

THESE

**pour l'obtention du Grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS**
(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)
ECOLE DOCTORALE : SCIENCES POUR L'ENVIRONNEMENT GAY LUSSAC
Secteur de recherche : Chimie Appliquée
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE D'INGENIEURS DE POITIERS

Présentée par :

Mathieu DELAMPLE

Maître ès Sciences

**Edifices supramoléculaires dans le glycérol :
Caractérisation et application en catalyse**

Directeurs de Thèse : **Joël BARRAULT & Jean-Paul DOULIEZ**
Co-directeur de Thèse : **François JERÔME**

Soutenue le 03 Novembre 2010 devant la commission d'examen

JURY

Rapporteurs :

Isabelle RICO-LATTES Directeur de recherche CNRS, IMRCP Toulouse

Françoise QUIGNARD Directeur de recherche CNRS, ENSCM Montpellier

Examineurs :

Thierry BENVENU Professeur, ENSC Rennes

Patrick COGNET Professeur, INPT/ENSIACET/LGC Toulouse

Jean-Paul DOULIEZ Directeur de recherche, INRA Nantes

Joël BARRAULT Directeur de recherche CNRS, LACCO Poitiers

François JERÔME Chargé de recherche CNRS, LACCO Poitiers

THESE

**pour l'obtention du Grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS**
(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)
ECOLE DOCTORALE : SCIENCES POUR L'ENVIRONNEMENT GAY LUSSAC
Secteur de recherche : Chimie Appliquée
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE D'INGENIEURS DE POITIERS

Présentée par :

Mathieu DELAMPLE

Maître ès Sciences

**Edifices supramoléculaires dans le glycérol :
Caractérisation et application en catalyse**

Directeurs de Thèse : **Joël BARRAULT & Jean-Paul DOULIEZ**
Co-directeur de Thèse : **François JERÔME**

Soutenue le 03 Novembre 2010 devant la commission d'examen

JURY

Rapporteurs :

Isabelle RICO-LATTES	Directeur de recherche CNRS, IMRCP Toulouse
Françoise QUIGNARD	Directeur de recherche CNRS, ENSCM Montpellier

Examineurs :

Thierry BENVENU	Professeur, ENSC Rennes
Patrick COGNET	Professeur, INPT/ENSIACET/LGC Toulouse
Jean-Paul DOULIEZ	Directeur de recherche, INRA Nantes
Joël BARRAULT	Directeur de recherche CNRS, LACCO Poitiers
François JERÔME	Chargé de recherche CNRS, LACCO Poitiers

A François Bernardini pour m'avoir donné le gout de la chimie

A Gwenaël Rapenne pour avoir cru en moi

A ma famille et mes amis pour m'avoir soutenu durant toutes ces années

*Quiconque prétend s'ériger en juge de la vérité et du
savoir s'expose à périr sous les éclats de rire des dieux
puisque nous ignorons comment sont réellement les choses
et que nous n'en connaissons que la représentation que nous en faisons.*

(Albert Einstein)

REMERCIEMENTS

La thèse.....quelle aventure à la fois scientifique et humaine ! Jamais elle n'aurait pu se concrétiser si quelques personnes n'y avaient pas participé.

En tout premier, j'aimerais remercier les membres du jury d'avoir pris le temps de juger mon travail. Ce fut un véritable honneur ! Ainsi, un grand merci aux examinateurs, Mr Patrick Cognet et à Mr Thierry Benvegna et aux rapporteurs Mme Françoise Quignard et à Mme Isabelle Rico-Lattes. Pour cette dernière j'aimerais lui exprimer toute ma reconnaissance car c'est en partie grâce à elle que j'ai pu participer à ce fabuleux projet.

Pour mener à bien ces travaux, j'ai dû me partager sur deux sites : l'équipe BIA/ISD à Nantes (INRA) et le LACCO à Poitiers (CNRS). J'adresse alors un grand merci aux deux responsables Mr Marc Anton et Mr Joël Barrault de m'avoir ouvert leurs locaux pour me permettre de m'exprimer pleinement sur mon sujet.

Au cours de cette fabuleuse aventure, Mr Joël Barrault fut également mon directeur de thèse et même s'il pilota le projet de loin (comme il dit), sa porte a toujours été ouverte et nos discussions furent pour moi riches et m'ont énormément apporté.

Lors de mon arrivée à Poitiers en 2007, j'ai fait la connaissance de mon deuxième directeur : Mr François Jérôme. J'ai directement su que je passerai mon année et demi dans de bonnes conditions car il s'agit d'une personne très humaine, patiente, à l'écoute de ses doctorants mais aussi très cultivé dans le domaine scientifique. Autant de qualités qui m'ont permis de me sentir bien et de beaucoup apprendre à ses côtés. Merci pour toutes nos conversations qui ont pu parfois débloquent des situations. J'ai eu de la chance d'être encadré par lui et je suis sûr que ceux qui me succéderont en auront également.

Par la suite, lorsque je me suis rendu à Nantes, j'ai pu travailler avec mon troisième et dernier directeur : Mr Jean-Paul Douliez que j'ai rencontré en Master 2 lorsqu'il fut invité à donner une conférence à Toulouse. Grâce à la qualité de sa présentation j'ai immédiatement su que je voulais travailler avec lui. ! Au jour d'aujourd'hui je me dis que le destin a bien fait les choses ! A ses côtés, j'ai non seulement, énormément appris dans un domaine que j'affectionne particulièrement (la physicochimie) mais surtout j'ai pu voler de mes propres

ailles. Tout en se montrant disponible, j'ai pu grâce à lui ressortir grandi de cette expérience et pour cela je lui exprime toute ma reconnaissance.

Au cours de ces trois années, j'ai également eu le plaisir de travailler quelques temps au Laboratoire de Génie Chimique à Toulouse. Merci à mes deux encadrants Mr Jean-Stéphane Condoret et Mme Séverine Camy pour nos discussions hautement scientifiques. Le CO₂ supercritique n'a plus de secrets pour moi désormais !

J'ai également eu le plaisir de découvrir le monde fabuleux des neutrons. Un grand merci à toute l'équipe du CEA de Saclay et plus particulièrement à Mr Fabrice Cousin qui m'a apporté une aide précieuse.

Bien sûr, si la thèse s'est déroulée dans de si bonnes conditions c'est également grâce à toutes les personnes qui ont gravité autour de moi durant ses trois années.

Pour Poitiers j'aimerais adresser un immense merci à ceux qui ont partagé mon bureau. Je pense bien évidemment à Julien (dit Pinou) et à Rodolphe (dit Doudou). Merci les mecs pour cette super ambiance et aux parties endiablées de TLMVPSP (il faut bien se détendre un peu !). Merci pour ses franches parties de rigolades mais également pour votre écoute et vos encouragements lorsque le moral n'allait pas fort !

Il va de soi que dans ce fameux bureau il y eut une autre personne sans qui je n'en serai pas là aujourd'hui. Je pense bien sûr à Linda (dit Lalou). Je garderai toujours en mémoire notre première rencontre où nous avons directement accroché et pris d'énormes fous rires. Je suis fier aujourd'hui de te compter parmi mes amis proches et surtout merci pour ton naturel, ta spontanéité et ta philosophie de la vie !

Merci également aux autres doctorants pour m'avoir permis de travailler dans des conditions agréables : Ayman, Nicolas, Evelyne (fabuleuse coéquipière de belote), Valentin, Pierrick, Magali, Ruben, Daniela, Jaime, Maud et Saoul. Merci également aux permanents et Post-doc pour leur présence, leur disponibilité et leur bonne humeur.

Enfin, deux personnes qui m'ont grandement épaulé. Il y a tout d'abord Elodie. Merci pour ta bonne humeur constante et ton écoute permanente. Garde toujours ce côté "Bree" décalé qui fait ton charme. Je suis extrêmement fier de t'avoir rencontré ! Enfin, il y a Sandrine qui assura le fil rouge de cette thèse puisqu'elle m'a suivie sur les deux sites. Merci d'avoir été là,

de tes conseils, de nos parties d'UNO ainsi que pour ces fabuleux repas et soirées. D'une simple collègue, tu es devenue une amie sincère !

A Nantes, je fus également très bien entouré. Je ne peux commencer sans bien sûr, citer mes fameuses collègues de bureaux. Un immense merci à Bérénice (ma Doudou du bureau, comme j'aime l'appeler) et Anne-Laure (la "radinas" de la pampa). Merci pour tous ces bons moments et votre soutien. Merci également à la Singstar Team : Claire (voiture bleue), Claire (voiture noire), Lucie (Luciou canaillou) et Caroline (Dream girl).

Merci également aux autres membres de l'équipe (permanents ou pas) qui ont contribué au bon déroulement de cette thèse : Salhia, Jean-Marc, Hernan, Dominique, Geneviève, Marlène, pour ne citer qu'eux ! Ensuite un grand merci à Mr Bruno Novalès (le grand maître des émulsions) pour toutes ces discussions scientifiques. Merci pour ta disponibilité, ta gentillesse et ta bonne humeur.

Au cours de mon aventure j'ai également eu le plaisir d'encadrer Marie-Pierre Germaini, stagiaire de DUT. Un grand merci à elle, à son travail et à sa rigueur qui m'ont énormément aidé. Je lui dédie la partie sur les cristaux liquides.

Enfin un merci tout particulier aux personnes qui ne sont pas de l'équipe mais que j'ai eu plaisir à côtoyer : Adeline, Mélanie et bien sûr Pierre-Edouard.

Enfin au cours cette épopée qu'est la thèse, j'ai pu faire la connaissance de Bénédicte (Béné nano-touch) qui grâce à sa bonne humeur m'a rendu le quotidien agréable. Tu as quitté le cercle fermé des doctorantes de l'INRA pour te retrouver dans celui de mes amis Toulousains !

Mes amis Toulousains... sans eux je n'aurai pas pu arriver à tout cela. Leur soutien constant m'a été d'une aide précieuse et ce manuscrit leur est bien sûr dédié. Je pense bien sûr à Gocha, Emilie, Hervé, Alexandre (les trois), Morgane, Marie, Sylvie, Géraldine et Céline. Merci également à la colloc de choc Stéphanie (Nini) et Rébecca (Miaou). Un merci tout particulier s'adresse enfin à David sans qui le manuscrit ne serait pas ce qu'il est aujourd'hui. Je partage bien entendu ma réussite avec lui.

Je ne peux finir ces énormes remerciements sans remercier ma famille pour son immense soutien et leurs encouragements. Vous avez toujours été là, vous avez cru en moi et cela a été particulièrement moteur. Cette thèse leur est bien évidemment dédiée.

Les travaux de thèse dont le présent manuscrit en donne les résultats ont pu être effectués grâce au soutien financier apporté par le CNRS, l'INRA ainsi que programme interdisciplinaire du CNRS : chimie pour le développement durable (CPDD). L'auteur tient à leur exprimer sa profonde reconnaissance pour leur contribution.

Les résultats présentés dans ce manuscrit ont fait également l'objet de trois publications dans des journaux à comité de lecture, trois communications orales dans des congrès nationaux et internationaux et d'une communication par affiche dans un congrès international. Le détail est donné ci-dessous. A noter qu'à l'heure actuelle une dernière publication est en cours d'écriture.

Publications :

- A. Karam, N. Villandier, M. Delample, C. Klein-Koerkamp, J.-P. Douliez, R. Granet, P. Krausz, J. Barrault, F. Jérôme, *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14 (33), 10196-10200
- M. Delample, N. Villandier, J.-P. Douliez, S. Camy, J.-S Condoret, Y. Pouilloux, J. Barrault, F. Jérôme, *Green.Chem*, **2010**, 12 (5), 804-808
- M. Delample, F. Jérôme, J. Barrault, J.-P. Douliez, *Green.Chem*, **2010** (accepté)

Congrès :

- Journée de la Section Régionale Centre-Ouest Société Chimique de France (SFC) – Limoges (France). Communication orale : "*Glycérol : un nouveau solvant vert pour la catalyse*"
- Carbohydrates as Organic Raw Materials V (CORM V) – Lisbonne (Portugal). Communication par affiche : "*Synthesis of new sugar-based surfactants combined catalysts : towards greener catalytic processes*"
- Green Process Engineering Congress (GPE-EPIC) – Venise (Italie). Communication orale : "*Glycerol and supercritical carbon dioxide: towards greener catalytic processes*"
- Colloque Chimie pour le développement durable (CPDD) – Paris (France). Communication orale : "*Assemblages supramoléculaires dans le glycérol : Caractérisation et applications en catalyse*"

Table des matières

Introduction générale	1
------------------------------	----------

Chapitre 1 : Etude bibliographique	5
---	----------

I. LES SOLVANTS VERTS	7
I.1. LES LIQUIDES IONIQUES	7
I.2. LES SOLVANTS FLUORES.....	7
I.3. LES FLUIDES SUPERCRITIQUES	8
I.4. LE GLYCEROL.....	8
I.4.1. Généralités.....	8
I.4.2. Origine et production du glycérol	9
I.4.3. Propriétés physico-chimiques	10
II. LA CATALYSE DANS L'EAU	12
II.1. TRAVAUX PRELIMINAIRES	12
II.1.1. Observations.....	12
II.1.2. Explications.....	13
II.1.3. Catalyse « in water » / catalyse « on water ».....	14
II.2. PROBLEMATIQUE DE LA SOLUBILITE	15
II.2.1. Utilisation de co-solvants organiques.....	15
II.2.2. Contrôle du pH.....	15
II.2.3. Greffage de groupements hydrophiles	15
II.2.4. Utilisation de tensioactifs	16
II.2.5. Catalyse micellaire	22
III. COMPORTEMENT DES TENSIOACTIFS DANS LE GLYCEROL	25
III.1. LES PARAMETRES DE HILDEBRAND ET DE GORDON	26
III.1.1. Le paramètre de Hildebrand	26
III.1.2. Le paramètre de Gordon	27
III.2. INFLUENCE DES SOLVANTS POLAIRES NON AQUEUX SUR L'AGREGATION DES TENSIOACTIFS	28
III.2.1. Evolution de la cmc	29
III.2.2. Evolution de la morphologie des agrégats	30
CONCLUSION ET OBJECTIFS DE LA THESE.....	31

INTRODUCTION.....	37
I. LES ACIDES GRAS	37
I.1. GENERALITES	37
I.2. SOLUBILISATION DES ACIDES GRAS EN MILIEU AQUEUX.....	38
I.2.1. Ajout d'un contre ion	39
I.2.2. Les modifications chimiques	39
I.2.3. Les systèmes catanioniques.....	40
II. SYSTEME ACIDE OLEIQUE/OLEATE DE SODIUM.....	41
II.1. PRESENTATION DU SYSTEME ETUDIE	41
II.2. COMPORTEMENT DES ACIDES GRAS EN SOLUTION.....	42
II.3. DETERMINATION DE LA TAILLE DES AGREGATS.....	43
II.4. DIFFUSION DE NEUTRONS	45
II.5. DETERMINATION DE LA CVC	48
II.6. EMULSIONS	52
III. SYSTEME A CONTRE ION TBAOH.....	54
III.1. PRESENTATION DU SYSTEME ETUDIE	54
III.2. COMPORTEMENT DES ACIDES GRAS EN SOLUTION.....	56
III.3. DIFFUSION DE NEUTRONS	58
III.4. DETERMINATION DES CMC.....	61
III.5. EMULSIONS	63
IV. SYSTEME A CONTRE ION EtOHNH ₂	67
IV.1. PRESENTATION DU SYSTEME ETUDIE	67
IV.2. COMPORTEMENT DES ACIDES GRAS EN SOLUTION	70
IV.3. DIFFUSION DE NEUTRONS.....	71
IV.4. INFLUENCE DU SOLVANT	73
IV.5. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.....	75
V. CRISTAUX LIQUIDES.....	77
V.1. GENERALITES.....	77
V.2. ACIDE MYRISTIQUE/ETHANOLAMINE	79
V.2.1. Comportement des acides gras en solution.....	79
V.2.2. Microscopie à contraste de phase	80
V.2.3. RMN du solide.....	81
V.2.4. Diffraction des rayons X.....	81
V.3. ACIDE LAURIQUE/ ETHANOLAMINE	82
V.3.1. Comportement des acides gras en solution.....	82
V.3.2. Microscopie à contraste de phase	84
V.3.3. RMN du solide.....	84
V.3.4. Diffraction des rayons X.....	85
CONCLUSION	86
PERSPECTIVES.....	87

I. PREPARATION D'ECHANTILLONS	91
I.1. SYSTEME ACIDE OLEIQUE/OLEATE DE SODIUM.....	91
I.2. SYSTEME ACIDE GRAS/TBAOH	91
I.3. SYSTEME 12OHST/ETOHNH ₂	92
I.4. SYSTEME C14/ETOHNH ₂	92
I.5. SYSTEME C12/ETOHNH ₂ /C12OH.....	92
I.6. EMULSIONS	93
II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES	93
II.1. MICROSCOPIE A CONTRASTE DE PHASE.....	93
II.2. DETERMINATION DES CONCENTRATIONS D'AGREGATION CRITIQUE PAR FLUORESCENCE	94
II.3. DIFFUSION DYNAMIQUE DE LA LUMIERE	94
II.4. DIFFUSION DE NEUTRONS AUX PETITS ANGLES	95
II.5. DIFFRACTION DES RAYONS X	96
II.6. RMN EN PHASE SOLIDE	96

Chapitre 3 : Catalyse micellaire dans le glycérol **99**

Section 1 : Résultats et discussion	101
-------------------------------------	-----

INTRODUCTION.....	103
I. REACTION MODELE : OUVERTURE D'EPOXYDE PAR UN ACIDE.....	104
I.1. PRESENTATION DE LA REACTION.....	104
I.2. VERROUS SCIENTIFIQUES	104
I.2.1. L'immiscibilité	104
I.2.2. La réactivité du glycérol.....	105
I.2.3. Utilisation de catalyseurs basiques.....	105
I.3. RESULTATS ET ANALYSES	106
I.3.1. Les résultats	106
I.3.2. Les solutions.....	107
I.4. LES AMINOPOLYSACCHARIDES	107
I.4.1. Généralités sur les polysaccharides	107
I.4.2. Fonctionnalisation chimique des polysaccharides	108
I.4.3. L'Hydroxyéthylcellulose	108
I.4.4. Synthèse du tensioactif dérivé de l'HEC.....	110
I.4.5. Détermination du DS en amines à longue chaîne.....	110
I.5. CATALYSE EN MILIEU MICELLAIRE	112
I.5.1. Formation de cavités hydrophobes dans le glycérol.....	112
I.5.2. Utilisation des cavités hydrophobes en catalyse	113
I.5.3. Recyclage des AP	114
I.6. CONCLUSION	116
II. REACTION MODELE : LE COUPLAGE DE HECK.....	116
II.1. PRESENTATION DE LA REACTION.....	116
II.2. CYCLE CATALYTIQUE	117
II.3. LE CATALYSEUR AU PALLADIUM (Pd/AP).....	118
II.3.1. Synthèse du catalyseur	118
II.3.2. Caractérisation des nanoparticules de palladium.....	119

II.4. β - β DIARYLATION DES ACRYLATES DANS LE GLYCEROL.....	119
II.4.1. <i>Problématiques et solutions apportées</i>	119
II.4.2. <i>Stabilité du glycérol</i>	121
II.4.3. <i>Généralisation du procédé</i>	121
II.5. CONTROLE DE LA SELECTIVITE DU COUPLAGE DE HECK	123
II.5.1. <i>Variation de la température</i>	123
II.5.2. <i>Utilisation de catalyseurs non amphiphiles</i>	124
II.5.3. <i>Généralisation du procédé</i>	124
II.6. SYNTHÈSE DE COMPOSÉS DISSYMETRIQUES	126
II.7. RECYCLAGE DU CATALYSEUR.....	128
III. EXTRACTION DES PRODUITS AU CO₂ SUPERCRITIQUE	129
III.1. L'ÉTAT SUPERCRITIQUE	131
III.1.1. <i>Les différents états de la matière</i>	131
III.1.2. <i>L'état supercritique</i>	132
III.2. LE CO ₂ SUPERCRITIQUE.....	133
III.3. DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....	134
III.3.1. <i>Schéma de principe de l'appareillage</i>	134
III.3.2. <i>Réaction étudiée</i>	135
III.4. INFLUENCE DU DÉBIT EN CO ₂ SUR L'EXTRACTION.....	135
III.5. ANALYSE DE L'EXTRAIT	136
III.5.1. <i>Détermination de la contamination en glycérol</i>	136
III.5.2. <i>Détermination de la contamination au palladium</i>	138
III.5.3. <i>Composition de la phase organique</i>	138
III.5.4. <i>Récapitulatif</i>	139
III.6. RECYCLAGE DU CATALYSEUR.....	140
CONCLUSION	140
PERSPECTIVES.....	142

Section 2 : Partie expérimentale 143

I. MATÉRIELS ANALYTIQUES	145
I.1. RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLEAIRE (RMN).....	145
I.2. INFRA ROUGE (IR).....	145
I.3. CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (CPG)	145
I.4. CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE COUPLÉE À SPECTROMÉTRIE DE MASSE (GC-MS).....	146
I.5. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À TRANSMISSION (TEM).....	146
II. SYNTHÈSE DU CATALYSEUR AMINOPOLYSACCHARIDE	146
II.1. SYNTHÈSE DE L'AMINOPOLYSACCHARIDE.....	146
II.1.1. <i>Origine des réactifs et des catalyseurs</i>	146
II.1.2. <i>Oxydation de l'hydroxyéthylcellulose oxydée (HEC) par NaIO₄</i>	146
II.1.3. <i>Amination réductrice du HEC oxydé</i>	147
II.2. COORDINATION DU PALLADIUM SUR L'AMINOPOLYSACCHARIDE	148
III. OUVERTURE DE CYCLE PAR UN ACIDE	148
III.1. MODE OPÉRATEUR.....	148
III.2. CARACTÉRISATION DU PRODUIT OBTENU	148

IV. COUPLAGE DE HECK	149
IV.1. ORIGINE DES REACTIFS ET DES CATALYSEURS	149
IV.2. PROCEDURE GENERALE DE LA β - β DIARYLATION	149
IV.3. PROCEDURE GENERALE DE LA MONO ARYLATION.....	149
IV.4. PROCEDURE GENERALE DE LA β - β DIARYLATION DISSYMETRIQUE	149
IV.5. CARACTERISATION DES PRODUITS OBTENUS	150
IV.5.1. β - β diarylation des acrylates	150
IV.5.2. Mono arylation des acrylates	154
IV.5.3. β - β diarylation dissymétrique.....	158
IV.6. STABILITE DU GLYCEROL	159
IV.7. RECYCLAGE DU CATALYSEUR	159
V. EXTRACTION AU CO ₂ SUPERCRITIQUE.....	160
V.1. CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (CPG)	160
V.2. EXTRACTION AU CO ₂ SUPERCRITIQUE	161
V.2.1. Mélange réactionnel à extraire	161
V.2.2. Montage d'extraction au CO ₂ supercritique	161

Conclusion générale et perspectives	163
--	------------

Bibliographie	167
----------------------	------------

Introduction générale

Les Composés Organiques Volatils, ou COV, font partie des principaux polluants atmosphériques. Pour la plupart, leur présence provient de l'utilisation de solvants organiques volatils, couramment utilisés dans l'industrie chimique. Ces composés, hautement toxiques, se révèlent être également dangereux pour l'Homme. Face à l'augmentation de ces problèmes environnementaux, la recherche de solvants de substitution plus respectueux de l'environnement, représente à l'heure actuelle un intérêt majeur.¹⁻⁶ Cet aspect est d'ailleurs l'un des douze principes de la chimie verte définis par les chimistes Paul Anastas et John.C Warner.⁷ Plus récemment, la réglementation REACH (enRegistrement, Evaluation et Autorisation des substances CHimiques) qui limite voire interdit l'utilisation de substances chimiques à risque a contribué au renforcement de ce domaine de recherche. Bien que de nombreux travaux soient dédiés à la recherche de solvants plus respectueux de l'environnement, le nombre de solvants « verts » aujourd'hui disponibles sur le marché est restreint et la recherche de solvants alternatifs reste un challenge majeur notamment dans des domaines tels que la synthèse fine ou encore la catalyse.

