, il existe une réaction de décomposition ou la vitesse est maximale.
- c) à $T > 450^{\circ}\text{C}$; le polymère reste à faible quantité (polymère = 7%, produits volatils = 93%).

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION

L'étude qualitative et quantitative de l'huile essentielle extraite à partir des fruits mûrs et secs de la plante médicinale *foeniculum Vulgar*, nous a permis d'isoler et d'identifier cinq composés qui sont, le limonène, l'anéthol, l'estragol, l'aldéhyde anésique et le fénone.

Les produits isolés sont caractérisés par les propriétés physiques tels que, le point de fusion, le point d'ébullition et par les méthodes d'analyses spectroscopiques (IR et RMN ^1H).

L'huile essentielle de fenouil est riche en composés phénoliques, l'anéthol et l'estragol, ces derniers sont des isomères. La présence d'une double liaison dans leurs structures, nous a permis d'étudier la polymérisation cationique par l'amorceur de Friedls Crafts (le tétrachlorure d'étain) dans des conditions opératoires bien déterminées, telles que la température, la concentration du catalyseur et le temps de réaction.

Le meilleur rendement en polymère obtenu est à la température ambiante, la concentration du catalyseur de 1/10 par rapport au monomère et la durée de réaction de deux heures et demi.

La faible conversion du monomère est dû à la faible réactivité de la double liaison d'estragol par rapport à celle d'anéthol.

Les résultats obtenus par spectroscopie RMN du proton montrent que durant la réaction de polymérisation seul l'anéthol est consommé.

Le polymère synthétisé ayant une basse masse moléculaire en faveur de multiples utilisations dans la fabrication des médicaments.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

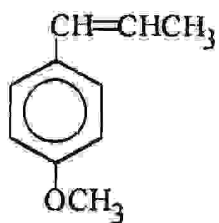
BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. M. Clement, Dictionnaire des Industries Alimentaires, Masson, Paris, (1978), 156.
- [2] F. T. K. Houcine, Plantes Médicinales, Composition et Agriculture, Maison du livre Lybie-Tunisie, (1989).
- [3] J. L. Salle et J. Pelletier, Les Huiles Essentielles, Synthèse d'Aromathérapie et Introduction à la Sympathérapie, Editions Frison-roche, Paris, (1991), 19, 20, 78.
- [4] النباتات الطبية، زراعتها، مكوناتها، استخداماتها العلاجية، م. محمد الحسين، د. هادي مهدي، مكتبة ابن سينا للنشر و التوزيع والتصدير، القاهرة، (1990)، 70.
- [5] A. Domart et J. Baurneuf, Nouveau Larousse Médicale, Librairie Larousse, Paris, (1981).
- [6] Encyclopaedie Universalis, Corpus 17, (1986), 505, 506.
- [7] النباتات الطبية و العطرية، كيميائها، إنتاجها و فوائدها، م. س. هيكل، ع. ع. الرزاق، (1996)، 229، 227.
- [8] المعجم الطبي النباتي، د. مصطفى طلاس، الدراسات و الترجمة و النشر، دمشق، (1988)، 567.
- [9] سلسلة العلم و الممارسة، إنتاج و فيولوجيا و اعتماد بدور الخضرا، د. احمد عبد المعيم حسن، الدار العربية للتوزيع و النشر، 1994، 385-382.
- [10] B. Marjorie et G. W. Christophe, La Flore d'Europe Accidentelle, Artaud, Paris, (1991), 276.
- [11] L. H. Bailex, Manuel of Cultivated Plants, Macmillan Campan, Newyork, (1958), 868.
- [12] J. P. Mercier et E. Marechal, Chimie des Polymères, Presses Polytechniques et Universitaires, Ramondes, Suisse, (1996), 1, 2, 12, 13.
- [13] J. M. Tedder, A. Nechavatal and A. H. Jubb, Basic Organic Chemistry, Parts 5, Ind. Prod, John Wiley & Sons, London, (1975), 197, 199, 208, 209.
- [14] C. Oudet, Polymères, Structures et Propriétés, Introduction, Masson, Paris, (1994). 1-3.
- [15] J. P. Mercier, Polymérisation de Monomères Vinyliques, Procédés et Matériaux Nouveau, (1983), 2, 3, 64.
- [16] V. Potapovet et S. Tatarinich, Chimie Organique, Traduction Française, Editions Mir, (1981).
- [17] L. Allinger, P. Cava, R. Johson, C. Dejongh, A. Lebel et L. Stevens, Chimie Organique, Volm 3, Mc Graw-Hill, Paris, (1983), 693.
- [18] Cream, Hamond et Richard, Element de Chimie Organique, Mc Graw-Hill, Paris, (1984), 399, 400.
- [19] M.. Madkour, Polymères, Synthèse Macromoléculaire, Tome 1, Office des Publications Univercitaires, Alger, (1982), 2-12, 61-86.