Dans quelles mesures peut-on considérer qu'un solvant est « vert » ? S'arrêter au simple fait que le solvant considéré possède des propriétés plus respectueuses de l'environnement, comme il peut être le cas pour l'eau, serait un raisonnement limité et simpliste. En réalité cela est bien plus complexe qu'il n'y paraît. En effet, il est nécessaire de considérer l'utilisation d'un solvant non pas en tant que simple milieu de réaction mais dans son ensemble. Ainsi, la synthèse du solvant, sa stabilité, son abondance, sa recyclabilité, sa purification après réaction, son origine, sa pureté, son stockage et bien entendu son coût sont des paramètres essentiels qui doivent être impérativement pris en compte. Par exemple, même si l'eau est aujourd'hui considérée comme le solvant vert de référence, son utilisation en tant que milieu de synthèse pose problème notamment au niveau de la purification des effluents industriels aqueux qui sont coûteux à la fois en énergie et en équipement. A l'inverse, les liquides ioniques qui sont pour la plupart d'entre eux, onéreux et toxiques présentent de faibles tensions de vapeur (absence de COV) et peuvent être recyclés. Le CO₂ supercritique est quant à lui une technologie verte mais très onéreuse. En d'autres mots, il n'existe pas de solvant vert universel et l'impact environnemental d'un solvant est bien entendu directement corrélé à la réaction étudiée. Pour cette raison, la communauté scientifique cherche actuellement à accroître le nombre de solvants « verts » actuellement disponible sur le marché de manière à abaisser durablement l'impact environnemental des procédés mis en œuvre.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre de cette problématique et a pour principal objectif d'évaluer la possible utilisation du glycérol en tant que solvant vert pour la catalyse. Le glycérol, composé naturel, est directement obtenu à partir de la biomasse par transestérification ou hydrolyse des huiles végétales. Avec le développement croissant de l'industrie des biocarburants (Diester[®]), la production de glycérol a rapidement augmenté à un rythme de 3.75% par an depuis 1992 et la production mondiale de glycérol est estimée à 2 000 000 de tonnes pour 2011. Ainsi, le faible coût du glycérol (environ 0,5 €/kg), son abondance naturelle, sa non-inflammabilité ainsi que sa faible toxicité en font un liquide de choix pour envisager son utilisation en tant que solvant vert. Pour présenter les différentes potentialités offertes par la possible utilisation du glycérol en tant que solvant, ce mémoire de thèse est divisé en trois chapitres:

- Le premier chapitre consiste en l'étude bibliographique. La première partie a pour objectif de présenter dans un premier temps, les différents solvants « verts » utilisés à l'heure actuelle. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous présenterons les moyens mis en œuvre pour réaliser une catalyse en milieu aqueux de manière à établir un parallèle avec le glycérol. Enfin, après avoir développé le concept de la catalyse micellaire, l'étude montrera comment les propriétés physico-chimiques des molécules tensioactives peuvent être influencées en présence de glycérol.
- Le second chapitre a pour objectif de montrer les propriétés d'auto-assemblage et émulsifiantes lorsque le glycérol est utilisé seul comme solvant. Pour cela, les acides gras, seront utilisés comme molécules tensioactives.
- Le dernier chapitre décrira la réalisation d'une catalyse en milieu micellaire dans le glycérol en utilisant cette fois, des agro-tensioactifs dérivés de polysaccharides. Nous travaillerons sur deux réactions modèles que sont l'ouverture d'un époxyde par un acide gras et le couplage de Heck. L'extraction des produits de la réaction, au CO₂ supercritique sera également étudiée.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

I. LES SOLVANTS VERTS

I.1. Les Liquides Ioniques

Un liquide ionique est par définition un sel possédant la propriété d'être liquide à température ambiante. Cette catégorie de solvant, découverte au début du XX^{ème} siècle par Paul Waden, est formée par combinaison entre un cation et un anion ce qui confère aux liquides ioniques une infinité d'associations, conduisant à un grand nombre de structures ayant des propriétés physiques et chimiques très variées.⁸

L'utilisation des liquides ioniques représente à ce jour une innovation majeure dans le domaine de la chimie verte puisqu'ils possèdent à la fois une très faible pression de vapeur saturante, évitant la formation de vapeurs, et, en plus d'être ininflammables, ils présentent l'avantage d'être stables à hautes températures.⁹⁻¹¹ Cette propriété, en plus d'une grande capacité de dissolution, que ce soit pour des solutés organiques ou inorganiques, font des liquides ioniques des solvants de choix pouvant trouver une application dans le domaine de la catalyse.^{12, 13} De plus, ces solvants sont hautement cohésifs puisqu'ils peuvent générer divers auto-assemblages de tensioactifs tels que des micelles, vésicules ou encore des phases cristal liquides.¹⁴

I.2. Les solvants fluorés

Les solvants fluorés sont des dérivés de solvants organiques usuels. En effet, le squelette carboné reste identique mais les atomes d'hydrogènes initialement présents sont remplacés par des atomes de fluor. Lorsque tous les atomes d'hydrogène sont substitués, les solvants sont qualifiés de perfluorés. Même si ces derniers appartiennent à la famille des solvants « verts », leur synthèse peut se révéler problématique.

Les solvants fluorés sont caractérisés par une haute densité ainsi qu'une forte stabilité. Il est possible de réaliser dans ces solvants des réactions chimiques¹⁵⁻¹⁷ mais leur principal intérêt réside au niveau environnemental. En effet, compte tenu de leur très faible toxicité, ils sont couramment utilisés dans beaucoup d'applications cliniques et médicales comme l'ophtalmologie ou encore l'imagerie médicale.¹⁸

I.3. Les fluides supercritiques

Les fluides supercritiques représentent l'état de la matière placé dans des conditions particulières de température et de pression. Il s'agit d'un état intermédiaire entre l'état liquide et l'état gaz. En effet, au-dessus d'une certaine pression et température appelée « critique », le fluide possède à la fois la densité d'un liquide et la viscosité d'un gaz. A l'heure actuelle, l'eau et le CO₂ supercritique sont les plus couramment utilisés.

L'eau existe sous sa forme supercritique lorsque la température est supérieure à 374°C et sa pression supérieure à 221 bar. Placé dans cet état, les caractéristiques de l'eau sont drastiquement changées. Dans ces conditions extrêmes, le réseau de liaisons hydrogène est rompu, ce qui rend le fluide apolaire et la constante diélectrique de l'eau (ϵ/ϵ_0), initialement de 80 en conditions normales, devient inférieure à 5 au-delà du point critique. Ces changements permettent alors aux sels de ne plus être solubles alors que les composés organiques apolaires le deviennent.^{2, 19}

Le CO₂ supercritique s'obtient quant à lui à basse température et pression (31°C et 73,8 bar) ce qui ne demande que peu d'énergie comparativement à l'eau. Son utilisation est largement décrite dans la littérature, soit en tant que solvant pour la catalyse²⁰⁻²³, soit en tant que solvant d'extraction, notamment en combinaison avec des solvants de type liquides ioniques.²⁴⁻²⁷ Nous aurons l'occasion d'y revenir plus longuement dans la suite de cette thèse (cf. chapitre 3).

I.4. Le glycérol

I.4.1. Généralités

Le glycérol, du grec « glykys », dont le nom scientifique est le propan-1,2,3-triol, est une molécule organique naturelle issue de la transformation des huiles végétales (Figure 1). Cette molécule a été découverte par le chimiste suédois Carl Wilhelm Scheele en 1779 lorsque celui-ci a fait bouillir de l'huile d'olive en présence d'oxyde de plomb.

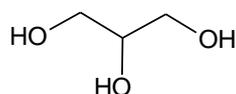


Figure 1 : Représentation de la molécule de glycérol (propan-1,2,3-triol)

A température ambiante, le glycérol se présente comme un liquide incolore, inodore et très visqueux. De plus, cette molécule est non toxique et très hydrophile. Cette dernière propriété s'explique par la présence de ses trois groupements hydroxyles.

I.4.2. Origine et production du glycérol

En 1823, grâce à ses travaux, le chimiste Eugène Chevreul a montré que les huiles (ou corps gras) étaient constituées d'une combinaison entre du glycérol et des acides gras, connus sous le nom de triglycérides (Figure 2).

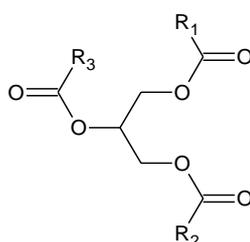


Figure 2 : Représentation générale d'un triglycéride (R₁, R₂ et R₃ représentent différents acides gras variables en fonction de la nature de l'huile)

Le glycérol peut être obtenu soit par hydrolyse des triglycérides (fabrication de savons) soit par une réaction chimique appelée transestérification. Ce dernier procédé consiste en la réaction d'un ester avec un alcool en présence d'un catalyseur basique pour donner un autre ester. En présence de trois équivalents de méthanol et d'hydroxyde de sodium, la transestérification des triglycérides engendre la formation de glycérol et des dérivés d'acides gras appelés esters méthyliques (Figure 3).

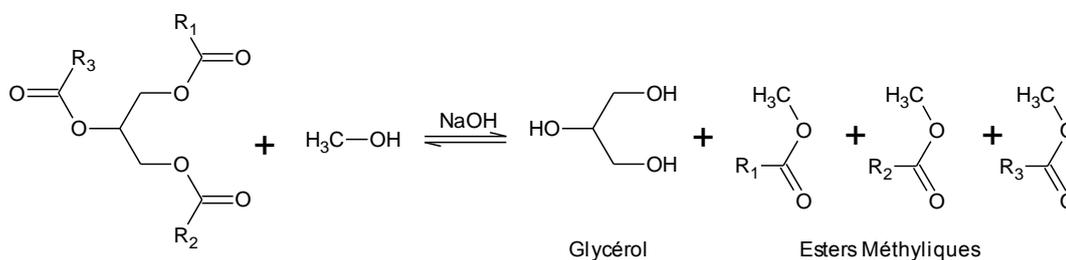


Figure 3 : Transestérification des triglycérides par le méthanol

Cette réaction est couramment utilisée dans l'industrie car les esters méthyliques constituent les produits de base dans la fabrication des biocarburants et plus particulièrement dans la filière biodiésel.²⁸ Par conséquent, la valorisation de ces produits amène à considérer le

glycérol comme un déchet. Dans cette réaction, le glycérol est généré à hauteur de 10% et, en 2009, cette production a engendré 1,6 millions de tonnes de glycérol.

Le glycérol produit industriellement possède généralement une pureté minimale de 75%. Les principaux contaminants peuvent être de l'eau ou des sels résiduels provenant des catalyseurs.^{29, 30} Dans ce cas, le glycérol est qualifié de « brut ». Au contraire, lorsque le glycérol en est dépourvu, celui est dit « raffiné ». La surproduction de glycérol engendre alors un coût relativement attractif. En effet, à l'heure actuelle, il est possible de trouver sur le marché, le glycérol « brut » à 0,3€/kg tandis que le « raffiné » atteint 0,5€/kg.

I.4.3. Propriétés physico-chimiques

Suivant leur domaine d'utilisation, les composantes physico-chimiques caractérisant une molécule, telles que sa température d'ébullition ou encore son moment dipolaire, définissent sa capacité à se comporter en tant que solvant. Dans le tableau ci-dessous sont présentées les différentes composantes physico-chimiques relatives au glycérol (Tableau 1).

Propriétés physiques	
Température d'ébullition (°C)	290
Pression de vapeur saturante à 50 °C (mmHg)	<1
Constante diélectrique à 25°C	42,5
Moment dipolaire (D)	2,60
Viscosité dynamique à 20°C (mPa.s)	1490
Densité	1,262
Propriétés chimiques	
Masse molaire (g/mol)	92,0938
Composition molaire (%)	<i>C</i> : 39,13
	<i>H</i> : 8,76
	<i>O</i> : 52,12
pKa	14,32 ± 0,1
	13,68 ± 0,2

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques du glycérol

D'après ces propriétés (Tableau 1), le glycérol appartient à la catégorie des solvants polaires et protiques. Par conséquent, le glycérol est soluble avec l'eau ou les alcools et insoluble avec les solvants organiques usuels.

L'impact économique et environnemental d'un solvant est le principal critère d'évaluation dans la recherche de nouveaux solvants verts. Dans le tableau suivant, nous comparons les principales caractéristiques du glycérol avec les autres solvants « verts » tels que l'eau, un liquide ionique ([BMIM][PF₆]) et un solvant fluoré (perfluoro-hexane) (Tableau 2).

	Glycérol	Eau	[BMIM][PF ₆]	C ₆ F ₁₄
Température d'ébullition (°C)	290	100	>300	58-60
Pression de vapeur saturante à 50°C (mmHg)	<1	92,51	<1	-
Constante diélectrique (25°C)	42,5	78,5	11,4	<5
Biodégradable	Oui	-	Non	Non
LD50 (rat) (mg/kg)	12600	>90000	~ 1500	~ 5000

Tableau 2 : Comparaison du glycérol avec d'autres solvants verts

Lorsque nous comparons les caractéristiques principales du glycérol avec les autres solvants « verts », nous nous apercevons que le glycérol se situe à la frontière entre l'eau et les liquides ioniques. En effet, tout comme ces derniers, le glycérol permet d'atteindre de hautes températures et, comme l'eau, le glycérol est une molécule biodégradable et très peu toxique.

Dans le glycérol, à cause de sa forte hydrophilie, les molécules organiques ne sont pas miscibles, ce qui limite son utilisation dans le développement de réactions chimiques. L'utilisation du glycérol en tant que solvant étant très proche de celle de l'eau, nous avons exploré la possibilité d'utiliser, dans le glycérol, des systèmes initialement préparés pour une utilisation en phase aqueuse. Pour bien comprendre la logique suivie au cours de ce mémoire, nous présentons ci-après les différents systèmes/concepts mis au point pour réaliser, avec succès, une catalyse en phase aqueuse.

II. LA CATALYSE DANS L'EAU

II.1. Travaux préliminaires

II.1.1. Observations

L'engouement pour l'utilisation de l'eau en tant que solvant remonte au début des années 80 où les équipes de *Breslow*³¹⁻³³ et *Grieco*^{34, 35} ont montré que l'eau pouvait avoir un effet bénéfique sur la vitesse et la sélectivité d'une réaction de type Diels-Alder (Figure 4).

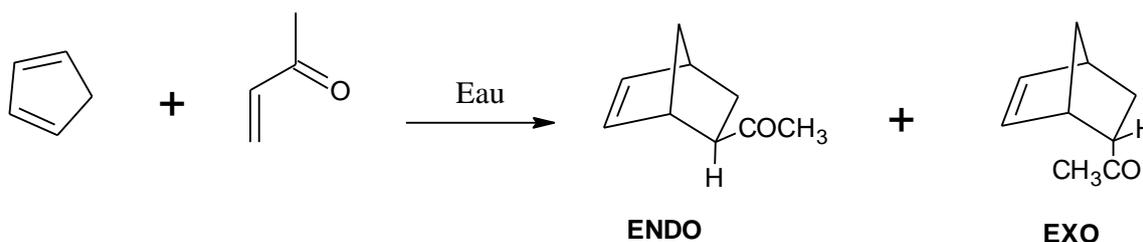
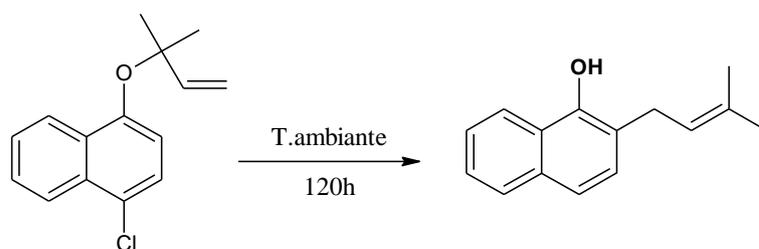


Figure 4 : Réaction de Diels-Alder dans l'eau

La réaction entre le cyclopentadiène et la butanone forme deux composés (*endo* et *exo*). D'une manière générale, le composé *exo* est celui obtenu préférentiellement car il est thermodynamiquement, le plus stable.

Néanmoins, il est surprenant de constater qu'en milieu aqueux, le composé *endo* est obtenu majoritairement. En effet, les auteurs ont observé un ratio *endo/exo* égal à 21,4 contre seulement 8,5 en utilisant l'éthanol comme solvant. Cette observation montre qu'une réaction organique est possible dans l'eau et que sa présence joue un rôle non négligeable sur la sélectivité de la réaction.

D'autres réactions organiques ont également été réalisées dans l'eau comme par exemple le réarrangement de Claisen³⁶ (Figure 5).



Solvant	Rendement (%)
Toluène	16
CH ₃ CN	27
MeOH	56
DMF	21
H ₂ O	100

Figure 5 : Influence de l'eau sur le rendement du réarrangement de Claisen

A température ambiante, dans l'eau, cette réaction se déroule en 5 jours, alors que dans les solvants organiques, la vitesse de réaction est plus faible. Dans ce cas, l'eau a alors un effet positif sur la vitesse de la réaction.

II.1.2. Explications

Ces observations majeures ont conduit beaucoup d'auteurs à mener des études théoriques pour essayer de comprendre ce phénomène. Le premier effet à avoir été mis en avant, est la création de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les réactifs.

Dans le cas de la réaction de Diels-Alder, ces liaisons de faibles énergies, sont créées entre l'hydrogène de l'eau et le doublet de l'oxygène de la butanone (Figure 6).

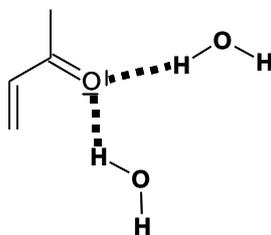


Figure 6 : Liaisons hydrogène créées entre l'eau et la butanone

Ce réseau de liaisons stabilise l'état de transition associé au produit *endo*, ce qui contribue à abaisser son énergie de 3 à 5 kcal.mol⁻¹. Ceci a pour conséquence d'orienter plus sélectivement l'obtention du composé *endo*.

Lors du réarrangement de Claisen, la formation de liaisons hydrogène entre le 1-chloro-4-[(2-méthylbut-3-en-2-yl)oxy]naphthalène et le solvant contribue également à l'augmentation du rendement.^{37,38}

Néanmoins, les liaisons hydrogènes ne sont pas les seules responsables des effets bénéfiques observés. En effet, il existe également un phénomène appelé effet hydrophobe.³⁹⁻⁴¹ Lorsque deux molécules organiques sont présentes dans l'eau, celles-ci vont rompre localement le réseau de liaisons hydrogènes formés par les molécules d'eau. Ce réseau va se reconstituer en se séparant des molécules hydrophobes. Ces dernières remontent alors à la surface pour former un système biphasique. Ainsi, lorsqu'une réaction se produit à l'interface, les protons des molécules d'eau stabilisent l'état de transition, ce qui contribue à abaisser son énergie et à augmenter la vitesse⁴² (Figure 7).

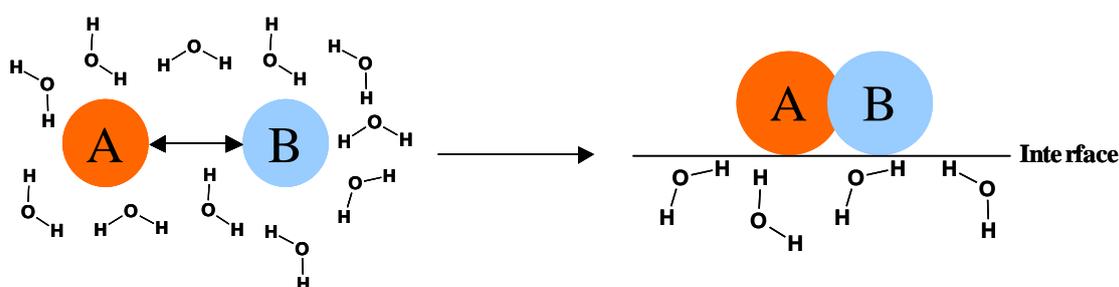


Figure 7 : Illustration de l'interaction hydrophobe entre l'eau et les molécules organiques

Toutes ces observations ont donc eu pour effet d'engager la communauté scientifique à redécouvrir les réactions organiques dans l'eau, parmi lesquelles on trouve les réactions d'aldolisation^{43,44}, d'allylation⁴⁵⁻⁴⁷, d'oxydation⁴⁸⁻⁵⁰ ou encore d'hydrogénation.^{51,52}

II.1.3. Catalyse « in water » / catalyse « on water »

Depuis l'utilisation de l'eau en tant que solvant, il existe un débat animé concernant la catalyse en phase aqueuse. En effet, il est possible de trouver les termes de catalyse « in water » et de catalyse « on water ».⁵³

Tout d'abord, l'équipe de *Breslow* a employé le qualificatif « in water » lors de la réaction de Diels-Alder, car la synthèse a été effectuée avec une forte dilution pour pouvoir dissoudre les réactifs.³¹ L'équipe de *Sharpless* a, quant à elle, attribué le terme « on water » car la réaction s'effectue à l'interface où l'eau joue le rôle de catalyseur et accélère la réaction.³⁶

En réalité, la plupart des substrats organiques étant insolubles dans l'eau, les réactions dans ce milieu ont bien souvent lieu à l'interface, soit « on water ». Le terme « in water » fait alors référence aux réactions lorsque les réactifs sont dissous de manière homogène dans l'eau. Dès lors, de nombreux travaux ont été réalisés pour remédier à la problématique de la solubilité des substrats organiques dans l'eau.

II.2. Problématique de la solubilité

II.2.1. Utilisation de co-solvants organiques

L'utilisation d'un co-solvant organique dans l'eau s'avère être une méthode efficace pour augmenter la solubilité d'un substrat organique dans l'eau, sans recourir à une éventuelle modification chimique du réactif. Bien que cette méthode nécessite l'emploi de solvants organiques, cela représente une avancée importante car le volume de solvant organique utilisé est généralement faible.