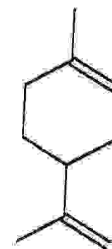
- [20] R. Dettler and G. Froyer, Introduction aux Matériaux Polymères, Technique et Documentation, (1997).
- [21] P. Nivière, Cours de Chimie Organique, Fonctions et Mécanismes Réactionnels, Eyrolles, Paris, (1993), 626.
- [22] J. Mc. Merry, Organic Chemistry, By Wads Worth, Inc, (1984).
- [23] 24-22 (1991), الصناعات الكيماوية العضوية، الجزء الثاني، د. عبد الحامد حداد، مديرية الكتب و المطبوعات الجامعية، جامعة حلب.
- [24] الكيمياء العضوية، س. ت. د. باين، ج. ب. هاندر كسن، ج. د. كرام، ج. س. هاموند، دار ماكجروهيل للنشر، الرياض، (1983).
1181-1170.
- [25] Hart et Conia, Introduction à la Chimie Organique, Inter Edition, (1987), 499.
- [26] A. Bécan, J. Laland, et J. Hirr, Chimie Organique, Complément de Chimie Générale, Masson, Paris, (1997), 277-279.
- [27] G. Champetier, Chimie Macromoléculaire, Volm 1, Herman, Paris, (1970), 128, 136-140.
- [26] كيمياء البوليميرات، د. احمد خليل، مديرية الكتب و المطبوعات الجامعية، حلب، (1991)، 155-146، 110-85.
- [29] J. P. Mercier et P. Godard, Chimie Organique, une Initiation, Masson, Paris, (1995), 235-237.
- [30] M. Blanchard, B. Fosset, F. Guyot, L. Julien et S. Palacien, Chimie Organique Expérimentale, Hermann, Paris, (1987), 15-32, 56-59.
- [31] M. Chavane, G. Beaudien, A. Julien et E. Pllamand, Chimie Organique Expérimentale, 2^{ème} Edition, Hermann, Paris, (1986), 15-26, 271.
- [32] M. Hamon, F. Pellerin, M. Guernet et G. Mahuzier, Chimie Analytique, Tome 3, Méthodes Spectrales et Analyse Organiques, Masson, Paris, (1990), 70.
- [33] A. Fuxa , T. Pelletier et C. Policar, Synthèse Organique, Une Approche Expérimentale, Masson, Paris, (1996), 11-25.
- [34] G. Chanpetier, Chimie Macromoléculaire Volm2, Hermann, Paris, (1970), 212-215.
- [35] J. Cantacuzène, P. Duhmel et A. Krman, Chimie Organique, Office des Publications Universitaires, Alger, (1984), 205.
- [36] G. Champetier et L. Monneric, Introduction à La Chimie Macromoléculaire, Masson & Cis, Paris, (1969), 301-3050.
- [37] R. Y. Young and P. A. Lovell, Introduction to Polymer, Second Edition, Chapman-Hall, USA, (1991), 216.