L'utilisation d'un co-solvant réduit la densité de liaisons hydrogène dans le système aqueux. Parmi les solvants organiques les plus couramment utilisés, on trouve des alcools à chaîne courte et des solvants de type DMF, acétone ou acétonitrile. Ils possèdent la capacité de faire des liaisons hydrogène avec l'eau et d'augmenter la solubilité des réactifs apolaires.⁵⁴

II.2.2. Contrôle du pH

L'ajout d'une charge positive ou négative sur un soluté ionisable, augmente la solubilité du composé dans l'eau. Cette approche change la nature chimique du composé, ce qui peut limiter les réactions.

Dans les réactions de Diels-Alder par exemple, le diénophile peut se retrouver substitué par des groupements carboxylate³⁵, sulfonate⁵⁵ ou ammonium.⁵⁶ Ces derniers favorisent la dissolution de ces réactifs dans l'eau tout en augmentant le rendement en produit formé.

II.2.3. Greffage de groupements hydrophiles

La méthode consiste à greffer, sur des composés hydrophobes, des groupements hydrophiles. Cette technique trouve une profonde utilité dans la chimie médicinale. En effet, certains médicaments ne sont pas solubles dans l'eau, ce qui limite leur biodisponibilité et réduit leur

effet thérapeutique. Pour contourner ce problème, la solution consiste en un greffage covalent de groupements hydrophiles. Idéalement, la liaison formée doit être de nature réversible pour permettre la distribution du médicament initial soit, par coupure enzymatique soit, par coupure chimique.

Dans l'exemple suivant⁵⁷ (Figure 8), les réactifs hydrophobes ne réagissent pas dans l'eau. La fonctionnalisation du diène par le groupement hydrophile 2-pyridyldiméthylsilyle, permet à la réaction de s'effectuer dans ce solvant. Le groupement est ensuite retiré pour l'obtention du produit désiré.

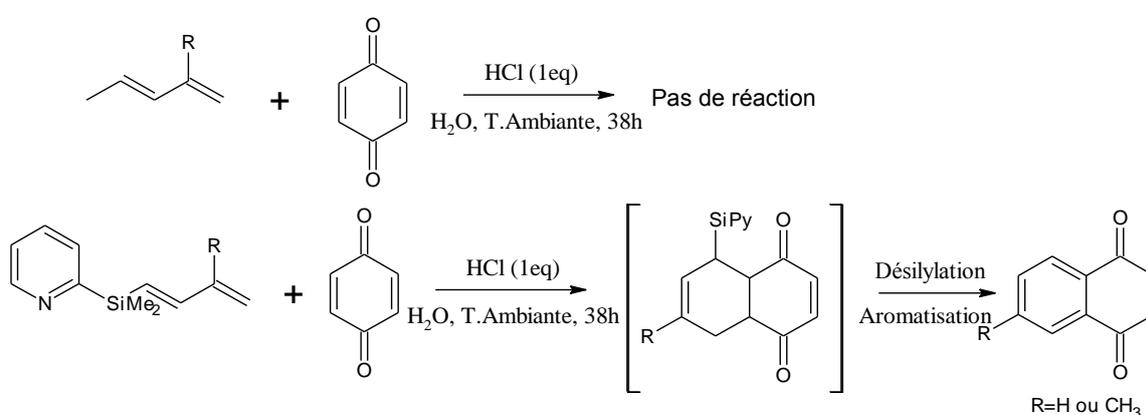


Figure 8 : Réaction chimique par greffage d'un groupement hydrophile

II.2.4. Utilisation de tensioactifs

Pour développer une catalyse en milieu aqueux, l'un des moyens existant consiste à ajouter en solution un composé amphiphile de manière à créer à l'intérieur du solvant, des cavités hydrophobes à l'intérieur desquelles les molécules organiques vont pouvoir s'insérer et éventuellement réagir. Des composés tels que les cyclodextrines ou encore les tensioactifs présentent cette propriété. Dans la suite de ce mémoire, nous n'aborderons que la dernière famille de molécules. Avant de décrire en quoi consiste cette méthode, nous décrivons ci-après ces molécules ainsi que leur comportement en milieu aqueux.

II.2.4.1. Généralités sur les tensioactifs

Le terme tensioactif est attribué à une molécule constituée de deux parties distinctes ayant deux polarités différentes. En effet l'une est hydrophile tandis que l'autre est hydrophobe. Ces

molécules, également appelées molécules amphiphiles, sont souvent schématisés par une tête et une queue⁶⁴ (Figure 9).

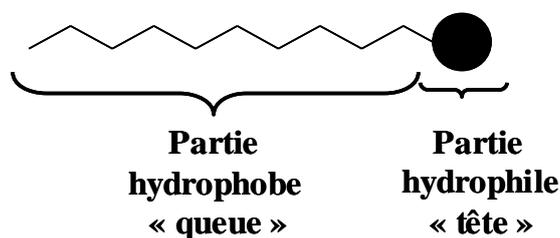


Figure 9 : Représentation schématique d'un tensioactif

On peut diviser les tensioactifs en différentes classes suivant leur structure. La plus courante est la structure dite monocaténaire où le tensioactif est composé seulement d'une tête hydrophile et d'une chaîne hydrophobe. Néanmoins, on peut trouver plusieurs chaînes hydrophobes liées à une seule et même tête polaire (dans ce cas les tensioactifs sont qualifiés de multicaténaires) ou encore, plusieurs têtes hydrophiles liées à une ou plusieurs chaînes hydrophobes (dans ce cas les tensioactifs sont appelés bolaformes) (Tableau 3).

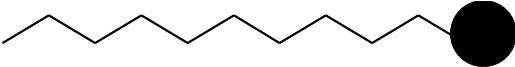
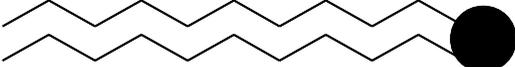
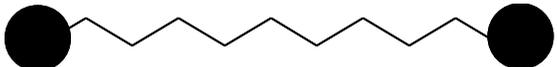
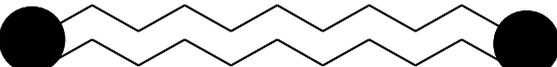
Structure du tensioactif	Nom
	Monocaténaire
	Bicaténaire
	Bolaforme simple chaîne
	Bolaforme double chaîne

Tableau 3 : Différents types de tensioactifs

Les tensioactifs peuvent également se différencier suivant la nature de la tête polaire, qui peut être chargée ou pas.⁶⁵ On parle alors de tensioactifs ioniques (cationiques ou anioniques suivant la charge), zwitterioniques (présence de deux charges opposées sur la même molécule) ou non ioniques (absence de charge).

II.2.4.2. Relation géométrie-phase organisée

La dualité hydrophile-hydrophobe au sein d'une même structure confère aux tensioactifs des propriétés particulières. En effet, ces molécules peuvent soit, s'adsorber aux interfaces soit, s'auto-organiser en solution. Ces différents comportements peuvent être contrôlés par la

concentration du tensioactif en solution. Jusqu'à une certaine concentration, les tensioactifs se trouvent en équilibre entre l'interface et le milieu. Au-delà de cette valeur, les molécules se regroupent entre elles de façon à former des objets en solution (on parle également d'agrégats). La concentration à partir de laquelle les objets se forment est appelée « concentration d'agrégation critique ou CAC »

En milieu aqueux, ces objets adoptent une conformation appelée « directe », c'est à dire que les parties hydrophobes du tensioactif se regroupent pour former une pseudo-phase organique. Les têtes polaires se positionnent quant à elles, vers le milieu environnant. La formation de ces objets permet de réduire les interactions hydrophobes entre l'eau et les chaînes alkyles et favorise la solvation des têtes polaires.

Les tensioactifs peuvent générer différentes sortes d'objets en solution suivant leur géométrie. En 1976, Israelashvili *et al.*⁶⁶ ont établi un lien entre la géométrie du tensioactif et la morphologie des agrégats obtenus. Pour cela, ils ont défini un paramètre d'empilement p . Cette valeur est le rapport entre le volume de la tête polaire du tensioactif (v) et l'aire de cette dernière (a_0) multipliée par la longueur critique de la chaîne hydrophobe (l_c). Cette longueur représente la longueur maximale pour laquelle la chaîne hydrophobe peut être considérée comme fluide dans l'agrégat (Equation 1).

$$p = \frac{v}{a_0 * l_c}$$

Équation 1 : Paramètre d'empilement p

Cette équation montre qu'il existe une relation entre la structure du tensioactif et la morphologie de l'agrégat obtenu en solution.^{67, 68} Par conséquent, le choix du tensioactif est un paramètre important à prendre en considération selon l'objet désiré (Tableau 4).

p	Géométrie	Organisation	Phase
$p < 1/2$			Micelles directes
$1/2 < p < 1$			Phase lamellaire flexible : vésicules
$p = 1$			Phase lamellaire
$p > 1$			Micelles inverses

Tableau 4 : Structure des agrégats en fonction du paramètre d'empilement des tensioactifs

Différents agrégats peuvent être formés dans l'eau. Lorsque la tête hydrophile du tensioactif est prépondérante par rapport à la chaîne hydrophobe, on parle alors d'objets micellaires ($p < 1/2$). Au contraire, lorsque le volume occupé par la partie hydrophobe est égal ou supérieur à celui de la partie hydrophile, des vésicules ($1/2 < p < 1$) ou des micelles inverses sont obtenues ($p > 1$). La concentration permettant d'obtenir ces objets est appelée « concentration micellaire critique, ou cmc » dans le cas d'agrégats micellaires et « concentration vésiculaire critique, ou cvc » dans le cas de vésicules.

II.2.4.3. Emulsions

Outre le fait qu'ils s'auto-assemblent, les tensioactifs peuvent être également utilisés pour stabiliser des émulsions lorsque deux liquides non miscibles (généralement huile/eau) sont en contact. En effet, lorsqu'une phase organique est en contact avec l'eau, les deux milieux se repoussent pour former une interface. La dualité hydrophile-hydrophobe du tensioactif permet alors à la molécule de se positionner entre les deux phases de façon à pouvoir les maintenir en contact (la tête hydrophile se positionne dans l'eau, tandis que la chaîne alkyle se situe dans la phase organique), (Figure 10).

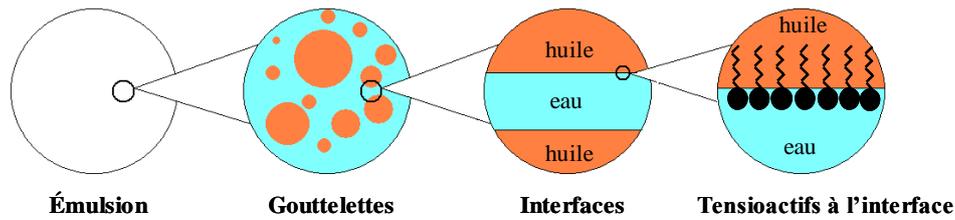


Figure 10 : Représentation d'une émulsion huile dans eau à différentes échelles

Une émulsion est un état thermodynamiquement instable, car l'augmentation de la surface interfaciale entre la phase continue (eau) et la phase dispersée (huile) s'accompagne d'une augmentation de l'énergie libre du système. L'émulsion peut ainsi subir plusieurs mécanismes de déstabilisation tels que la floculation, le crémage ou encore la coalescence qui peuvent être plus ou moins rapides selon la nature des phases et le tensioactif choisi ^{69,70} (Figure 11).

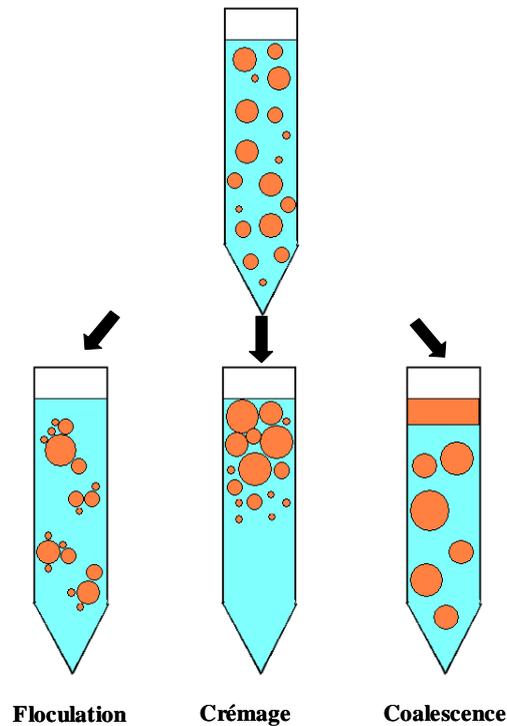


Figure 11 : Mécanismes de déstabilisation des émulsions

La floculation est l'agrégation de deux ou plusieurs gouttelettes avec conservation de l'intégralité individuelle de chaque particule. Au contraire, dans le mécanisme de coalescence, le rapprochement entre les gouttelettes crée une rupture du film interfacial, ce qui génère des particules plus volumineuses en solution. Cette forme de déstabilisation est irréversible et peut conduire à la séparation complète des deux phases en présence.

Le crémage est le mouvement des gouttelettes sous l'effet de la gravité. Ce phénomène contribue à former une couche supérieure concentrée en particules sans changement de distribution de taille. Lors de cette déstabilisation, les gouttelettes sont soumises non seulement aux forces gravitationnelles mais également aux forces de frottement qui ralentissent leur ascension. La vitesse de migration (v_s) d'une gouttelette isolée est donnée par la loi de Stokes (Equation 2).

$$v_s = \frac{2gr^2(\rho_h - \rho_a)}{9\eta}$$

Équation 2 : Loi de Stokes ; v_s : vitesse de crémage (en $m.s^{-1}$), g : accélération de la pesanteur ($m.s^{-2}$), r : rayon de la gouttelette (m), ρ_h : masse volumique de l'huile ($kg.m^{-3}$), ρ_a : masse volumique de la phase aqueuse ($kg.m^{-3}$), η : viscosité dynamique de la phase aqueuse (Pa.s)

En considérant cette loi, le crémage peut être ralenti en réduisant la taille moyenne des gouttelettes, en diminuant la différence de masse volumique entre les deux phases et/ou en augmentant la viscosité de la phase continue.

Pour réaliser une catalyse en présence de tensioactifs, une émulsion est formée entre la phase continue (solvant) et les réactifs organiques. On utilise alors le terme de catalyse micellaire ou de catalyse en milieu émulsionnant.

11.2.4.4. Réactions en milieu micellaire

L'utilisation de tensioactifs en présence de réactifs organiques contribue à générer des cavités hydrophobes en milieu aqueux. Les réactifs se placent à l'intérieur de ce confinement, ce qui contribue à leur rapprochement pour aboutir à la réaction désirée. L'ajout de tensioactifs en solution conduit alors à une augmentation de vitesse et/ou de sélectivité.

Par ailleurs, une étude a montré que la position des composés hydrophobes à l'intérieur de la cavité différait suivant leur polarité.⁷¹ En effet, les composés apolaires se situent au centre de la zone hydrophobe, tandis que les composés polaires se localisent davantage à la surface.

L'un des exemples les plus significatifs est la réaction d'estérification en milieu micellaire.⁷² Cette réaction bien connue des chimistes, consiste en la réaction d'un acide carboxylique avec un alcool pour générer un ester et de l'eau. Cette réaction est lente, athermique et équilibrée. En milieu micellaire, l'eau formée par la réaction quitte le cœur hydrophobe au fur et à

mesure de sa formation, provoquant ainsi un déplacement d'équilibre dans le sens de la formation de l'ester (Figure 12). Ainsi, alors qu'en milieu aqueux la réaction d'estérification est impossible, l'utilisation de tensioactif permet de réaliser cette réaction dans l'eau.

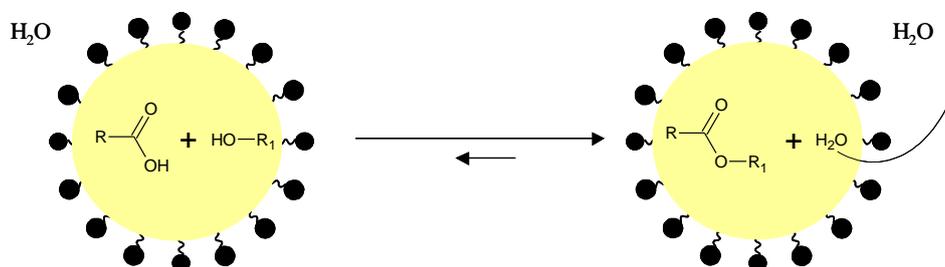


Figure 12 : Réaction d'estérification en milieu micellaire

II.2.5. Catalyse micellaire

Dans le cas de réactions faisant intervenir des catalyseurs, l'équipe de *Kobayashi* a développé une approche basée sur l'utilisation de catalyseurs amphiphiles appelés les « surfactants-combined catalysts » (noté SCC's). Pour illustrer ce concept, les auteurs ont travaillé sur des réactions d'aldolisation faisant intervenir des catalyseurs de type acides de Lewis.

II.2.5.1. Les acides de Lewis en catalyse

Un acide de Lewis est une entité chimique possédant une lacune électronique, ce qui la rend susceptible d'accepter un doublet d'électron et donc de créer une liaison dative avec une base de Lewis. Ces espèces, couramment utilisées en chimie organique (AlCl₃, BF₃ etc.), font l'objet d'une grande attention^{73, 74} mais doivent être manipulées en conditions anhydres. En effet, même en présence d'une infime quantité d'eau, l'acide de Lewis s'hydrolyse, ce qui l'empêche de réagir avec les substrats organiques.

Malgré cela, l'équipe de *Kobayashi* s'est intéressée à ces espèces et, a observé que certains métaux tels que les terres rares ou les lanthanides (Sc, Yb ou encore Ln) toléraient la présence d'eau.⁷⁵⁻⁷⁹ Les auteurs ont ensuite réalisé la réaction d'aldolisation entre le benzaldéhyde et un énolate silylé en utilisant des complexes triflates (Yb(OTf)₃) dans du THF ainsi que dans un mélange eau-THF (Figure 13).

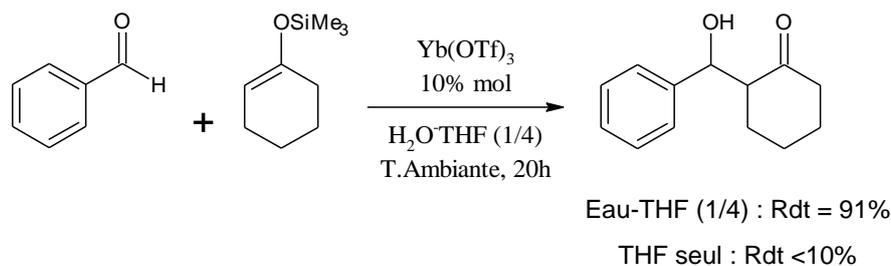
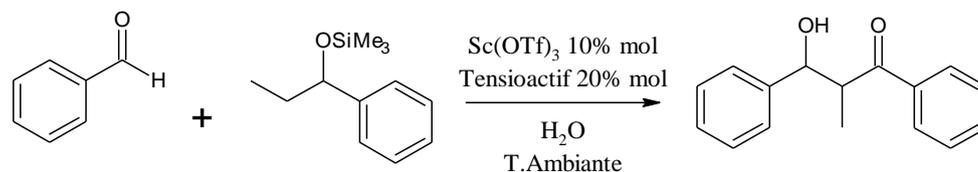


Figure 13 : Réaction d'aldolisation dans l'eau en présence de triflates

Lorsque la réaction est réalisée dans le THF seul, le rendement en produit n'excède pas les 10% tandis qu'en présence d'eau, le produit est obtenu avec 91% de rendement. Ces résultats ont permis aux auteurs de conclure que le catalyseur est activé en présence d'eau. Ils ont alors émis l'hypothèse que cette activation serait due à la dissociation du complexe dans l'eau pour donner les espèces Yb^{3+} et OTf_3^- , ce qui augmente le caractère acide de Lewis du catalyseur et par conséquent sa réactivité.

11.2.5.2. Les "surfactants combined catalysts" (SCC's)

Pour développer cette réaction dans l'eau pure, les auteurs ont décidé de se placer en conditions micellaires. Ils ont alors réalisé la réaction en présence de tensioactifs (cationiques, anioniques et neutres) et du catalyseur triflate ($\text{Sc}(\text{OTf})_3$)⁸⁰ (Figure 14).



Tensioactif	Temps (h)	Rendement (%)
-	4	3
Anionique (SDS)	4	88
Non ionique (Triton X-100)	60	89
Cationique (CTAB)	4	Traces

Figure 14 : Réaction d'aldolisation en présence de tensioactif et de triflates

Les résultats montrent que la nature du tensioactif dans le milieu influence les résultats catalytiques. En présence de micelles de SDS, le produit est obtenu avec 89% de rendement après 4 heures de réaction. Pour obtenir le même rendement, il faut quinze fois plus de temps avec un tensioactif non ionique tandis que le produit n'est obtenu qu'à l'état de traces avec des micelles de CTAB.

Ce résultat s'explique par la différence de charge entre les tensioactifs anioniques et le métal Sc^{3+} . Ce dernier se place préférentiellement à la périphérie du cœur micellaire, lui permettant d'être en contact avec les réactifs organiques et ainsi de catalyser la réaction. Cela a permis aux auteurs de développer une nouvelle classe de composés appelés les surfactants-combined catalysts (SCC's). L'idée consiste à fixer directement le métal catalytique sur le tensioactif (Figure 15).

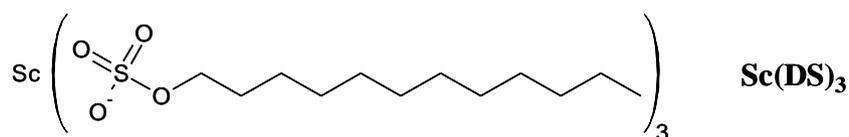


Figure 15 : Représentation du SCC : combinaison de scandium et de SDS

Ce SCC combine en une seule molécule des propriétés tensioactives et catalytiques. En effet, le tensioactif permet de créer en milieu aqueux, un micro domaine organique, dans lequel les réactifs peuvent se combiner et réagir (Figure 16) et, l'acide de Lewis directement localisé dans l'édifice supramoléculaire, permet d'activer les substrats organiques.

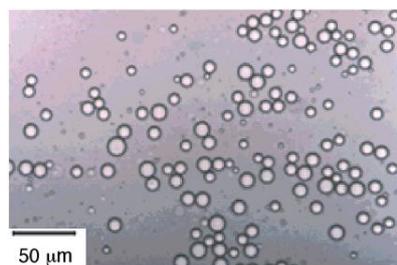
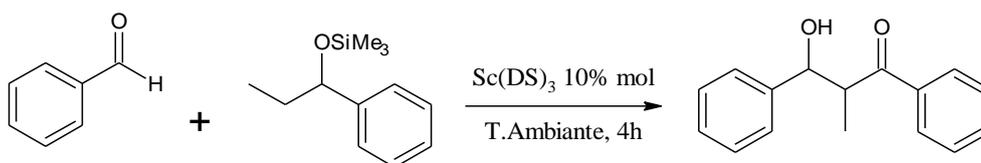


Figure 16 : Illustration des cavités hydrophobes en milieu aqueux (benzaldéhyde et SCC)

Les auteurs ont ensuite étudié l'activité catalytique de ce SCC dans la réaction d'aldolisation. Pour cela, ils ont réalisé la synthèse dans différents solvants (Figure 17).⁸¹



Solvant	Rendement (%)	Solvant	Rendement (%)
H₂O	92	THF	Traces
MeOH	4	Et₂O	Traces
DMF	14	Toluène	Traces
DMSO	9	Hexane	4
MeCN	3		

Figure 17 : Réaction d'aldolisation en présence de LASC

Les résultats précédents montrent le net avantage de l'eau par rapport aux autres solvants sur le rendement en produit. De plus, comparativement à l'expérience précédente, où le métal était indépendant de l'édifice micellaire, le rendement observé ici est meilleur (92% contre 88% précédemment), ce qui s'explique par la plus grande disponibilité du catalyseur à la périphérie de la cavité hydrophobe. Dans les autres solvants étudiés, où les zones hydrophobes ne sont pas formées, les auteurs ont pu montrer quelques avantages supplémentaires. D'une part, l'eau ne pénètre pas dans les cavités, ce qui évite l'hydrolyse des produits et d'autre part, les cavités hydrophobes permettent de concentrer le catalyseur et les substrats organiques ce qui accélère la vitesse de la réaction.

Ainsi, pour envisager une telle catalyse dans le glycérol seul, il nous faut déterminer le comportement des tensioactifs dans ce milieu. Ce phénomène s'illustre par la formation d'agrégats en solution. Si le glycérol possède des propriétés similaires à l'eau, celui-ci peut alors permettre l'obtention d'édifices supramoléculaires.

III. COMPORTEMENT DES TENSIOACTIFS DANS LE GLYCEROL

Pour savoir si le glycérol permet l'obtention d'agrégats de tensioactifs, le solvant doit respecter deux paramètres : le paramètre de Hildebrand et celui de Gordon. Ces deux propriétés définissent alors si un solvant est cohésif ou pas.

III.1. Les paramètres de Hildebrand et de Gordon

III.1.1. Le paramètre de Hildebrand

Le paramètre de solubilité de Hildebrand consiste à prédire la cohésion d'un solvant à partir de ses propriétés et donc de définir sa capacité à former des agrégats en solution. Plus la valeur est élevée, et plus l'obtention d'agrégats est possible. Dans les phases condensées, l'effet cohésif peut être exprimé par la densité d'énergie de cohésion c (Equation 3).

$$c = \frac{\Delta U_{vap}}{v} = \frac{\Delta H_{vap} - RT}{M/\rho}$$

Equation 3 : densité d'énergie de cohésion d'un liquide

Dans cette équation, ΔU_{vap} représente l'énergie nécessaire pour rompre les différentes forces présentes dans une mole de liquide pendant la vaporisation. Celle-ci est obtenue à partir des mesures de pressions de vapeurs des liquides. v représente le volume molaire du liquide. La densité d'énergie de cohésion est alors exprimée en Joules par m^3 de liquide.

Cette première définition a permis à Hildebrand et Scott de définir le paramètre de solubilité du solvant, communément appelé paramètre d'Hildebrand⁸²⁻⁸⁴ (Equation 4).

$$\delta = \sqrt{c}$$

Equation 4 : Paramètre de solubilité d'Hildebrand

A titre d'exemple, quelques valeurs de ce paramètre sont données ci-après (exprimées en $(\text{cal}/\text{cm}^2)^{1/2}$) pour l'eau et d'autres solvants communément appelés « solvants polaires non aqueux » parmi lesquels on trouve l'éthylène glycol, le formamide, l'hydrazine ou encore le glycérol (Tableau 5).

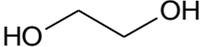
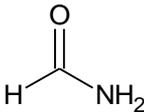
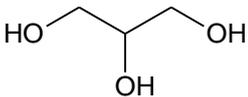
Solvant	Formule chimique	δ (cal/cm ³) ^{1/2}
Eau	H ₂ O	4,84
Ethylène glycol		4,01
Formamide		4,23
Hydrazine	H ₂ N—NH ₂	4,36
Glycérol		4,21

Tableau 5 : Valeurs de solubilité de Hildebrand pour quelques solvants polaires non aqueux

Pour obtenir des auto-assemblages de tensioactifs en solution, ce paramètre doit posséder une valeur supérieure à 4 (cal/cm³)^{1/2}, ce qui est le cas pour tous les solvants précédents y compris le glycérol.⁸⁵

III.1.2. Le paramètre de Gordon

Dans le cas de solvants possédant de très faibles pressions de vapeur, la détermination du paramètre de Hildebrand peut être difficile voire impossible. Pour contourner ce problème, Lewis a montré que les forces d'attraction responsables de la cohésion, sont aussi responsables de la tension superficielle d'un liquide.⁸⁶ Pour décrire ces forces, le paramètre de Gordon (G) peut être utilisé (Equation 5). Celui-ci est calculé par le rapport entre la tension interfaciale entre l'air et le liquide (γ en N.m⁻¹) et le volume moléculaire (v en m³/mol). Plus ce paramètre est élevé et, plus les forces responsables de l'agrégation sont fortes.

$$G = \frac{\gamma}{\sqrt[3]{v}}$$

Équation 5 : Paramètre de Gordon

De façon similaire au cas précédent, la valeur minimale de ce paramètre pour obtenir des agrégats en solution doit être supérieure à $12,5 \text{ dyn/cm}^2$ (Tableau 6).⁸⁵

Solvant	G (dyn/cm ²)
Eau	27,7
Ethylène glycol	12,5
Formamide	14,5
Hydrazine	22,0
Glycérol	15,1

Tableau 6 : Valeurs du paramètre de Gordon pour quelques solvants polaires non aqueux

Lorsque nous prenons en compte les deux paramètres que nous venons de définir, nous pouvons dire que le glycérol permet bien l'obtention d'agrégats de tensioactifs puisque les valeurs sont supérieures aux valeurs limites.

III.2. Influence des solvants polaires non aqueux sur l'agrégation des tensioactifs

Dans la littérature, beaucoup de travaux décrivent l'obtention d'agrégats de tensioactifs dans les solvants polaires non aqueux.⁸⁷⁻⁹¹ Cependant, même si quelques études décrivent l'agrégation dans ces solvants seuls⁹²⁻¹⁰⁰, la plupart des autres travaux décrivent l'influence de ces solvants en mélange dans l'eau. Dans le cas de tensioactifs ioniques tels que le SDS ou encore le CTAB, la littérature décrit amplement (expérimentalement ou théoriquement), l'effet de l'hydrazine¹⁰¹⁻¹⁰³, de l'éthylène glycol¹⁰⁴⁻¹⁰⁶ ou encore du glycérol¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ sur l'obtention des agrégats micellaires obtenus. Ainsi, nous décrivons ci-après les principaux effets de ces solvants polaires non aqueux sur quelques paramètres définissant les agrégats tels que la taille, la cmc ou encore le nombre d'agrégation.

III.2.1. Evolution de la cmc

III.2.1.1. Ajout de solvant

Comme nous l'avons dit précédemment, la concentration micellaire critique (cmc) représente la concentration à partir de laquelle des agrégats micellaires se forment en solution. Plusieurs études ont montré la dépendance de la cmc en fonction de la teneur en solvants polaires non aqueux⁸⁷⁻⁹⁰ (Figure 18).

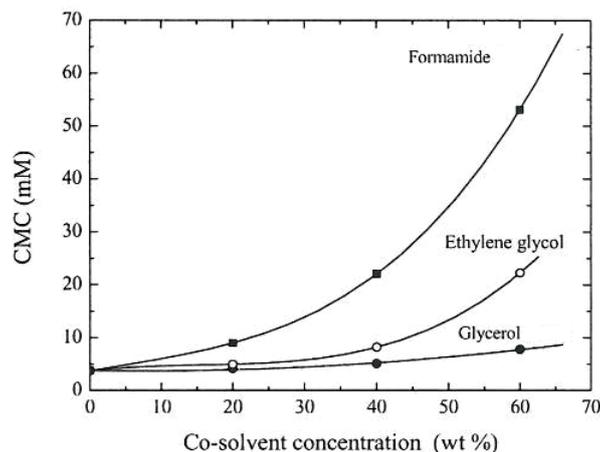


Figure 18 : Evolution de la CMC du bromure de tétradécyltriméthylammonium (TTAB) dans des mélanges eau/solvants non aqueux (D'après la référence 94).

Il apparaît, d'après le graphique précédent (Figure 21), que l'ajout de solvant polaire non aqueux augmente nettement la cmc. Par ailleurs, dans le cas du glycérol, il semble que cet effet soit visible lorsque la teneur en solvant est supérieure ou égale à 20%.^{107, 108} De cette observation, les auteurs ont alors attribué ce phénomène à l'abaissement de la constante diélectrique lors de l'ajout du glycérol.¹⁰⁸ Cependant, d'autres travaux ont montré que l'évolution de la cmc ne pouvait pas seulement s'expliquer par ce paramètre.^{88, 107, 110} Certes, la constante diélectrique est importante mais la tension interfaciale entre le solvant et les chaînes hydrocarbonées semble également jouer un rôle prépondérant dans l'obtention d'agrégats.

La formation de micelles apparaît lorsque les interactions hydrophobes entre le solvant et les chaînes hydrocarbonées sont plus fortes que les interactions hydrophiles entre le solvant et la tête polaire du tensioactif. L'ajout de solvants polaires non aqueux, augmente la solubilité des chaînes alkyles, ce qui signifie que les interactions hydrophobes, responsables de la

micellisation, diminuent. Le phénomène d'agrégation s'effectue donc pour de plus fortes concentrations en tensioactifs.

III.2.1.2. Effet de la longueur de chaîne

La cmc peut également évoluer selon un autre paramètre qui est la longueur de la chaîne hydrocarbonée du tensioactif. En milieu aqueux, pour des tensioactifs ioniques, la cmc diminue lorsque le caractère hydrophobe du tensioactif augmente.⁶⁷ Ce phénomène peut également s'expliquer par les interactions hydrophobes entre la chaîne alkyle du tensioactif et le solvant. Lorsque l'hydrophobie du tensioactif augmente, les interactions responsables de la micellisation sont plus fortes, ce qui signifie que l'agrégat se forme pour de plus faibles concentrations.

En présence de solvant polaire non aqueux, des études ont également montré l'influence de la longueur de la chaîne carbonée sur la cmc. Il en ressort la même observation que dans l'eau. Les auteurs semblent alors s'accorder sur la même explication décrite pour le système aqueux.^{99, 111} Pour tenter de mieux comprendre ce phénomène, une étude a comparé la dépendance de la cmc en fonction de l'hydrophobie du tensioactif, entre l'eau et le glycérol.¹⁰⁰ Même si la conclusion est la même, il est apparu que la cmc diminuait linéairement avec le nombre de carbone de la chaîne, mais avec un effet plus prononcé en milieu aqueux.

III.2.2. Evolution de la morphologie des agrégats

Lorsque des agrégats se forment en solution aqueuse, leur morphologie évolue avec l'ajout de solvants polaires non aqueux. D'une manière générale, il apparaît que la taille des agrégats est beaucoup plus petite que celle obtenue dans l'eau.^{88, 107} De même, une diminution du nombre d'agrégation (nombre de monomères composant l'agrégat) est également observée.^{88, 105, 107-109}

Concernant la taille des agrégats, les auteurs ont relié la diminution de la taille à l'augmentation de l'aire de la tête polaire du tensioactif. En effet, l'ajout de solvant polaire non aqueux, contribue non seulement à augmenter la solubilité des chaînes hydrocarbonées, mais également à moins hydrater la tête polaire du tensioactif. De ce fait, la partie hydrophile

occupe plus d'espace, ce qui induit une géométrie du tensioactif de plus en plus conique ainsi qu'un effet stérique plus important au niveau des têtes polaires. Par conséquent, le rayon de courbure de l'agrégat est plus important ce qui permet d'observer des agrégats plus petits.¹¹² Cette interprétation peut également expliquer la diminution du nombre d'agrégation lors de l'ajout de solvant polaire non aqueux. En effet, l'augmentation de l'espace occupé par les têtes polaires des tensioactifs induit moins de monomères pour composer l'agrégat.

CONCLUSION ET OBJECTIFS DE LA THESE

Suite aux résultats présentés dans cette partie, le glycérol peut être considéré comme un solvant prometteur puisqu'il allie à la fois les propriétés des liquides ioniques (haute température d'ébullition et faible pression de vapeur saturante) et celles de l'eau (au niveau de l'abondance et de la faible toxicité). Cependant, bien qu'étant une molécule organique, sa forte hydrophilie empêche les molécules hydrophobes de se solubiliser dans le milieu ce qui pose problème pour le développement de réactions chimiques.

A l'heure actuelle, seuls quelques travaux illustrent l'emploi du glycérol en tant que solvant pour la catalyse.^{113, 114} Cependant, sa forte réactivité limite grandement son utilisation. Par conséquent, pour envisager la réalisation de réactions catalytiques dans le glycérol, nous avons tenté de transposer les différentes stratégies décrites dans le cas de l'utilisation en phase aqueuse, notamment grâce à l'emploi de molécules tensioactives. Dans le cas de réactions faisant intervenir un catalyseur, les SCC's (tensioactif et catalyseur en une seule entité) ayant montré des résultats satisfaisants dans l'eau ont également été étudiés dans le glycérol au cours de ce mémoire. La formation de cavités hydrophobes dans le milieu permet de (i) concentrer les réactifs ce qui augmente les vitesses et les sélectivités des réactions et (ii) d'éviter une éventuelle réaction parasite du solvant sur un réactif ou un produit formé (hydrolyse, dans le cas l'eau).

Ainsi, pour développer une catalyse en milieu micellaire dans le glycérol, il faut que les tensioactifs soient capables, au même titre que dans l'eau, de stabiliser les interfaces au contact d'une phase organique. Pour cela, il apparaît important d'étudier les propriétés émulsifiantes dans ce solvant. Cependant, avant d'entreprendre ces travaux, il nous faut déterminer, au préalable le comportement des tensioactifs dans le glycérol au travers de la

formation d'auto-assemblages. A l'heure actuelle, même si des études ont montré l'influence du glycérol, sur des objets initialement formés dans l'eau, la formation directe de ces agrégats dans ce milieu est beaucoup moins décrite. Cependant, les résultats déjà obtenus laissent présager que cela est possible. Parmi les principaux effets, une augmentation de la cmc ainsi qu'une diminution de taille ont pu être observées.

Ces différents constats laissent donc entrevoir deux problématiques auxquelles nous tenterons de répondre.

La première d'entre elles consiste à déterminer le comportement des molécules tensioactives lorsque le glycérol est utilisé seul comme solvant. Cette étude fera l'objet du second chapitre et comprendra deux axes majeurs au travers de la formation d'auto-assemblages (agrégats et cristaux liquides) ainsi que d'émulsions. Pour cela, nous utiliserons des acides gras comme molécules tensioactives.

La deuxième problématique repose sur la réalisation d'une catalyse dans le glycérol en utilisant des cavités hydrophobes formées par des tensioactifs. Ces travaux seront présentés dans le troisième chapitre, au travers de deux réactions modèles : une ouverture d'époxyde par un acide gras et un couplage de Heck. Dans le but de développer un procédé catalytique plus propre, la dernière partie de l'étude, consistera en l'extraction des produits formés par le CO₂ en phase supercritique.

*Chapitre 2 : Auto-assemblage
d'acides gras dans le glycérol*

Section 1 : Résultats et discussion

INTRODUCTION

Aujourd'hui la littérature décrit amplement l'obtention d'agrégats de tensioactifs en solution aqueuse, ainsi que l'effet du glycérol sur ces agrégats. Cependant, l'obtention de tels objets dans le glycérol pur reste peu connue. Nous proposons alors d'étudier dans ce chapitre l'obtention d'agrégats, dans le glycérol.

Pour cela, nous utiliserons les acides gras en tant que molécules tensioactives car, contrairement à ceux d'origine pétrochimique, ces molécules constituent des matières premières d'origine renouvelable. De plus, dans l'eau, ces molécules, grâce à des modifications simples, offrent un large polymorphisme d'agrégats. En effet, selon le contre-ion utilisé, les acides gras peuvent générer divers types d'assemblages, tels que des vésicules, micelles ou encore tubes.

Ces agrégats seront ensuite analysés par spectroscopie de fluorescence, microscopie à contraste de phase et des techniques de rayonnement (lumière, rayons X et neutrons). Ces méthodes nous serviront aussi à étudier le comportement des acides gras dans la formation d'émulsions et de phases 'cristal liquide'.

Après avoir défini les acides gras ainsi que les différentes méthodes permettant de les solubiliser, trois systèmes seront étudiés, le système composé d'acide oléique/oléate de sodium, un système composé d'acide gras en présence d'un contre ion hydroxyle de tétrabutylammonium (TBAOH) et enfin, celui composé d'un acide gras en présence d'un contre ion éthanolamine (EtOHNH₂).

I. LES ACIDES GRAS

I.1. Généralités

Les acides gras sont des composés naturels pouvant se trouver dans les graisses animales (suifs de bœuf ou de mouton etc.) ou végétales (huiles d'olive, de colza ou d'arachide etc.).¹¹⁵

Ces molécules sont tensioactives par nature, et possèdent une tête hydrophile commune (COOH) ainsi qu'une chaîne alkyle variable (Figure 19).

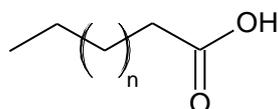


Figure 19 : Représentation générale d'un acide gras

Il existe différentes sortes d'acides gras pouvant se différencier par la chaîne carbonée. En effet, celle-ci peut être plus ou moins longue, posséder une ou plusieurs insaturations ou encore des groupements hydroxyle à des positions particulières. Suivant les cas, les acides gras peuvent être qualifiés de saturés, de mono ou poly insaturés ou encore d'hydroxylés (Tableau 7).

Représentation	Nom	Famille
	Acide hexadécanoïque (Acide palmitique)	Saturés
	Acide (Z)-octadec-9-énoïque (Acide oléique)	Insaturés
	Acide 12-hydroxystéarique	Hydroxylés

Tableau 7 : Représentation de quelques acides gras

I.2. Solubilisation des acides gras en milieu aqueux

La tête hydrophile portant la fonction carboxylique est polaire dans l'eau à un pH supérieur à 5,5, par contre, la chaîne aliphatique est apolaire. La solubilité des acides gras dans l'eau diminue lorsque le nombre de carbones de la chaîne augmente. A partir de cinq atomes de carbone, les acides gras deviennent insolubles dans l'eau et soit, s'organisent en film

moléculaire à l'interface eau-air soit, cristallisent en solution.^{116, 117} Pour contourner cette problématique, différentes méthodes existent.

I.2.1. Ajout d'un contre ion

Pour favoriser la solubilisation des acides gras dans un milieu aqueux, des contre-ions peuvent être utilisés. La modification s'effectue au niveau de la tête hydrophile en créant des charges électrostatiques. Le caractère polaire de la molécule est alors augmenté et l'existence de charges entraîne une meilleure solvataion des têtes hydrophiles. L'un des exemples, décrit dans la littérature est l'utilisation de contre-ions contenant la fonction amine.¹¹⁸⁻¹²¹ Au cours de leurs travaux, les auteurs ont étudié la combinaison entre les acides gras (de C12 à C28) et l'ion hydroxyle de tétrabutyle ammonium (TBAOH). La paire d'ion formée au niveau de la tête polaire résulte de la réaction acido-basique entre la fonction acide de l'acide gras (COOH) et l'amine basique¹²² (Figure 20).

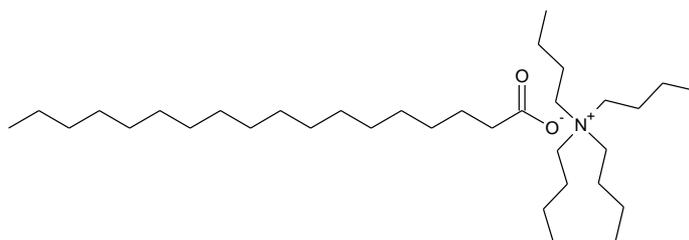


Figure 20 : Paire d'ion résultante entre l'acide stéarique et le TBAOH

Cette paire d'ion ainsi solvatée dans le milieu aqueux, peut générer différents types d'auto-assemblages. En jouant notamment sur la taille du contre ion et par conséquent sur la géométrie du tensioactif, il est possible d'obtenir une grande variété d'agrégats.¹²³⁻¹²⁶

I.2.2. Les modifications chimiques

Pour solubiliser les acides gras en solution aqueuse, il est possible de réaliser des modifications chimiques au niveau de leur tête polaire de manière à en augmenter l'hydrophilie. Le groupement carboxylate étant une fonction relativement réactive, de nombreuses molécules peuvent être additionnées parmi lesquelles on trouve le glycérol^{127, 128} (formation de monoglycérides) ou encore des sucres^{129, 130} (Figure 21).

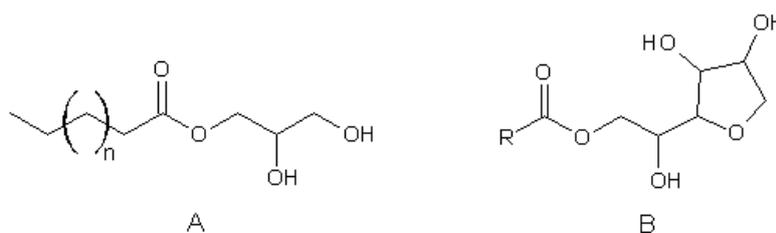


Figure 21 : Modifications chimiques à partir d'acides gras ; A : monoglycéride, B: Ester d'acide gras à partir de sorbitol

I.2.3. Les systèmes catanioniques

Les systèmes catanioniques sont obtenus en ajoutant à un tensioactif chargé, un autre composé amphiphile de charge opposé. La présence de ces deux charges électrostatiques différentes, crée alors un rapprochement entre les deux molécules pour former une nouvelle entité tensioactive bicaténaire (Figure 22). D'une manière générale, lorsque les deux tensioactifs sont de nature équivalente ou bien en quantités identiques, des vésicules sont généralement obtenues.¹³¹⁻¹⁴⁰



Figure 22 : Représentation schématique d'un système catanionique

La formation de systèmes catanioniques avec des acides gras est décrite dans la littérature en utilisant des amines tensioactives.¹³⁹⁻¹⁴³ De plus, en jouant soit, sur la nature de l'un des tensioactifs, soit, sur la proportion des deux entités, il est possible d'obtenir différents agrégats.¹⁴¹

D'autres systèmes d'acides gras non catanioniques mais se comportant toutefois comme un bicaténaire mettent en jeu l'association entre un acide gras sous sa forme ionisé (COO^-) et sous sa forme protonée (COOH). L'entité tensioactive formée, a été décrite pour la première fois en 1973 avec des acides gras insaturés tels que l'acide oléique ou linoléique.¹⁴⁴ Dès lors, d'autres études ont montré l'existence de cette association avec des acides gras saturés comme par exemple l'acide octanoïque ou dodécanoïque.¹⁴⁵ L'entité tensioactive est alors générée par

la présence d'une liaison hydrogène établie entre le doublet du carboxylate et l'hydrogène de l'acide gras (Figure 23).¹⁴⁶⁻¹⁵¹ Il est également possible d'obtenir plusieurs types d'agrégats en jouant sur le ratio entre les deux molécules tensioactives.