- [38] H. S. Kanfman and J. J. Falectta, Introduction to Polymer, Science and Technology, John Wiley & Sons, USA, (1977), 164.
- [39] M. Bear, Polymer Sci. A₂, (1964), 417-136.
- [40] G. M. Miller, Appel. Poly. Symp. 10, (1969), 35-72.
- [41] L. M. Harwood and C. J. Moody, Experimental Organic Chemistry, Principle and Practises, Blakwell Scientific Publication, (1989), 76, 240, 241.
- [42] N. Cheymol et H. Hoff, La Microchimie, Techniues et Expériences, Deboeck et Lacier, Paris, (1999), 110-112.
- [43] Skoot. West. Holler, Chimie Analytique, Deboeck Université, (1997), 592, 666-676.
- [44] H. T. Clarck et B. Hayenes, Chimie Organique, Analyse Qualitative et Quantitative, Volm 5, Paris, (1987), 65-67, 108.
- [45] R. W. Smith et A. J. Creighton, Aldrich, (1996-1997), 44, 114.
- [46] F. G. Mann and B. C. Saunders, Practical Organic Chemistry, Fourth Edition, New Impressions, Langman (1971), 538-542.
- [47] G. K. Helmkamp and H. W. Johnson, Selected Experiments in Organic Chemistry, Third Edition, W. H. Freeman and Company, (1983), 161.
- [48] I. L. Finar, Organic Chemisty, Fifth Edition, Volm 2, (1995), 375-378.
- [49] P. Arnaud, Cours De Chimie Organique, 2^{ème} Edition, Paris, (1990), 192.
- [50] L. Allinger, P. Cava, R. Johnson, A. Lebel et L. Stevens, Chimie Organique, Volm 2, Mc Graw-Hill, Paris, (1983), 328, 329.
- [51] N. G. Merum, C. P. Bukley and C. B. Buknall, Principles of Polymer, Ingeneering, Second Edition, Oxford Science Publication, U S. A, (1997), 121-122.
- [52] R. F. Storey and D. C. Hoffman, Polymer Preprints, Volm 30 N°, (1983), 121, 122.
- [53] E. A. Collins, J. Barés and F. W. Bilmeyer, experiments in Polymer Science, John Wiley and Sons, (1973), 166-167.