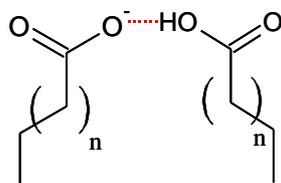


Figure 23 : Interaction de type liaison hydrogène entre deux acides gras

Les modifications permettant de solubiliser les acides gras telles que l'ajout d'un contre ion ou la création de systèmes catanioniques ont donc fait l'objet de notre étude afin d'obtenir des agrégats dans le glycérol. Les résultats obtenus sont décrits dans la suite de ce chapitre.

II. SYSTEME ACIDE OLEIQUE/OLEATE DE SODIUM

II.1. Présentation du système étudié

Nous l'avons vu, les acides gras saturés à longue chaîne ainsi que leurs sels métalliques présentent l'inconvénient de cristalliser en solution lorsque la température est inférieure à la température de Kafft.^{116, 117} Ce phénomène empêche leur utilisation dans des études biologiques, physico-chimiques ou pour des applications industrielles.¹⁵²

Afin de contourner ce problème, nous pouvons utiliser des acides gras à courtes chaînes (<C12) ou insaturés. Ils présentent une caractéristique intéressante supplémentaire qui est de s'auto assembler dans l'eau en formant des vésicules.^{144, 145, 147, 149, 151} L'acide oléique, un acide gras insaturé, illustre parfaitement ce phénomène.^{146, 153}

Dans ces systèmes, la formation de ces agrégats est fortement dépendante du pH. Des études ont montré que la formation de liaisons hydrogènes entre la forme COOH et COO⁻ est un paramètre essentiel pour empêcher la cristallisation en solution.¹⁵¹

Sur la base de ces différents travaux, nous allons comparer la formation de ces agrégats dans deux solvants, l'eau et le glycérol, en utilisant un système composé d'acide oléique/oléate de sodium (Figure 24).

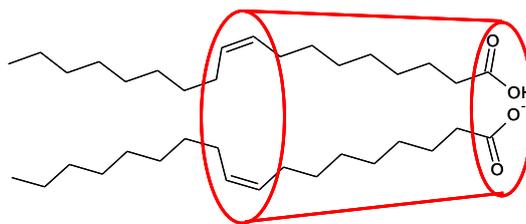


Figure 24 : Système acide oléique/oléate de sodium

II.2. Comportement des acides gras en solution

Comme décrit dans la littérature, la présence en milieu aqueux de vésicules d'acide oléique est fortement dépendante du pH.¹⁴⁶

Tout d'abord, des micelles d'oléate de sodium, sont préparées dans l'eau. Ces agrégats, de petite taille, confèrent un aspect transparent à la solution. Progressivement, celle-ci est acidifiée de façon à obtenir l'acide oléique. Au fur et à mesure de l'ajout de l'acide, la solution devient de plus en plus trouble ce qui traduit la présence d'agrégats.

Ces objets sont présents en solution dans un certain domaine de pH. Lorsque celui-ci est compris entre 8,5 et 10,5, les groupements carboxylique et carboxylate coexistent. Lorsque le pH continue à baisser, l'acide oléique devient majoritaire. Ainsi, l'excès d'acide gras insoluble forme, en solution, une phase à part, caractérisée par la présence de gouttelettes de corps gras en suspension.

Pour réaliser la même étude dans le glycérol, il est difficile d'appliquer ce protocole. Une méthode complexe, pour utiliser la variation de pH, consiste à disperser au préalable de la soude en présence d'acide oléique dans le glycérol, de manière à former les micelles d'oléate de sodium. Puis, l'addition d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à la solution précédente, oblige à une lyophilisation entre chaque ajout.

Pour simplifier l'étude du système, nous mélangeons directement l'acide oléique ainsi que l'oléate de sodium. Par ce procédé nous cherchons à obtenir le ratio molaire désiré (acide oléique/oléate de sodium). Ce mélange est ensuite dispersé dans le glycérol.

Pour comparer les résultats entre les systèmes dans l'eau et dans le glycérol, des échantillons sont préparés de façon similaire en milieu aqueux (en utilisant l'acide oléique et l'oléate de sodium). Nous avons étudié la variation du rapport molaire entre les deux entités, dans une échelle de 0,1 à 2,5.

En milieu aqueux, pour un rapport molaire inférieur à 0,5, la solution apparaît transparente ce qui est significatif de la présence de micelles. Lorsque le rapport molaire augmente progressivement jusqu'à 2,0, la solution apparaît de plus en plus trouble. Au-delà de cette valeur, l'acide oléique se trouve en excès ce qui se traduit par la présence de gouttelettes dispersées dans la solution. Ces observations visuelles sont concordantes avec celles faites précédemment lors de la variation de pH.¹⁴⁶

Dans le glycérol, toutes les solutions apparaissent transparentes quelque-soit le rapport molaire. Cette différence d'observation, peut s'expliquer par la différence entre l'indice de réfraction du solvant (eau ou glycérol) et celui de l'acide gras. En effet, entre l'indice de réfraction de l'eau ($n_D^{20^\circ\text{C}} = 1,33$) et celui de l'acide oléique ($n_D^{20^\circ\text{C}} = 1,46$) la différence est de 0,13. Au contraire, dans le cas du glycérol ($n_D^{20^\circ\text{C}} = 1,47$), la différence n'est seulement que de 0,01.

Pour finir, comme dans l'eau, lorsque le rapport molaire est supérieur à 2,0, des gouttelettes d'acide oléique s'observent également dans le glycérol.

II.3. Détermination de la taille des agrégats

En milieu aqueux, par microscopie à contraste de phase, des vésicules polydisperses de taille micrométrique sont observées lorsque le rapport molaire est égal à 1,0 (Figure 25).

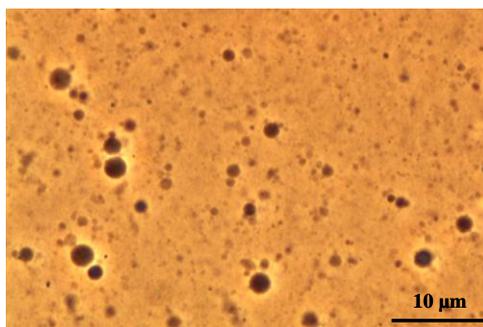


Figure 25 : Vésicules d'acide oléique/oléate de sodium dans l'eau observées par microscopie à contraste de phase (R=1,0)

A partir de cette observation, nous souhaitons, obtenir plus d'informations sur la taille des vésicules. Pour cela nous utilisons la technique de diffusion dynamique de la lumière (DLS, Figure 26).

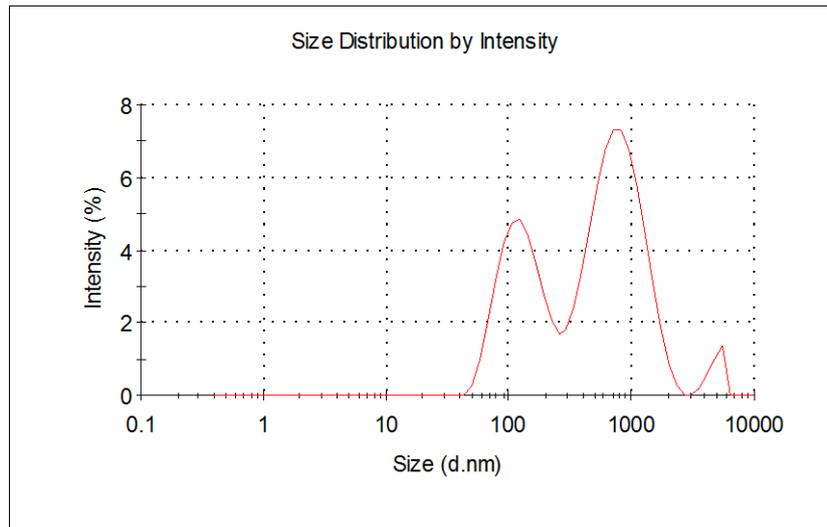


Figure 26 : Mesure des tailles de vésicules en milieu aqueux par diffusion dynamique de la lumière

L'analyse ci-dessus révèle la présence de plusieurs populations de taille variant principalement de 100nm à 1 μ m de diamètre. Une taille supplémentaire est également présente au-delà de ces valeurs. Ce résultat traduit la grande polydispersité des vésicules en solution ce qui est cohérent avec l'observation précédente en microscopie à contraste de phase ainsi que dans la littérature.^{153, 154}

L'analyse suivante est effectuée pour le système dispersé dans le glycérol (Figure 27).

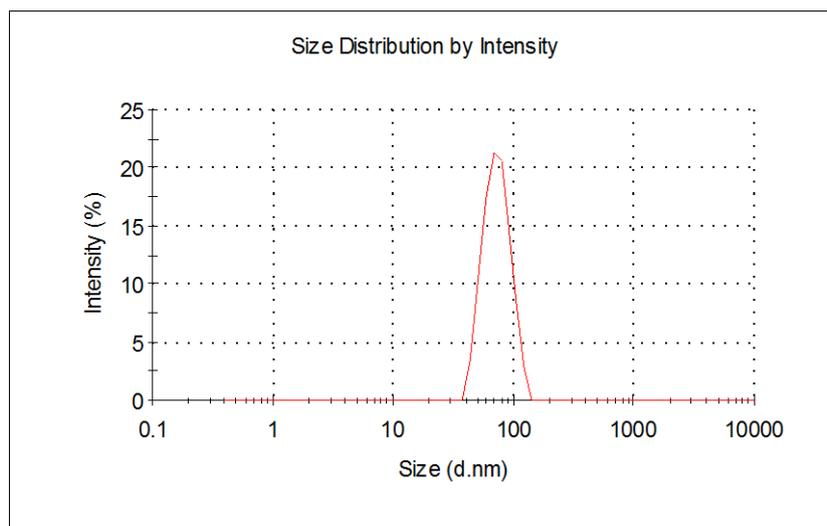


Figure 27 : Mesure de taille d'agrégats dans le glycérol par diffusion dynamique de la lumière

Le spectre obtenu révèle une taille moyenne de 71 nm de diamètre avec un indice de polydispersité, $I_p = 0,6$. Ce résultat permet d'affirmer la présence d'éventuels agrégats dans le glycérol. De plus, la taille d'ordre nanométrique peut également expliquer pourquoi les échantillons apparaissent transparents ou pourquoi aucune observation n'est possible par microscopie à contraste de phase.

II.4. Diffusion de neutrons

Pour connaître la structure des agrégats en solution dans l'eau et dans le glycérol, nous avons utilisé la technique de diffusion de neutrons. Pour réaliser ces expériences, le mélange d'acide oléique/oléate de sodium ($R=1,0$) est préparé dans le D_2O et le glycérol- d_5 à 10 mg/mL. L'analyse du mélange permet alors d'obtenir pour les deux systèmes un spectre représentant l'intensité diffusée ($I(q)$) en fonction du vecteur de diffusion (q), (Figure 28).

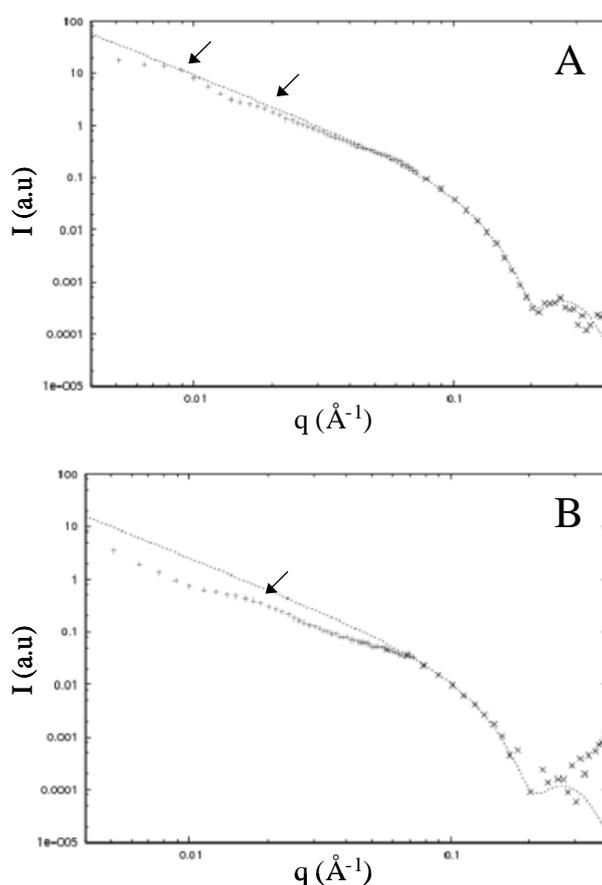


Figure 28 : Spectre de diffusion de neutrons obtenu pour le système acide oléique/oléate de sodium ($C=10$ mg/mL) ; A : dans l'eau ; B : dans le glycérol ; Les flèches indiquent la présence des pics de Bragg

Le spectre obtenu (Figure 28A) en milieu aqueux montre la présence de deux pics localisés aux petits angles pouvant être assimilés à des pics de Bragg. Ces pics, larges, signifient soit que l'agrégat est composé d'une faible quantité de bicouches, soit que les membranes sont soumises à des ondulations.^{155, 156} De plus, contrairement à la matière cristallisée où l'ordre est parfaitement défini (traduit sur le spectre par des pics de Bragg intenses et fins), l'agrégat multilamellaire se trouve ici dispersé dans un liquide ce qui entraîne une diminution de l'ordre local.

Ces pics, respectivement à $0,009$ et $0,018 \text{ \AA}^{-1}$ (soit à un rapport 1:2) indiquent que les vésicules obtenues possèdent une structure multilamellaire, c'est à dire une succession de bicouches séparées par des couches d'eau (Figure 29).

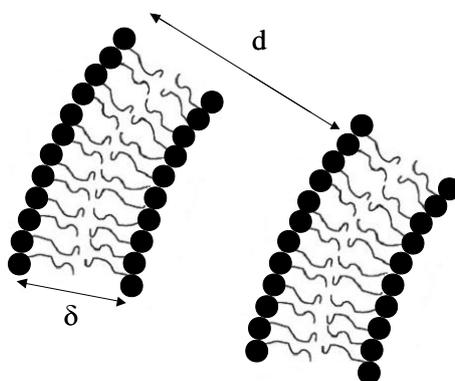


Figure 29 : Représentation d'une structure multilamellaire

La distance interlamellaire est symbolisée par d . Cette distance peut être déterminée à partir de cette représentation et calculée par la relation $d=2\pi/q_0$ où q_0 est la valeur du vecteur de diffusion pour le premier pic de Bragg observé. En milieu aqueux, celle-ci a été mesurée à 70 nm .

Le spectre obtenu dans le glycérol (Figure 28B) révèle également un pic localisé aux petits angles. Cependant, pour ce système, un seul pic est observé (à $0,017 \text{ \AA}^{-1}$) dont la largeur est plus importante que dans l'eau. Cette observation signifie soit une plus forte ondulation de la membrane dans le glycérol, soit une plus faible quantité de bicouches composant la vésicule. Compte tenu de la viscosité du glycérol, il apparaît difficile d'envisager une plus forte ondulation de la membrane. Il est donc probable que la largeur du pic de Bragg observée soit directement liée à la faible quantité de bicouches dans la vésicule.

Même sans la présence d'autres pics de Bragg sur le spectre, nous avons pu déterminer la distance séparant deux bicouches à 37 nm ($2\pi/q_0$).

Comparativement au système aqueux, il apparaît donc que la distance interlamellaire est deux fois plus faible dans le glycérol. Ce résultat peut être encore une fois relié à la viscosité du glycérol. En effet, les ondulations de la bicouche sont plus faibles dans ce solvant ce qui diminue les interactions répulsives entre deux bicouches adjacentes.¹⁵⁶

Aux plus grands angles, la pente observée décroît en q^{-4} . Nous pouvons alors tracer la représentation dite de Porod ($I \cdot q^4 = f(q)$), (Figure 30). L'oscillation obtenue est alors ajustée grâce à un facteur de forme. Ainsi, l'épaisseur de la bicouche (δ) est déterminable pour les deux systèmes.

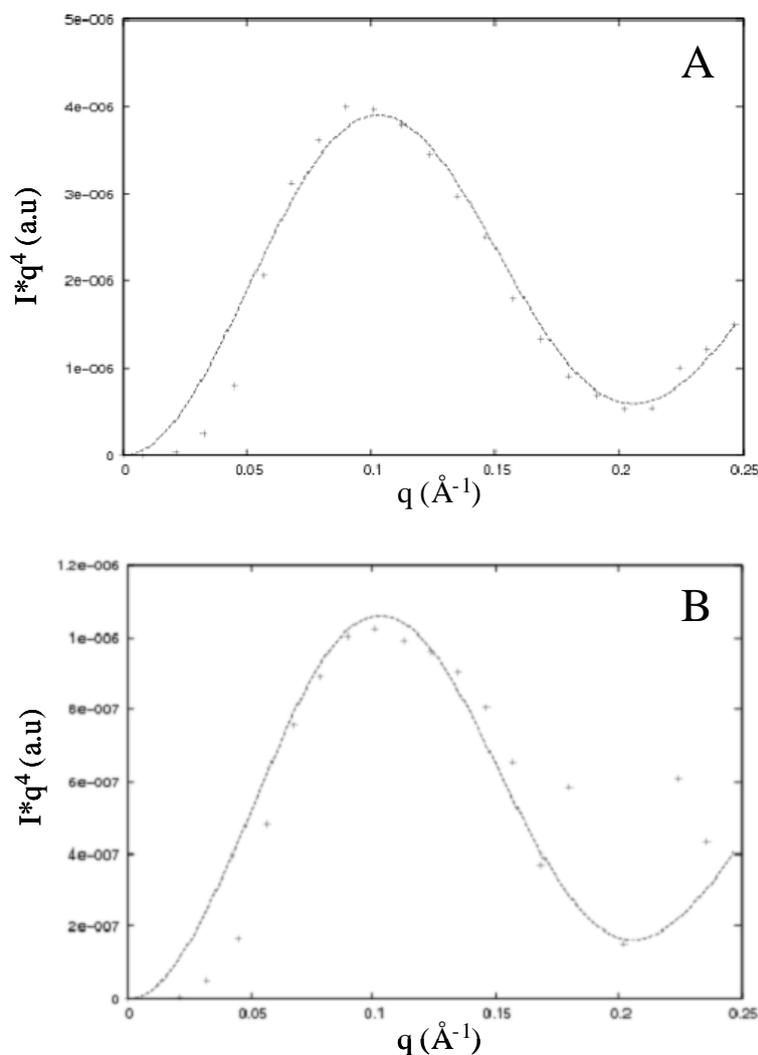


Figure 30 : Représentation de Porod pour les systèmes acide oléique/oléate de sodium

Dans le milieu aqueux, nous pouvons estimer l'épaisseur à $3 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm}$ et dans le glycérol à $2,8 \pm 0,1 \text{ nm}$. Ces valeurs similaires permettent d'affirmer que le solvant n'influence pas l'épaisseur de la membrane.

De plus, ce résultat donne une indication sur la conformation des chaînes alkyles de l'acide oléique qui composent la bicouche.

En effet, celles-ci, dans leur conformation étendue, mesurent $2,0 \text{ nm}$. Les valeurs mesurées par la diffusion de neutrons sont inférieures à deux fois la longueur de la chaîne de l'acide oléique dans sa conformation étendue. En conséquence, les chaînes alkyles qui composent la bicouche adoptent une conformation désordonnée (phase fluide L_α), (Figure 31).

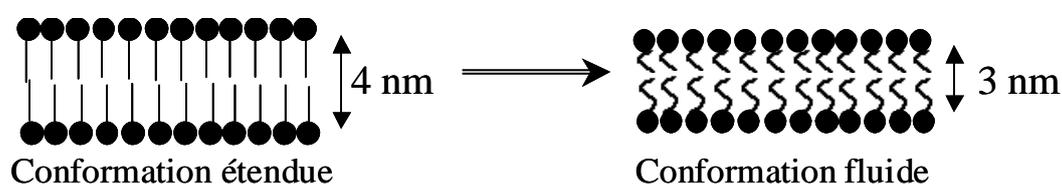


Figure 31 : Conformations pouvant être adoptées par l'acide oléique

Dans le glycérol, à partir des informations obtenues par diffusion de neutrons ainsi que par DLS nous pouvons déterminer le nombre de bicouches composant les vésicules.

La distance totale (interlamellaire : 37 nm + bicouche : $2,8 \text{ nm}$) mesurée aux neutrons représente environ la moitié du diamètre de la vésicule (71 nm) mesuré par DLS. Par conséquent, les vésicules contenues dans le glycérol sont composées au maximum de deux bicouches d'acide oléique.

II.5. Détermination de la cvc

A présent, nous souhaitons mettre en évidence le phénomène d'agrégation et plus particulièrement déterminer la concentration en tensioactif à partir de laquelle on observe ce phénomène. Pour cela, plusieurs méthodes existent telles que la tensiométrie, la conductimétrie ou encore la fluorescence. Nous avons choisi d'utiliser cette dernière méthode pour l'étude de ce système car le caractère visqueux du glycérol rend l'utilisation de la méthode par tensiométrie difficile¹⁰⁰ et les résultats obtenus par conductimétrie ne sont pas probants.

Cependant, il existe une problématique. Les acides gras ne fluorescent pas. On ajoute donc au système une molécule fluorescente, plus communément appelée « molécule sonde ». Nous avons choisi d'utiliser le pyrène (Figure 32).

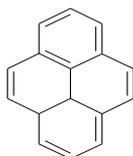


Figure 32 : Molécule de pyrène

Dans la littérature, plusieurs exemples décrivent l'utilisation du pyrène dans la détermination de la concentration micellaire critique (cmc) en milieu aqueux.¹⁵⁷⁻¹⁵⁹

Avant la cmc, le pyrène et le tensioactif, à l'état de monomère, sont indépendants en solution. Le pyrène possède alors une certaine valeur de fluorescence. Lorsque la concentration du tensioactif augmente, le phénomène d'agrégation se produit. Le pyrène se place alors dans le cœur hydrophobe de la micelle. Cela s'accompagne d'un changement de polarité du pyrène dans l'environnement et d'une modification de la valeur de fluorescence.

Le spectre d'émission du pyrène présente cinq pics prédominants. Pour connaître la cmc, les auteurs ont alors montré que le paramètre déterminant est le ratio entre le premier pic (noté I_1 à 375nm) et le troisième (noté I_3 à 394 nm) ce qui correspond au changement de polarité de la molécule sonde.¹⁵⁹ Lors de leurs expériences, ils ont observé une diminution du ratio I_1/I_3 lorsque la concentration en tensioactifs augmente. Ils attribuent ce phénomène à la solubilisation de la molécule sonde dans un environnement plus hydrophobe c'est à dire dans le cœur micellaire (Figure 33).

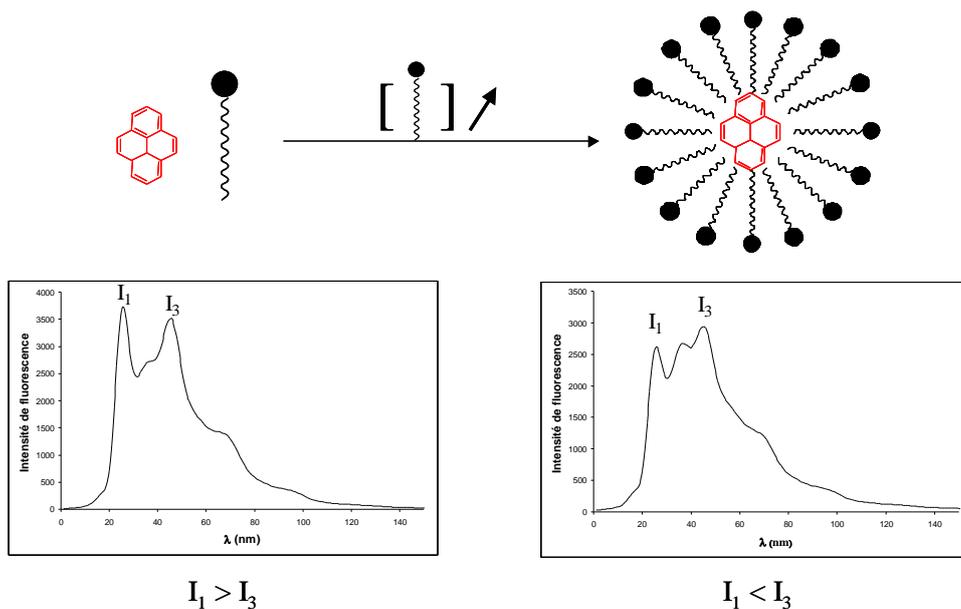


Figure 33 : Illustration du changement de polarité du pyrène lors de l'agrégation

Nous avons utilisé cette méthode afin de déterminer la cvc de notre système dans l'eau ainsi que dans le glycérol. Le rapport molaire (acide oléique/oléate de sodium) est fixé à 1,0 et la température à 25°C.

Le spectre de fluorescence obtenu pour chaque échantillon nous a permis de mesurer l'intensité des pics I_1 et I_3 . A partir de ces données, nous avons tracé la courbe d'évolution du paramètre I_1/I_3 en fonction de la concentration (Figure 34).

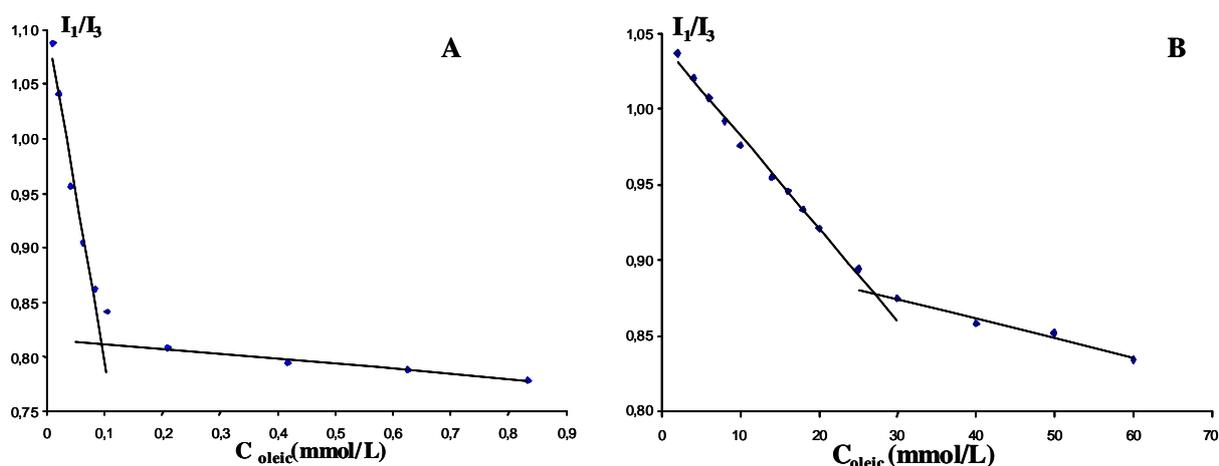


Figure 34 : Détermination de la cvc du système acide oléique/oléate de sodium à 25°C par fluorescence en présence de pyrène ; A : dans l'eau ; B : dans le glycérol

Nous observons, dans les deux systèmes, que le rapport I_1/I_3 diminue avec l'augmentation de la concentration et que cette décroissance est forte jusqu'à une certaine valeur de concentration, puis de manière plus faible au-delà. Nous remarquons par ailleurs que dans le système aqueux ce phénomène est beaucoup plus marqué. La rupture de pente observée correspond à la cvc du système. On détermine alors qu'elle est égale à 0,1 mmol/L (0,028 mg/mL) dans le système aqueux et à 27,1 mmol/L (7,6 mg/mL) dans le glycérol.

Les valeurs trouvées montrent donc que la cvc est plus élevée dans le glycérol que dans l'eau. Un parallèle peut être fait avec la littérature qui décrit comment la cmc augmente en présence de glycérol, pour les agrégats micellaires contenus dans des mélanges eau-glycérol, obtenus à partir de tensioactifs ioniques.^{107, 108} En effet, le glycérol étant un solvant plus hydrophobe que l'eau, les chaînes alkyles du tensioactif sont alors beaucoup plus solubles ce qui contribue à augmenter la cmc.

Les résultats que nous avons obtenus semblent aller dans le même sens que les observations faites sur les agrégats micellaires. Ainsi, nous attribuons l'augmentation de la *cvc* à une meilleure solubilisation des chaînes alkyles des acides gras dans le glycérol.

A présent, nous souhaitons déterminer l'influence de la longueur de la chaîne sur la *cvc* dans le glycérol. A cette fin, nous avons étudié un deuxième système, à chaîne plus courte, en utilisant l'acide palmitoléique/palmitoléate de sodium (C16 :1 Δ9) comme tensioactif à la place de l'acide oléique/oléate de sodium.

Lorsque nous dispersons le système acide palmitoléique/palmitoléate de sodium dans le glycérol, la solution apparaît également transparente comme pour le système composé d'acide oléique.

Avant de déterminer la *cvc* nous devons, au préalable, rechercher la présence d'agrégats en solution pour ce système. Pour cela, nous utilisons la technique de diffusion dynamique de la lumière. Pour un rapport molaire égal à 1,0, nous avons mesuré une taille moyenne de 57 nm avec un indice de polydispersité de 0,7 (spectre non montré). Cette taille, nanométrique, concorde avec les résultats du système composé d'acide oléique. On peut donc émettre l'hypothèse que ce système forme également des agrégats de type vésicules. Nous pouvons alors déterminer la *cvc* de ce système, par fluorescence (Figure 35).

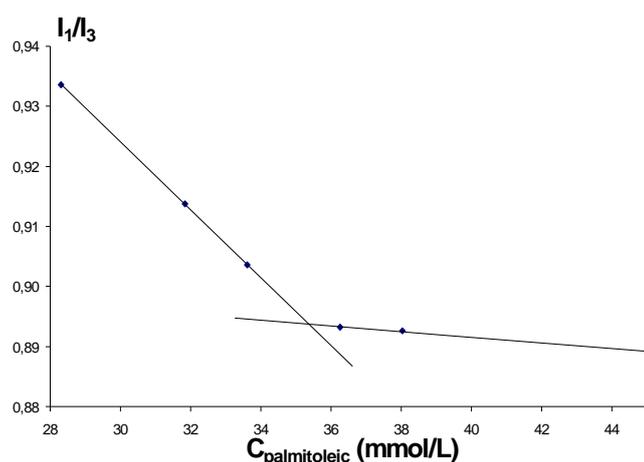


Figure 35 : Détermination de la *cvc* du système acide palmitoléique/palmitoléate de sodium dans le glycérol à 25°C par fluorescence en présence de pyrène

De façon similaire, le rapport I_1/I_3 décroît fortement jusqu'à une certaine concentration. Au-delà, le rapport continue de diminuer mais plus faiblement. La rupture de pente observée correspond alors à la cvc et est évaluée à 35,0 mmol/L (8,9 mg/mL).

La valeur obtenue pour ce système est plus élevée que dans le système composé d'acide oléique. Ce résultat était prévisible puisque nous savons que dans les systèmes micellaires la diminution de la longueur de chaîne contribue à augmenter la cmc.⁶⁷

II.6. Emulsions

Les deux systèmes, acide oléique/oléate de sodium dans l'eau et dans le glycérol, sont ensuite utilisés pour produire des émulsions.

Pour cela, la concentration en tensioactif est fixée à 1 mg/mL et nous utilisons l'hexadécane comme phase organique. Les solutions sont composées de 30% d'hexadécane en volume par rapport à la phase continue. Les émulsions sont produites par une sonde à ultrasons durant des cycles de 15 secondes.

En milieu aqueux, un seul cycle est nécessaire pour disperser complètement l'hexadécane dans la solution. Cela correspond à une énergie de sonication de 418 J.

Dans le glycérol, à la fin du cycle, deux phases sont observées. Cela signifie que l'émulsion n'est pas formée ou n'est pas stable dans ces conditions opératoires. Ce phénomène peut s'expliquer par la forte viscosité du glycérol qui limite la migration des espèces tensioactives à l'interface. Pour pouvoir réaliser l'émulsion, quatre cycles de 15 secondes ont donc été nécessaires ce qui correspond à une énergie de sonication mesurée de 2044 J.

Dans nos deux milieux, l'émulsion est ensuite caractérisée par microscopie à contraste de phase (Figure 36).

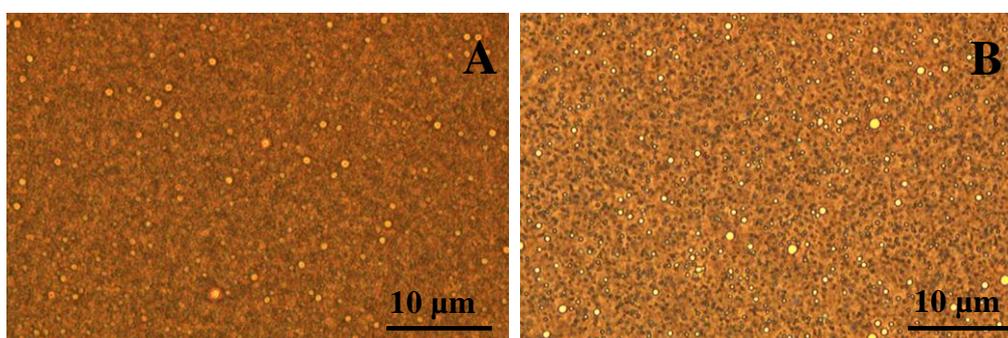


Figure 36 : Dispersion des gouttelettes d'hexadécane après émulsification obtenues par microscopie à contraste de phase. A : dans l'eau ; B : dans le glycérol

Les photos obtenues montrent des gouttelettes individuelles d'hexadécane avec des tailles similaires dans les deux milieux.

Pour placer les deux émulsions dans les mêmes conditions expérimentales, quatre cycles de 15 secondes sont réalisées dans le milieu aqueux. L'apport d'énergie supplémentaire génère plus d'interfaces entre les deux milieux. Cela permet d'obtenir des tailles de gouttelettes plus petites, confirmé lors de l'analyse par microscopie (non montré).

Nous souhaitons maintenant déterminer la stabilité des émulsions entre l'eau et le glycérol. Pour pouvoir comparer l'évolution des deux systèmes, l'état initial doit être similaire entre les deux milieux étudiés, c'est à dire que la taille des gouttelettes dispersées doit être la même. L'étude est donc réalisée sur les systèmes possédant la même taille de gouttelettes.

Nous avons réalisé un suivi régulier des émulsions que nous avons analysées tout d'abord visuellement puis par microscopie à contraste de phase. Au bout de 1 mois, nous observons une différence de comportement. (Figure 37).

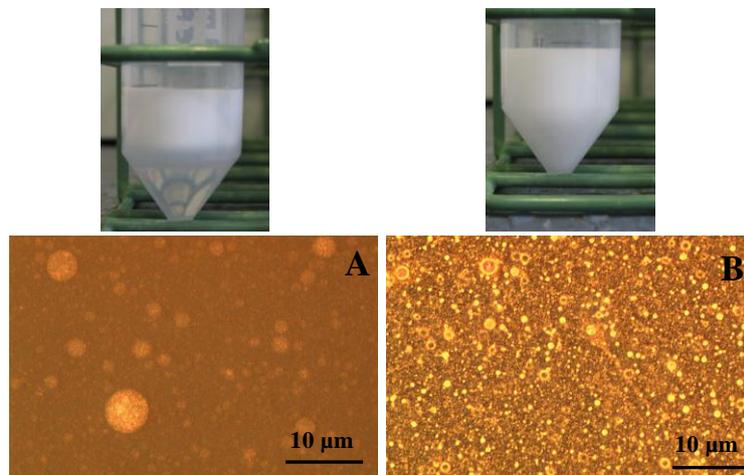


Figure 37 : Dispersion des gouttelettes d'hexadécane après 1 mois obtenues par microscopie à contraste de phase. A : dans l'eau ; B : dans le glycérol

Visuellement, nous observons que l'émulsion dans le milieu aqueux a subi un crémage. Comparativement, cet effet ne s'observe pas dans le glycérol. Ce résultat était attendu puisque suivant la relation de Stokes, la vitesse de migration d'une gouttelette isolée est inversement proportionnelle à la viscosité. Dans un milieu plus visqueux, la vitesse de migration est donc ralentie.

Les différentes phases sont ensuite analysées par microscopie à contraste de phase. Les photos obtenues révèlent la présence d'un autre phénomène de déstabilisation, relative cette fois à la taille des gouttelettes. En effet, nous observons que le diamètre des gouttelettes d'hexadécane a augmenté, ce qui est significatif d'un effet de coalescence. Cependant, ce phénomène est moins présent dans le glycérol. La viscosité de ce dernier peut expliquer ce phénomène car dans ce milieu, le rapprochement entre deux gouttes est fortement ralenti, ce qui diminue le phénomène de coalescence.

Comparativement aux émulsions obtenues dans l'eau, l'ensemble des résultats obtenus permettent de conclure que les effets de déstabilisation sont fortement diminués dans le glycérol grâce à sa forte viscosité.

III. SYSTEME A CONTRE ION TBAOH

Grâce aux expérimentations précédentes, nous avons démontré qu'il est possible de former des vésicules dans le glycérol au même titre que dans l'eau. Nous souhaitons maintenant déterminer s'il est possible de former d'autres types d'agrégats.

Dans cette partie, nous nous intéresserons plus particulièrement à la formation de micelles.

III.1. Présentation du système étudié

Des expériences décrites dans la littérature, montrent que l'utilisation d'un contre ion, l'hydroxyle de tétrabutylammonium (TBAOH), a permis la formation de micelles en milieu aqueux pour des tensioactifs anioniques de type dodécylsulfate.¹¹⁸⁻¹²⁰ Ces observations ont ensuite été reprises en remplaçant le tensioactif utilisé par différents acides gras à chaînes alkyles variables (Tableau 8).^{121, 122, 160}

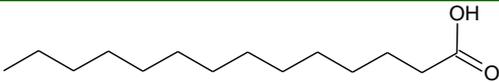
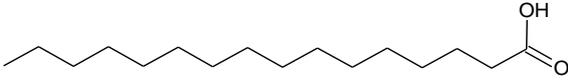
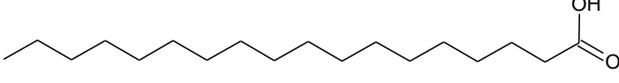
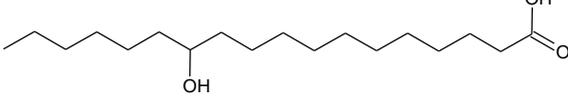
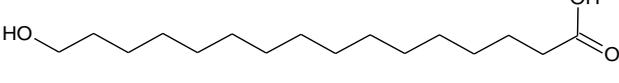
Structure acide gras	Nom commercial	Notation
	Acide myristique	C14
	Acide palmitique	C16
	Acide stéarique	C18
	Acide 12-hydroxystéarique	12OHSt
	Acide junipérique	ω OHC16

Tableau 8 : Acides gras utilisés en association avec le contre ion TBAOH

L'avantage de l'utilisation du contre-ion TBAOH est de palier au phénomène de cristallisation de ces acides gras saturés à longue chaîne en solution.^{116, 117}

Ces derniers, mélangés au contre-ion, dans un milieu aqueux, engendrent une réaction acido-basique entre le COOH de l'acide gras et l'ion TBAOH. Une interaction électrostatique est ainsi créée au niveau de la tête polaire du tensioactif (Figure 38).

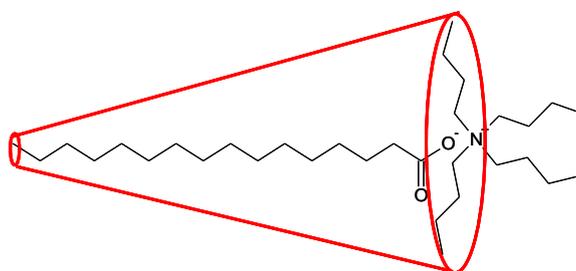


Figure 38 : Entité tensioactive formée entre un acide gras saturé et le contre ion TBAOH

Nous observons la formation d'une nouvelle entité tensioactive à géométrie conique qui favorise l'obtention d'agrégats micellaires. Des études menées en milieu aqueux confirment d'ailleurs leur obtention à partir de ces nouvelles entités.^{121, 122, 160}

A partir de ces travaux, nous allons étudier la formation de ces agrégats dans le glycérol et faire une comparaison des résultats avec ceux obtenus dans l'eau. Pour cela nous reproduisons la même expérience dans les deux solvants.

III.2. Comportement des acides gras en solution

En milieu aqueux, nous formons les paires d'ions en ajoutant une solution aqueuse de TBAOH aux acides gras, jusqu'à atteindre un rapport molaire (acide gras/TBAOH) de 1,0. Les différents tensioactifs obtenus sont ensuite dispersés dans l'eau pour des concentrations variant entre 10 mg/mL et 100 mg/mL.

Les solutions apparaissent fluides et isotropes quelque-soit les tensioactifs et leurs concentrations étudiés. Conformément à l'étude de ces acides gras en milieu aqueux, cette observation suggère la présence de micelles en solution.¹⁶⁰

De plus, même après plusieurs semaines à 4°C, les solutions gardent leur aspect, ce qui montre qu'aucun phénomène de cristallisation ne se produit. Cette observation corrobore ce qui est décrit dans la littérature pour les différents acides gras utilisés dans nos solutions.^{121, 122}

Dans le glycérol, nous formons les paires d'ions par le même procédé que précédemment. Cependant, pour éliminer la présence d'eau dans nos solutions, les différentes paires d'ions sont au préalable lyophilisées. Les différents tensioactifs obtenus sont ensuite dispersés dans le glycérol pour les mêmes concentrations que dans l'eau.

Comme en milieu aqueux, toutes les solutions obtenues dans le glycérol apparaissent isotropes. Cependant, pour les solutions dans le glycérol à 100 mg/mL, une coloration jaune des échantillons est observée. Si on disperse le TBAOH pur dans le glycérol à la même concentration et dans les mêmes conditions expérimentales, c'est à dire en chauffant l'échantillon à 80°C, on observe également cette coloration. Par contre, si cet échantillon n'est pas chauffé, la coloration n'apparaît pas.

De même, si on prépare du TBAOH dans l'eau en chauffant, la coloration n'apparaît pas non plus. Le jaunissement est donc dû à la présence du contre-ion dans le glycérol. Il semble donc qu'un composé de couleur jaune soit généré en chauffant le TBAOH dans le glycérol. Nous avons ensuite cherché à analyser un échantillon de couleur jaune par RMN du proton. Le spectre obtenu (Figure 39) est séparé en deux parties, l'une de 0 à 3 ppm (bas) et l'autre de 3 à 3,5 ppm (haut).

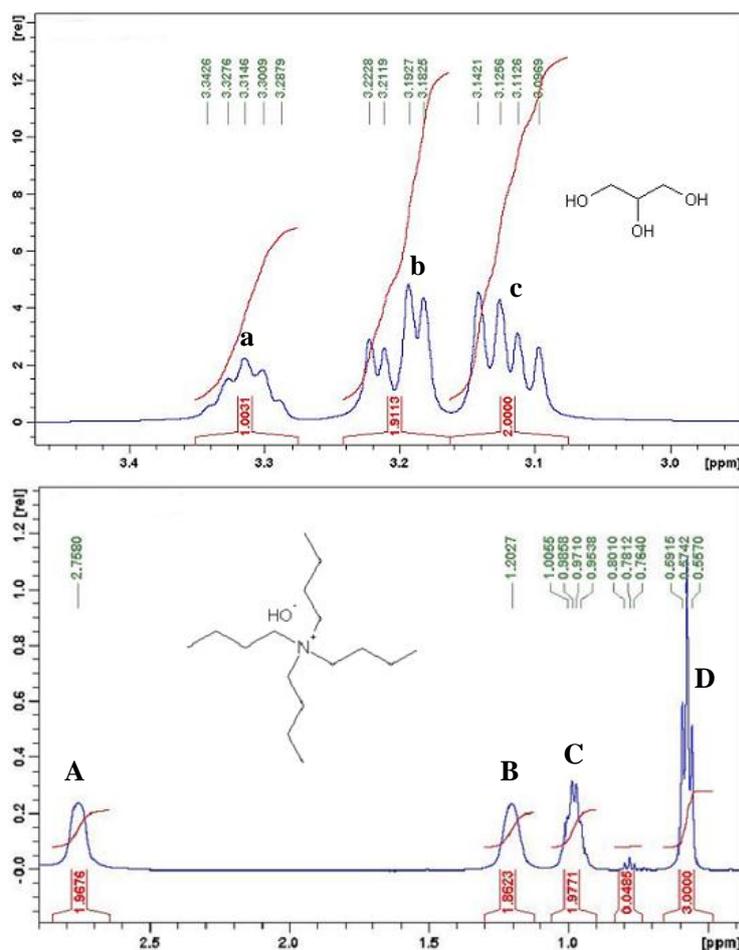


Figure 39 : Spectre RMN du proton du mélange glycérol/TBAOH.

Dans la première partie du spectre (Figure 39, haut), l'ensemble des pics peut être attribué au glycérol.