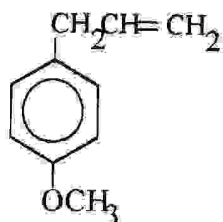
ANNEXE



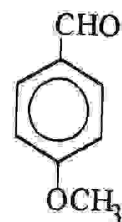
(méthoxy- 4 phényl)-1 propène



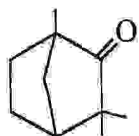
Isopropényl-1 méthyl-4 cyclohexène



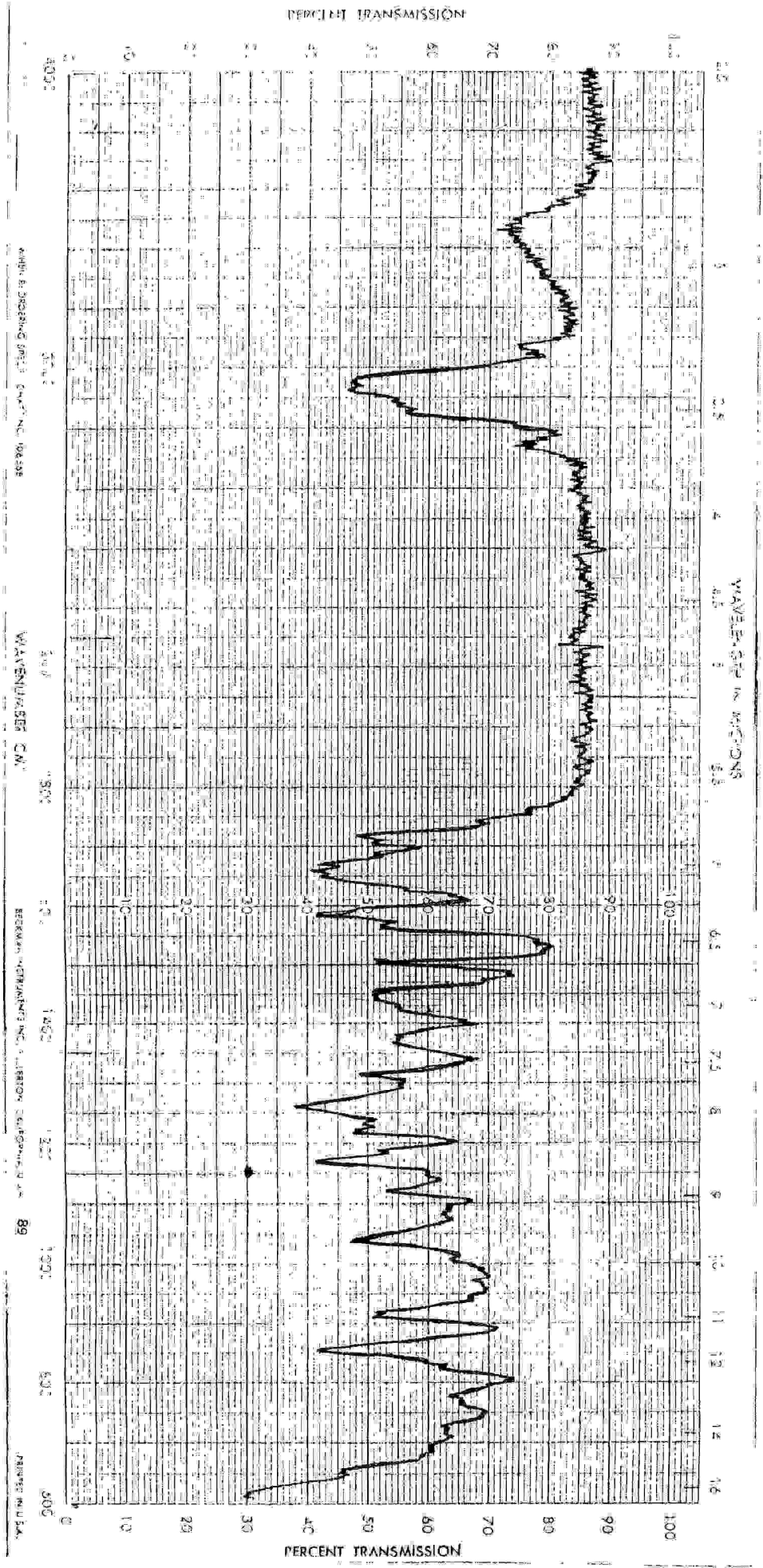
(méthoxy- 4 phényl)-3 propène



Méthoxy -4 benzaldéhyde

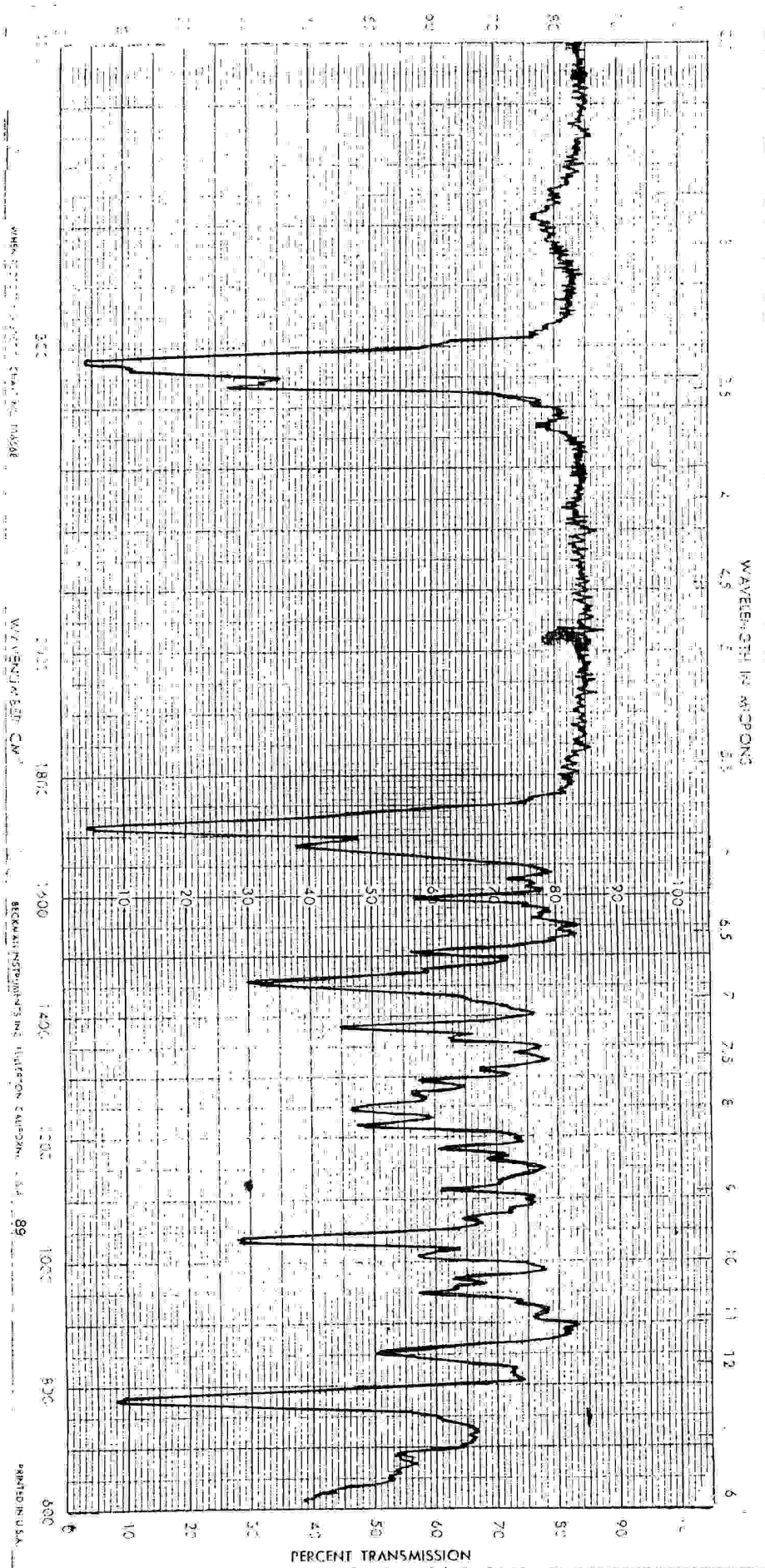


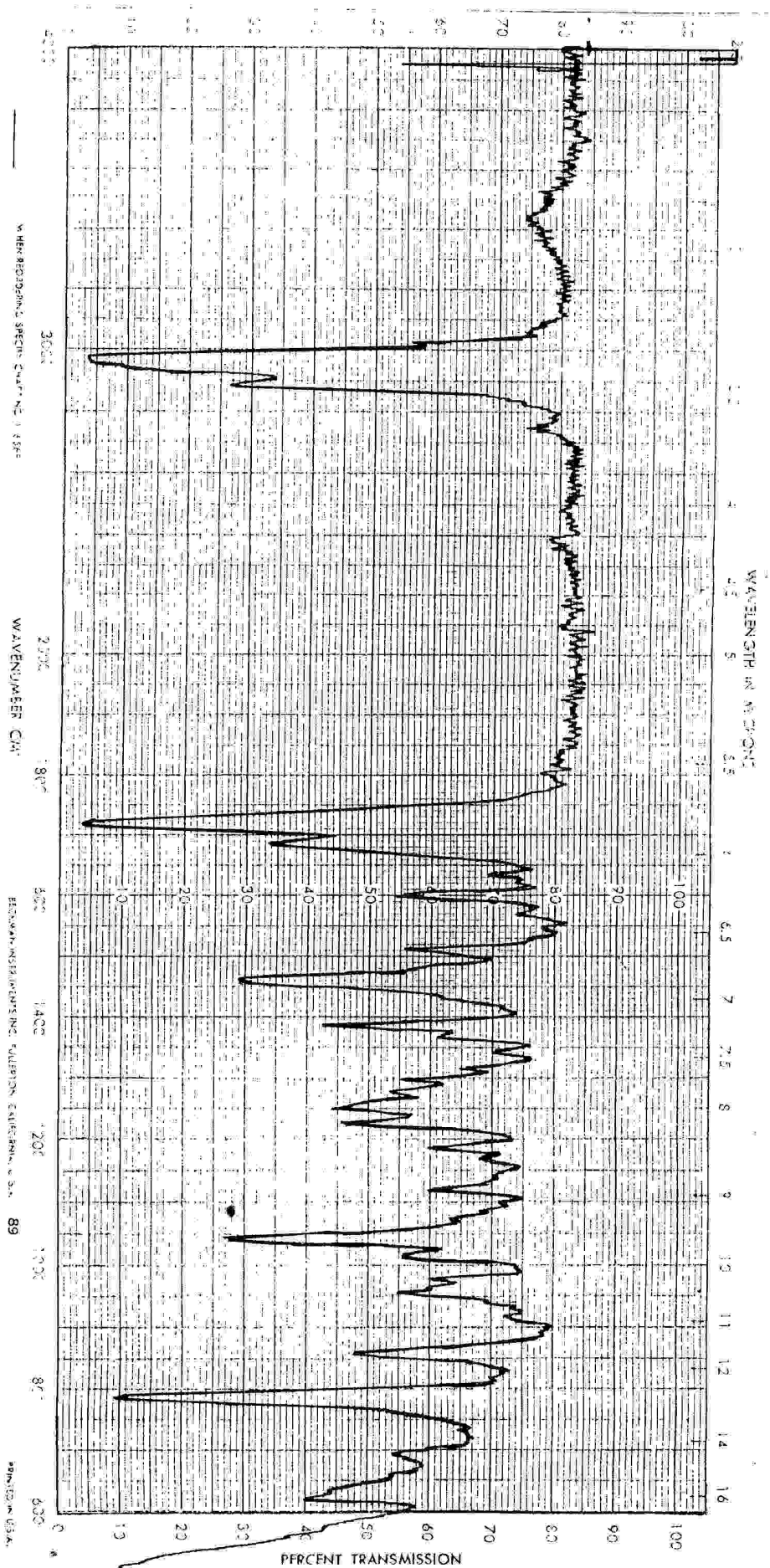
Triméthyl-1,3,3 bicyclo [2 2 1] heptanone-2