Les deux premiers massifs (*a* et *b*) respectivement à $\delta=3,1$ et $3,2$ ppm correspondent d'après l'intégration à deux protons alors que le dernier signal intègre pour seulement un proton. Les massifs *a* et *b* décrivent deux doublets dédoublés avec un effet de toit. Cela correspond alors à chaque proton du CH₂ couplant entre eux. L'effet observé peut correspondre à des protons non équivalents du fait que chaque groupement hydroxyle adjacent crée avec d'autres molécules de glycérol un réseau de liaison hydrogène.

Le multiplet à $\delta=3,3$ ppm correspond d'après l'intégration, au proton porté par l'atome de carbone central de la molécule. Etant entouré de protons non équivalents, ce dernier couple avec chacun d'entre eux en ³J. Compte tenu de la complexité du pic attendu combiné à une faible résolution du spectromètre utilisé, l'observation d'un multiplet semble logique.

Pour des déplacements chimiques δ inférieurs à 3 (Figure 39, bas), nous observons quatre massifs de pics intenses et un multiplet d'intensité plus faible.

Le premier massif (D) à $\delta = 0,55$ ppm correspond d'après l'intégration à trois protons tandis que les trois autres signaux correspondent à deux protons chaque. Le massif (D) est un triplet et peut donc être attribué à des protons couplés à un CH_2 . Nous n'observons pas clairement la multiplicité sur les autres massifs, ce qui indique que les protons correspondants sont couplés avec plusieurs CH_2 ou groupes CH ou même CH_3 . Nous pouvons donc attribuer l'ensemble de ces massifs de pics au TBAOH. En effet, le groupe méthyle de la chaîne butyle est couplé avec un CH_2 et les autres CH_2 sont couplés entre eux. Les valeurs des déplacements chimiques sont aussi en accord avec la présence de l'azote d'un côté des chaînes butyles.

Le multiplet à $\delta = 0,8$ ppm ne peut être attribué et correspond d'après l'intégration à 0,05 proton. Ce signal faible correspond donc à une impureté dans l'échantillon. Cependant, nous ne retrouvons pas par ailleurs d'autres signaux possédant une intensité similaire. Il est possible que d'autres multiplets soient présents, mais « cachés » sous les autres multiplets du TBAOH et du glycérol. La nature du composé produit ne peut donc pas être clairement établie. Néanmoins, nous pouvons émettre l'hypothèse d'une éventuelle élimination d'Hoffmann. En effet, le tétrabutyle ammonium peut subir, en présence de son contre ion hydroxyle, une dégradation pour générer de la tributylamine ainsi que du butène.¹⁶¹ Cependant, le composé de couleur jaune obtenu étant en quantité très faible (environ 0,4 %), celui-ci sera négligé par la suite.

III.3. Diffusion de neutrons

Pour obtenir des informations plus précises sur la structure des phases observées dans le glycérol, nous avons utilisé la technique de diffusion de neutrons. Pour établir un parallèle avec le milieu aqueux, nous avons étudié le système composé d'acide palmitique (C16) et de TBAOH car celui-ci est décrit dans la littérature par cette même méthode.¹⁶⁰ En effet, dans l'eau, il a été montré que ce système forme des micelles d'un rayon de 40 Å. Pour réaliser l'expérience, le mélange composé de C16/TBAOH est préparé dans le glycérol- d_5 à 50 mg/mL. De plus, la température est fixée à 25°C. Nous obtenons alors un spectre représentant l'intensité diffusée ($I(q)$) en fonction du vecteur de diffusion (q), (Figure 40).

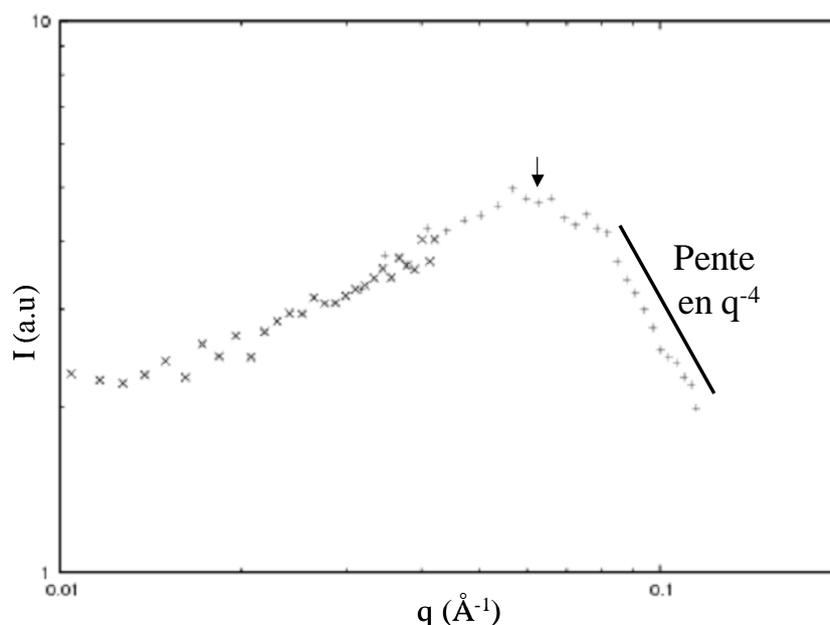


Figure 40 : Spectre de diffusion de neutrons obtenu pour le système acide palmitique (C16)/TBAOH à C=50 mg/mL

Le spectre obtenu (Figure 40) montre un signal modéré localisé aux petits angles puis un pic large centré à $0,059 \text{ \AA}^{-1}$ (flèche noire). Enfin, aux grands angles, le spectre décrit une pente qui décroît en q^{-4} . La courbe obtenue dans le cas présent, correspond à ce qui a pu être observé pour le même système en milieu aqueux lors de la formation de micelles en solution.¹⁶⁰ Cela prouve alors que ce système forme également le même type d'agrégat dans le glycérol.

La forme concave observée aux petits angles signifie, comme en milieu aqueux, l'existence de micelles en interactions les unes avec les autres dans le glycérol. Celle-ci renseigne sur la nature de cette interaction et indique une répulsion entre les différents agrégats. Ce résultat semble logique car, la présence de charges positives à la périphérie des micelles crée une répulsion électrostatique.

D'autre part, il est possible de déterminer la distance entre deux micelles voisines en solution par la présence du pic large localisé à $q_0 = 0,059 \text{ \AA}^{-1}$. En effet, celle-ci peut être calculée par la relation $d=2\pi/q_0$ et a pu être évaluée à 105 \AA environ. Comparativement, en milieu aqueux, cette distance a été déterminée à 114 \AA environ. Les valeurs entre les deux milieux sont du même ordre de grandeur. Cependant, la distance, plus faible dans le glycérol, peut être liée à la plus faible solvatation de la tête hydrophile du tensioactif dans ce milieu ce qui entraîne alors une répulsion moins forte entre deux micelles voisines.

Aux plus grands angles, la pente observée décroît en q^{-4} . Ainsi nous pouvons tracer la représentation de Porod ($I \cdot q^4 = f(q)$) de façon à connaître la taille des micelles obtenues dans le glycérol (Figure 41).

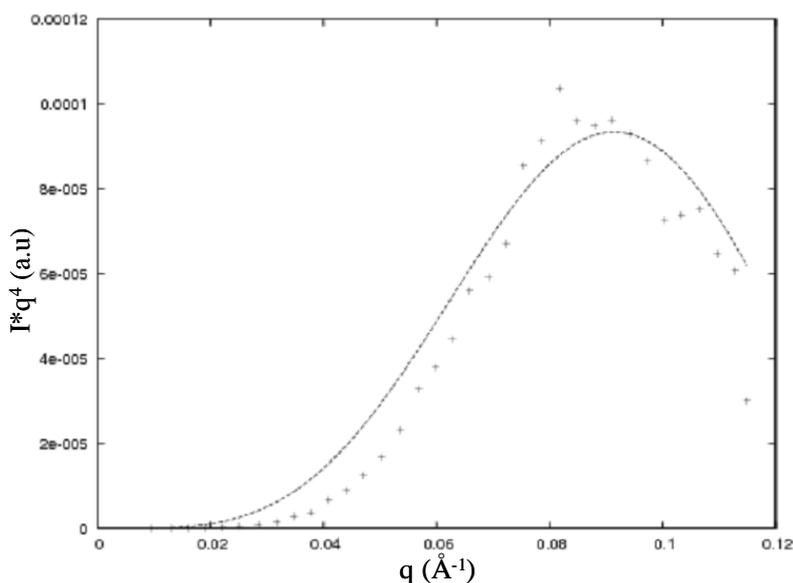


Figure 41 : Représentation de Porod pour le système acide palmitique (C16)/TBAOH

La courbe obtenue montre une oscillation qui a pu être ajustée grâce à un facteur de forme. Dans le cas présent, le facteur utilisé correspond à un objet de type sphérique dont le diamètre mesure 30 Å. Cette taille correspond donc aux micelles obtenues dans le glycérol et est inférieure à celle observée en milieu aqueux (40 Å). Ce résultat est donc en accord avec la littérature puisque pour des micelles ioniques, il est connu que l'ajout de glycérol dans le milieu contribue à diminuer la taille des agrégats.^{107, 108}

Puisque nous connaissons d'une part, la valeur du vecteur de diffusion permettant d'aboutir à la distance entre deux micelles voisines et d'autre part, la taille des agrégats obtenus dans le glycérol, nous pouvons déterminer la fraction volumique (Φ) occupée par ces agrégats en solution. Par la relation $\Phi = (q_0 R)^3 / 6\pi^2$, la fraction molaire est estimée à 1%. Pour une telle valeur, les pics d'interactions ne sont généralement pas observables sauf dans le cas d'interactions à longue portée. Pour ce même système décrit en milieu aqueux, la fraction volumique a été estimée à 2% et dans ce cas, des interactions entre les micelles ont également été observées. Les auteurs ont alors attribué cet effet à la présence d'agrégats plus volumineux en solution.¹⁶⁰ Nous avançons également cette hypothèse dans notre cas.

Nous venons de montrer par la méthode de diffusion de neutrons, l'existence de micelles formées à partir du tensioactif C16/TBAOH dans le glycérol. En tenant compte des similarités mais aussi des différences avec le milieu aqueux (formation d'agrégats micellaires et réduction de taille), nous pouvons étendre notre observation aux autres acides gras utilisés (C14, C18, 12OHSt et ω OHC16). En effet, dans l'eau, des micelles sont également obtenues à partir de ces entités tensioactives. Dans le cas des acides gras hydroxylés (12OHSt et ω OHC16), les groupements hydroxyles forment une couche hydrophile stabilisée par liaisons hydrogène entre chaque acide gras (Figure 42).¹⁶⁰

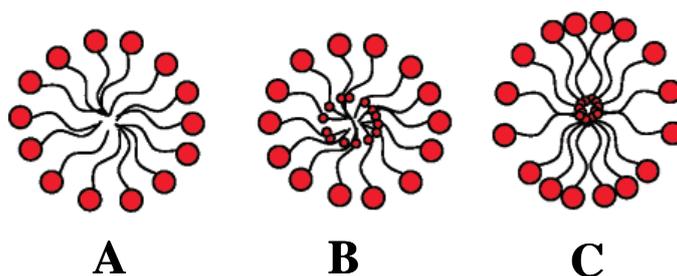


Figure 42 : Agrégats formés en milieu aqueux pour les systèmes acides gras/TBAOH. A : C16, B: 12OHSt, C : ω OHC16. (D'après la référence 153)

Ainsi, par extension, nous faisons l'hypothèse que ces agrégats se forment également dans le glycérol. Cependant, leur taille, comme observée précédemment pour C16/TBAOH, peut être plus faible. Par exemple, nous supposons que les micelles de 12OHSt/TBAOH adoptent, dans le glycérol, une taille inférieure à celle obtenue en milieu aqueux c'est à dire inférieure à 40 Å.

Afin de valider la formation d'agrégats micellaires dans le glycérol pour tous les acides gras mis en jeu dans notre étude, nous avons déterminé la cmc pour chacun d'entre eux.

III.4. Détermination des cmc

Pour démontrer le phénomène d'agrégation en solution, nous utilisons la spectroscopie de fluorescence en présence de pyrène. Pour cela, le rapport I_1/I_3 est mesuré, en fonction de la concentration en tensioactif, pour les cinq acides gras dans l'eau et dans le glycérol (Figure 43, C16/TBAOH).

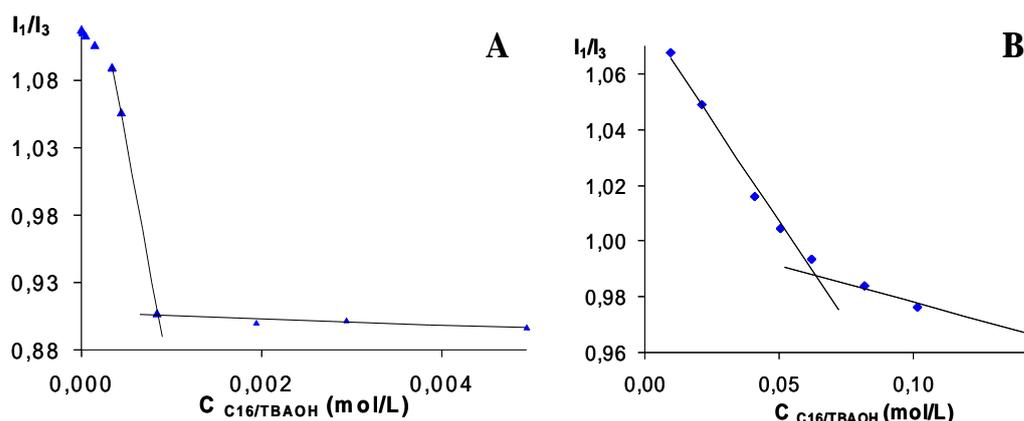


Figure 43 : Détermination de la cmc du système C16/TBAOH à 25°C par fluorescence en présence de pyrène ; A : dans l'eau ; B : dans le glycérol

Dans toutes les solutions étudiées, les courbes montrent une diminution rapide du rapport I_1/I_3 jusqu'à une certaine concentration puis plus lente au-delà. Nous remarquons que cet effet est plus prononcé dans le milieu aqueux. La rupture de pente correspond alors à la formation des agrégats micellaires en solution. Les cmc obtenues dans les différents systèmes étudiés sont rassemblées dans le tableau suivant (Tableau 9).

	cmc dans l'eau		cmc dans le glycérol	
	mmol/L	mg/mL	mmol/L	mg/mL
C14	1,0	0,2	123	29
C16	0,9	0,2	64	16
C18	0,5	0,1	29	9
12OHSt	3,4	1,0	197	59
ωOHC16	4,4	1,2	256	70

Tableau 9 : Détermination des cmc pour les associations acides gras/TBAOH à 25°C par fluorescence en présence de pyrène

En milieu aqueux, nous remarquons que lorsque la longueur de chaîne augmente (C14, C16 et C18), la cmc diminue. Ce phénomène est connu et déjà décrit dans la littérature.⁶⁷

De plus, pour une longueur de chaîne donnée, la présence de groupements hydroxyles sur la chaîne carbonée augmente significativement la cmc (C16- ω OHC16 et C18-12OHSt). Leur présence, augmente l'hydrophilie du tensioactif considéré, le rendant par conséquent plus soluble dans l'eau. Le phénomène d'agrégation se produit alors pour de plus fortes concentrations.

Dans le glycérol, nous observons les mêmes évolutions mais les cmc obtenues sont de 50 à 100 fois supérieures. La raison, déjà décrite dans la littérature, est une meilleure solubilisation des chaînes alkyles dans le glycérol puisque ce solvant est plus hydrophobe que l'eau.^{107, 108}

III.5. Emulsions

Dans cette partie, nous allons utiliser les différentes paires d'ions dans l'eau et dans le glycérol pour produire des émulsions. Pour chacun des tensioactifs, la concentration est fixée à 1 mg/mL et nous utilisons l'hexadécane en tant que phase organique. Les différentes solutions sont composées de 30% d'hexadécane par rapport à la phase continue. Les émulsions sont produites par une sonde à ultrasons pendant des cycles de 15 secondes.

Pour tous les systèmes dispersés en milieu aqueux, un seul cycle est nécessaire pour disperser complètement l'hexadécane dans la solution. Cela correspond à une énergie de sonication d'environ 350 J.

Dans le glycérol, après un cycle, deux phases sont observées. Cela signifie que l'émulsion n'est pas formée ou n'est pas stable dans ces conditions opératoires. Ce phénomène peut s'expliquer par la forte viscosité du glycérol qui empêche la migration des espèces tensioactives à l'interface.

Pour pouvoir disperser complètement l'hexadécane, quatre cycles de 15 secondes ont donc été nécessaires ce qui correspond à des énergies de sonications d'environ 1760 J. Nous constatons que les énergies nécessaires pour réaliser les émulsions dans l'eau et dans le glycérol sont différentes. L'énergie apportée pour le milieu aqueux est nettement inférieure à celle pour le glycérol. Pour combler ce déficit énergétique, nous réalisons trois cycles supplémentaires de 15 secondes pour les dispersions en solution aqueuse.

Les émulsions obtenues dans les deux milieux sont ensuite caractérisées par microscopie à contraste de phase. L'ensemble des observations est rassemblé dans le tableau suivant (Tableau 10).

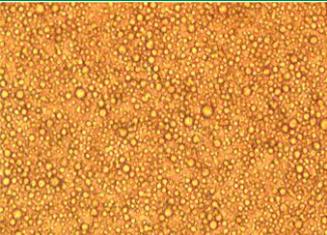
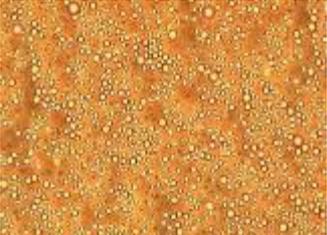
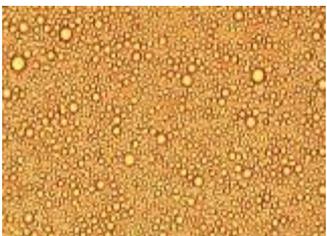
Système étudié avec le TBAOH	Observation en milieu aqueux	Observation dans le glycérol
C14		
C16		
C18		
12OHSt		
ω OHC16		

Tableau 10 : Dispersions des gouttelettes d'hexadécane stabilisées par le système acides gras/TBAOH

Les photos montrent que quelque-soit le tensioactif étudié, des gouttelettes individuelles d'hexadécane sont obtenues avec des tailles similaires dans les deux milieux. De plus les résultats indiquent que des émulsions sont possibles dans le glycérol pour le système acide gras/TBAOH.

On remarque cependant, que les gouttelettes sont plus nombreuses en milieu aqueux. Cette observation s'explique par la plus forte énergie de sonication appliquée, ce qui a généré plus d'interfaces entre les deux phases en présence.

Nous étudions ensuite le critère de stabilité entre les différentes émulsions formées. Nous observons une différence de comportement après six jours (Tableau 11).

Système étudié	Observation visuelle après 6 jours
C14	
C16	
C18	
12OHSt	
ω OHC16	

Tableau 11 : Observation des émulsions après 6 jours. A gauche : émulsions dans le glycérol. A droite : émulsions dans l'eau

Nous observons un effet de crémage pour les émulsions réalisées en milieu aqueux. Notons que ce phénomène se produit quelque-soit le tensioactif étudié. A contrario, dans le glycérol, l'absence de crémage indique que les vitesses de migrations des gouttelettes sont ralenties. En effet, suivant la relation de Stokes, cette vitesse diminue fortement lorsque les gouttelettes se trouvent dans un milieu visqueux.

Malgré l'effet de crémage, les analyses des différentes phases par microscopie a révélé des tailles de gouttelettes d'hexadécane identiques à l'état initial. Pour observer une éventuelle évolution de la taille des gouttelettes, nous analysons à nouveau les émulsions par microscopie à contraste de phases après un mois (Tableau 12).

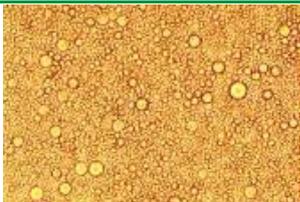
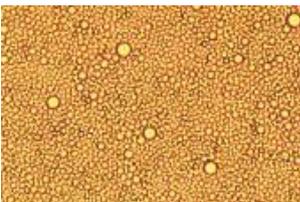
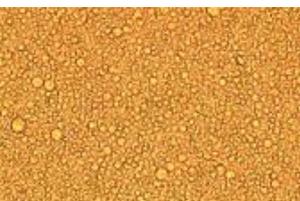
Système étudié avec le TBAOH	Observation en milieu aqueux après 1 mois	Observation dans le glycérol après 1 mois
C14		
C16		
C18		
12OHSt		
ωOHC16		

Tableau 12 : Analyse par microscopie de la taille des gouttelettes d'hexadécane après 1 mois

Les clichés obtenus montrent que pour les deux milieux, la taille des gouttelettes d'hexadécane a peu évolué.

Dans le milieu aqueux, nous observons que les gouttelettes ne coalescent pas. Nous pouvons alors émettre deux hypothèses pour expliquer ce phénomène. D'une part, l'énergie plus

importante apportée aux émulsions en milieu aqueux a généré un plus grand nombre de gouttelettes d'hexadécane. Ainsi, l'augmentation de la surface interfaciale, permet aux tensioactifs de mieux se positionner ce qui entraîne une meilleure stabilité. D'autre part, les tensioactifs utilisés dans la stabilisation de ces émulsions possèdent des charges localisées à l'interface. Leur présence permet alors aux gouttelettes de se repousser ce qui diminue leur rapprochement et empêche leur coalescence.

IV. SYSTEME A CONTRE ION EtOHNH₂

Dans le système précédent, nous avons pu démontrer la formation d'agrégats micellaires dans le glycérol en utilisant des acides gras saturés avec un contre ion TBAOH. Dans la suite de notre étude, nous souhaitons utiliser un contre ion différent. En jouant sur sa nature, il est possible de générer d'autres assemblages en solution aqueuse.

Nous allons donc nous intéresser dans cette partie à l'utilisation de l'éthanolamine comme contre ion et plus particulièrement lorsque celui-ci est utilisé avec un acide gras hydroxylé, l'acide 12-hydroxystéarique (12OHSt).

IV.1. Présentation du système étudié

Certains lipides sont capables de s'organiser, en solution aqueuse, en tubes parmi lesquels on peut trouver les glycolipides¹⁶²⁻¹⁶⁵, les dérivés de glycolipides bolaformes¹⁶⁶ et les phospholipides.¹⁶⁷⁻¹⁷¹

Les molécules capables de générer ce type d'agrégat présentent la particularité de posséder un centre de chiralité. Tout d'abord, les molécules se positionnent les unes à côté des autres pour former une membrane. La chiralité du lipide engagé dans la membrane, influence la position de la molécule voisine en la décalant d'un angle α . Progressivement, l'angle formé génère une torsion au sein de la membrane jusqu'à former des tubes.