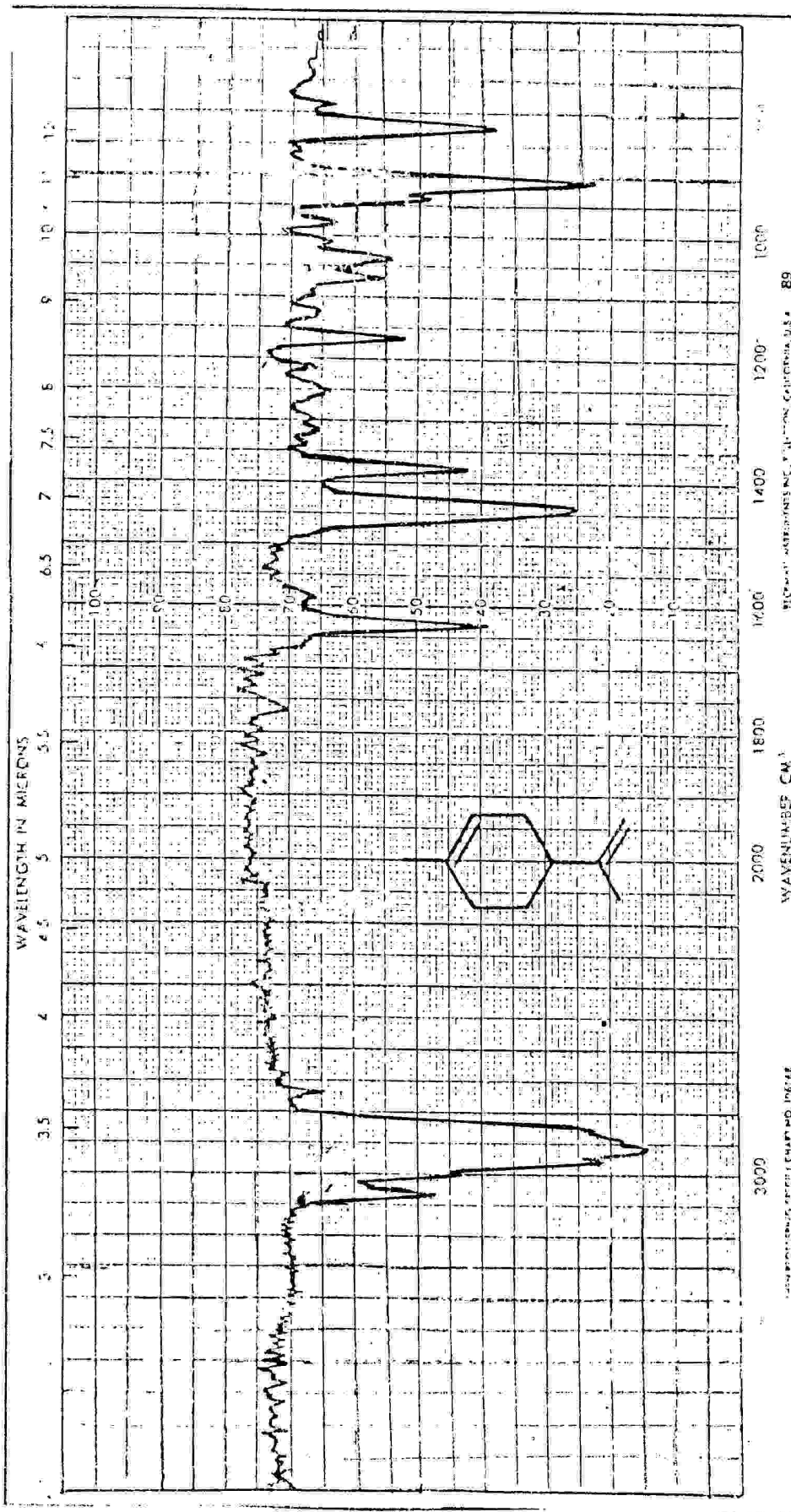
Spectre infrarouge de fénone

Spectre infrarouge d'acide anésique





Spectre infrarouge d'aldéhyde anésique



Spectre infrarouge de limonène

ملخص

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

نظرا لهذه الأهمية، توجهنا إلى تحضير بوليمير انطلاقا من وحدات طبيعية مستخلصة من الزيت الطيار لنبات الشمر، التي تم عزلها عن طريق الجرف بالبخار ثم الاستخلاص سائل-سائل بواسطة مذيب عضوي حيث حصلنا إلى جانب المادة الأساسية (الأنيتول و الإستراجول) 77.77%، على الليمونين 2.77%، الدهيد أنيزيك 6.38% و الفينشون 0.27%.

تهدف دراستنا هذه إلى تحضير البولي (ميثوكسي-4 فنيل) بروبيين عن طريق البلمرة الأيونية الموجبة بوجود محفز رباعي كلوريد القصدير، و دراسة تأثير بعض العوامل كالحرارة، تركيز المحفز و الوقت على مردود التفاعل. في هذا البحث تم تشخيص المركبات المعزولة بواسطة الطرق الطيفية، كطيف الأشعة تحت الحمراء و طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون إلى جانب استخدام الخواص الفيزيائية كدرجة الغليان و الانصهار. بالنسبة للبوليمير المحضر فقد اعتمدنا في تشخيصه إلى جانب الطرق السابقة الذكر، على دراسة الثبات الحراري له و تقدير وزنه الجزيئي.

TITRE: ISOLEMENT DE (METHOXY-4 PHENYL) PROPENES A PARTIR DE LA PLANTE DE FENOUIL ET ETUDE DE LEUR POLYMERISATION CATIONIQUE

LIEU: CENTRE UNIVERSITAIRE OUM EL BOUAGHI

MOTS CLES: HUILLE ESSENTIELLE, (METHOXY-4 PHENYL) PROPENES, POLYMERISATION CATIONIQUE, SPECTROSCOPIE RMN.¹H.

Résumé

Les polymères jouent un rôle important dans les opérations industrielles dont ils forment le groupe principale des matières premières.

Le but de ce travail est la préparation de poly(méthoxy-4 phényl) propènes à partir de l'huile essentielle de Fenouil, par voie cationique.

La mise à profit de la forte réactivité de la double liaison d'anéthol par rapport à celle d'estagol, nous a permis d'accéder à ce polymère avec un rendement acceptable.

La réaction de polymérisation a été étudiée sous des conditions opératoires diverses et bien définies tel que la température, la concentration du catalyseur et le temps.

Les structures des composés synthétisés ont été élucidées par les méthodes spectroscopiques usuelles (IR- RMN) et les caractéristiques physiques.