La littérature montre également que lorsqu'un lipide est racémique, la formation de tubes peut également avoir lieu.¹⁷² Dans ce cas, lorsque la symétrie de chaque monocouche est rompue, la membrane se déforme au même titre que lorsque des lipides chiraux sont utilisés.^{173, 174}

A l'heure actuelle, il existe un nombre limité de lipides capables de s'organiser en tubes. Dans la littérature, il est possible de trouver ces mêmes structures en utilisant des acides gras et plus particulièrement à partir d'un acide gras hydroxylé 12OHSt et d'un contre ion éthanolamine (EtOHNH₂).¹⁷⁵⁻¹⁷⁷ Le choix de cet acide gras n'est pas anodin car la présence en position 12 d'un groupement hydroxyle permet d'obtenir sur cette même position un centre de chiralité. De plus, l'utilisation d'un contre ion EtOHNH₂ permet à l'acide gras de ne pas cristalliser. La formation de paire d'ion est, comme dans le cas précédent, générée par réaction acido-basique au niveau de la tête polaire de l'acide gras (Figure 44). Dans ce cas, la nouvelle entité tensioactive possède une géométrie cylindrique.

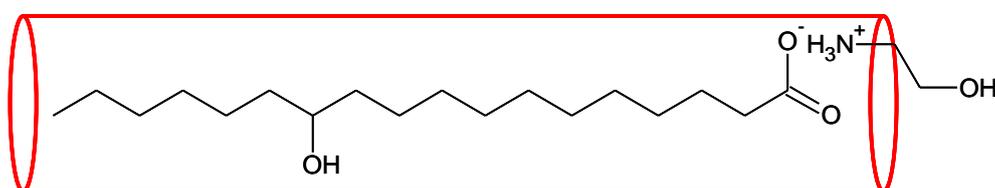


Figure 44 : Association entre le 12OHSt et le contre ion EtOHNH₂

L'étude de ce système en milieu aqueux a permis de montrer l'existence de tubes en solution.¹⁷⁶ Ces assemblages particuliers ont été caractérisés par différentes méthodes afin d'obtenir des informations sur leur morphologie et leur structure. Tout d'abord, l'analyse par microscopie à contraste de phase a révélé la présence de tubes de 10 µm de long. Ensuite, l'analyse par microscopie électronique à transmission (MET) a permis de montrer que les tubes formés sont creux. Le diamètre interne et externe a pu être évalué à 400 et 600 nm respectivement. Enfin, la mesure de ces systèmes par diffusion de neutrons a permis de connaître la structure de la paroi. Celle-ci se compose d'une succession de bicouches d'acides gras, séparées par des couches d'eau et disposées de façon concentrique. La distance interlamellaire a été déterminée à 35 nm et la taille de la bicouche à 4,3 nm. Le lien entre les différentes techniques a alors permis de montrer que la paroi du tube est composée de 3 bicouches (Figure 45).

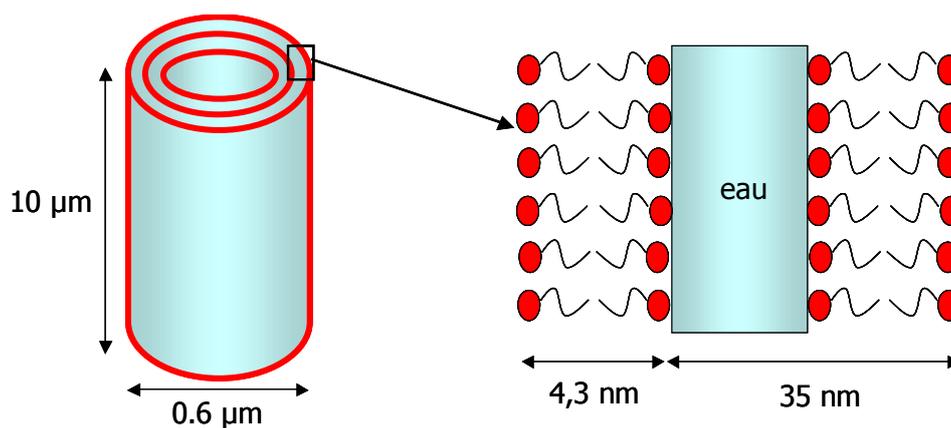


Figure 45 : Tube multilamellaire obtenu pour le système 12OHSt/EtOHNH₂ dans l'eau

Les tubes formés présentent la caractéristique d'avoir un diamètre variable en fonction de la température. Lorsque celle-ci augmente jusqu'à une certaine valeur, le diamètre du tube s'élargit (Figure 46). Bien que ce phénomène, unique, reste à ce jour encore incompris, des études complémentaires, ont permis de montrer qu'au moment de la transition, un changement s'opère au niveau de la membrane lipidique. En effet, l'épaisseur de la bicouche ainsi que la distance interlamellaire diminue.

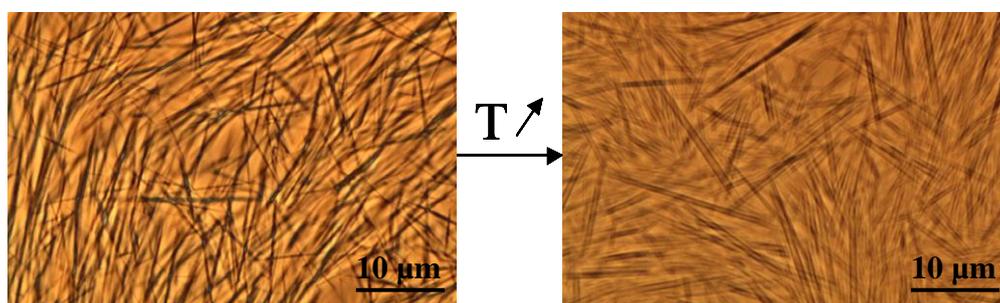


Figure 46 : Illustration de la variation du diamètre des tubes en fonction de la température

Afin de mieux cerner la formation de ces tubes à diamètre variable en solution, une étude a récemment défini, en milieu aqueux, les conditions expérimentales permettant leur obtention en faisant varier, avec la température, plusieurs paramètres tels que la concentration en acide gras ou encore le rapport molaire (12OHSt/EtOHNH₂).¹⁷⁵

En reprenant l'ensemble de ces travaux, nous proposons dans la suite, d'étudier la formation de tubes dans le glycérol. Pour cela, nous ferons varier deux paramètres : le rapport molaire d'une part et la température d'autre part.

IV.2. Comportement des acides gras en solution

En milieu aqueux, des tubes existent pour une large gamme de concentration (jusqu'à 100 mg/mL).¹⁷⁵ Pour réaliser notre étude dans le glycérol, nous avons donc fixé la concentration en acide gras à 30 mg/mL. Avant de disperser la paire d'ion dans le glycérol, celle-ci est préparée au préalable en mélangeant le 12OHSt avec de l'éthanolamine pure jusqu'à atteindre le rapport molaire désiré (12OHSt/EtOHNH₂). Ce paramètre est étudié entre 0,5 et 2,0.

Les échantillons préparés dans le glycérol apparaissent différents en fonction du rapport molaire. En effet, lorsque ce dernier est strictement inférieur à 1,0, les échantillons présentent une forte viscosité et apparaissent isotropes. Par contre, lorsque celui-ci est supérieur ou égal à 1,0, les échantillons présentent un trouble blanc accompagné d'une forte viscosité et d'un phénomène de biréfringence. Les solutions obtenues sont ensuite caractérisés par microscopie à contraste de phase. L'analyse de l'échantillon biréfringent révèle la présence de filaments (Figure 47).

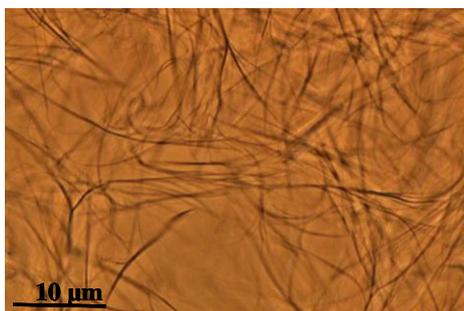


Figure 47 : Analyse de la phase biréfringente obtenue pour le système 12OHSt/EtOHNH₂ (R=1,1) dans le glycérol

Ces derniers peuvent correspondre, soit à des tubes ayant une morphologie différente soit, à des cristaux. Dans la littérature, il a été montré que les acides gras adoptent cette configuration lorsqu'ils cristallisent.¹⁷⁸ Ainsi, l'observation précédemment décrite semble correspondre à ce phénomène. De plus, cela permettrait de mettre en avant que l'ajout de glycérol augmente la température de Krafft¹⁷⁹ puisque, lorsque ce même échantillon, est réalisé en milieu aqueux dans les mêmes conditions de température et de rapport molaire, des tubes sont obtenus.

L'analyse de la phase isotrope, obtenue pour des rapports molaires strictement inférieurs à 1,0 ne permet aucune observation notable par microscopie ce qui peut être significatif de la présence de tubes possédant une taille inférieure à l'échelle d'observation. Afin de vérifier cette hypothèse, cette phase est analysée par diffusion de neutrons aux petits angles.

IV.3. Diffusion de neutrons

Pour réaliser l'analyse de la phase isotrope précédente, nous avons fixé la température à 25°C et préparé l'échantillon avec du 12OHSt et de l'EtOHNH₂ dans du glycérol-d₅ à 30 mg/mL en fixant le rapport molaire à 0,9. Ainsi, nous obtenons le spectre suivant qui représente l'intensité diffusée ($I(q)$) en fonction du vecteur de diffusion (q), (Figure 48).

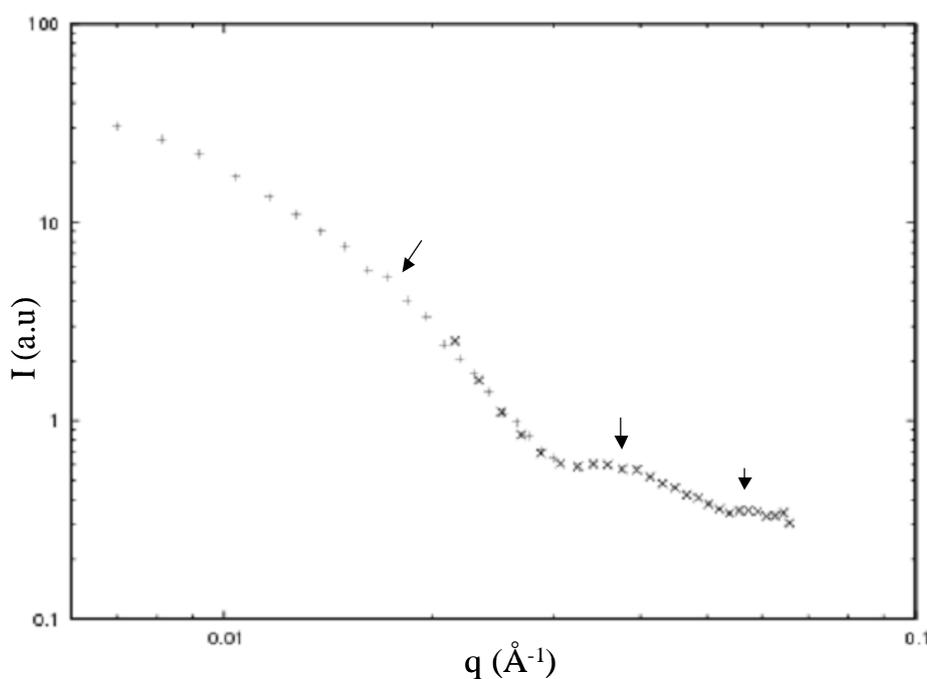


Figure 48 : Spectre de diffusion de neutrons obtenu pour le système 12OHSt/EtOHNH₂ (R=0,9) à 30 mg/mL.

Le spectre obtenu montre un signal décroissant en q^{-2} aux petits angles puis révèle la présence d'ondulations aux plus grands angles localisées à 0,017, 0,034 et 0,055 Å⁻¹ (flèches noires). L'allure générale du spectre obtenue ici a déjà été décrite dans la littérature concernant la formation de nanotubes formés à partir d'acide lithocholique dans l'eau.¹⁸⁰ Par analogie, nous pouvons alors supposer que notre système forme également ce genre d'agrégats dans le glycérol.

La pente qui décroît en q^{-2} aux petits angles signifie que la paroi des tubes obtenus est formée par des bicouches d'acide gras. Cependant, l'absence de pics de Bragg aux plus grands angles indique que celle-ci n'est pas formée par plusieurs bicouches concentriques, contrairement à ceux obtenus en milieu aqueux. Ainsi, il semble que les tubes formés dans le glycérol ne soient constitués que d'une seule bicouche d'acide gras.

Le spectre montre ensuite la présence de trois oscillations localisées aux petits et moyens angles. Leur présence est significative de l'existence d'agrégats possédant une morphologie cylindrique¹⁸⁰. Ces ondulations sont observables puisque la taille des tubes en solution correspond à la gamme de vecteur d'onde étudiée. Ainsi, d'après ces oscillations, il est possible de déterminer les diamètres internes et externes des tubes en solution en corrélant la courbe obtenue avec un facteur de forme (Equation 6).

$$I_F^c(q) \propto \left[\frac{J_1\left(\frac{qD_0}{2}\right)}{\frac{qD_0}{2}} - \left(\frac{D_i}{D_0}\right)^2 \frac{J_1\left(\frac{qD_i}{2}\right)}{\frac{qD_i}{2}} \right]^2$$

Équation 6 : Facteur de forme utilisé dans le cas d'agrégats tubulaires ($J_1(qD/2)$ correspond à la fonction de Bessel du premier ordre

Cette expression, dans laquelle $J_1(qD/2)$ correspond à la fonction de Bessel de premier ordre, est décrite dans le cas d'un agrégat tubulaire creux possédant un diamètre externe (D_0) et interne (D_i).

Les paramètres D_i et D_0 de la fonction ci-dessus ont ensuite été ajustés jusqu'à obtenir la meilleure corrélation possible avec les données récoltées (Figure 49).

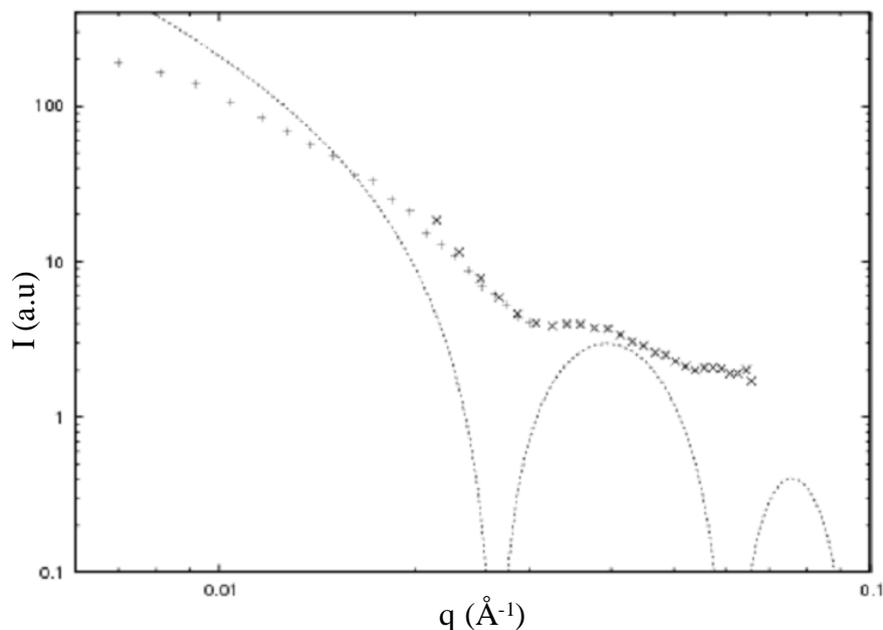


Figure 49 : Spectre de diffusion de neutrons obtenu pour le système 12OHSt/EtOHNH₂ (R=0,9) à 30 mg/mL corrélée avec la fonction de Bessel du premier ordre.

L'ajustement ci-dessus (Figure 49) a donc été obtenu en fixant un diamètre externe de 20 nm ainsi qu'un diamètre interne de 16 nm. Comme attendu et comparativement au système décrit en milieu aqueux où les diamètres sont respectivement de 600 et 400 nm, le glycérol diminue de façon significative la taille des tubes en solution.

Cependant, les oscillations observées par la diffusion de neutrons ne sont pas clairement résolues ce qui limite la corrélation par le facteur de forme. Il faut donc se montrer prudent sur les valeurs de diamètres obtenus. Au cours de leurs travaux sur les nanotubes d'acide lithocholique, les auteurs ont été confrontés au même problème.¹⁸⁰ Ils ont alors réalisé des expériences complémentaires par diffraction des rayons X aux petits angles en utilisant une source de rayonnement à fort flux de photons synchrotron. Cette méthode a permis une meilleure résolution des ondulations ainsi qu'un meilleur ajustement par le facteur de forme. Il serait donc intéressant en perspective d'étudier notre échantillon par cette méthode.

IV.4. Influence du solvant

La différence de comportement observée dans le glycérol pur (filaments et nanotubes) nous a alors conduit à disperser les paires d'ions dans des mélanges eau/glycérol en proportions variables (défini par un rapport en volume eau/glycérol, exprimé en %).

Lorsque la paire d'ion est dispersée dans l'eau seule, l'échantillon présente un trouble de couleur blanche quelque-soit le rapport molaire étudié. Progressivement, lorsque la proportion en glycérol augmente dans le milieu (jusqu'à un ratio eau/glycérol = 20/80), tous les échantillons gardent ce même aspect. Cependant, notons que la fluidité diminue graduellement avec l'ajout de glycérol.

Au-delà de ce ratio (eau/glycérol = 20/80), l'observation diffère suivant le rapport molaire et le comportement observé est similaire à celui obtenu précédemment dans le glycérol pur (solution isotrope ou blanche avec biréfringence).

Afin de pouvoir identifier les différentes phases en présence, les échantillons précédents ont tous été analysés par microscopie à contraste de phase à 25°C. Les observations sont rassemblées dans la figure suivante (Figure 50).

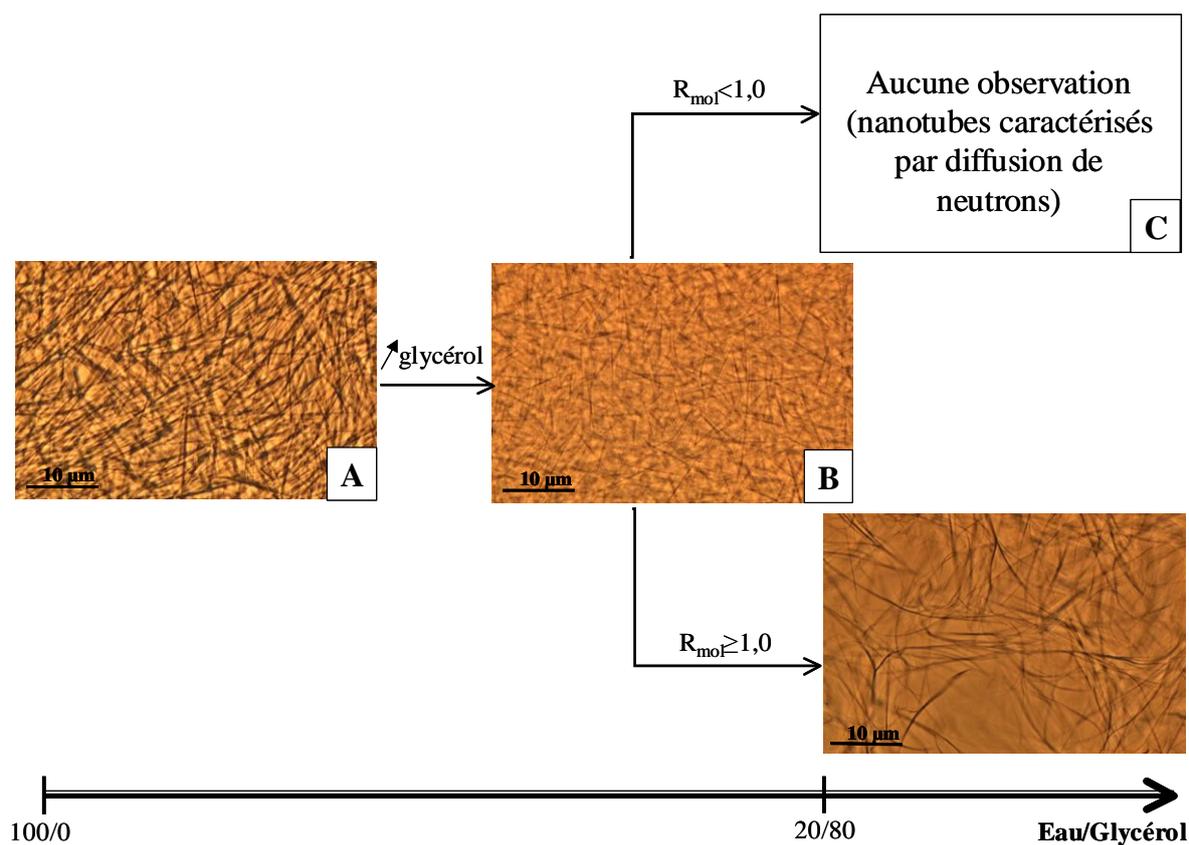


Figure 50 : Observations des échantillons à 25°C par microscopie à contraste de phase pour différents rapports molaires dans des mélanges eau-glycérol

Lorsque les paires d'ions sont dispersées dans l'eau, des tubes sont présents en solution (Figure 50, cadre A) ce qui correspond avec ce qui est décrit dans la littérature.¹⁷⁵ Avec

l'ajout de glycérol dans le milieu, des tubes, d'apparence plus fins, sont également observés par microscopie jusqu'à un ratio eau/glycérol : 20/80 (Figure 50, cadre B). Compte tenu des résultats précédents où nous montrions par diffusion de neutrons, l'existence de tubes nanométriques en solution, l'effet de diminution de diamètre est ici clairement observable par microscopie. Nous confirmons, une fois de plus, que le glycérol contribue à diminuer la taille des tubes obtenus.

Au-delà d'un ratio eau/glycérol 20/80, l'observation par microscopie diffère suivant le rapport molaire (Figure 50, cadre C et D). Dans ces deux derniers cas, les caractérisations précédentes nous ont permis de montrer l'existence de filaments ou de tubes nanométriques en solution.

IV.5. Influence de la température

Nous souhaitons maintenant savoir si le diamètre des tubes précédemment obtenus varie avec la température, comme observé en milieu aqueux. Pour visualiser ce changement, les échantillons sont analysés par microscopie à contraste de phase où la température peut être modulée par l'intermédiaire d'une platine chauffante.

Suivant certaines conditions de rapport molaire et de solvant, les tubes en solution peuvent présenter deux comportements avec la température. En effet, leur diamètre peut, soit varier, soit rester fixe. Dans le premier cas, l'augmentation de la température provoque un élargissement du diamètre. Dans l'autre cas de figure, le diamètre du tube reste constant, mais à partir d'une certaine valeur de température, celui-ci ne s'observe plus par microscopie.

Les tubes à diamètre variable sont présents jusqu'à 40% de glycérol dans le milieu lorsque le rapport molaire est supérieur à 0,7. Au-delà (jusqu'à 80% de glycérol), ces tubes existent pour un rapport molaire supérieur à 1,0. Pour ces échantillons, la variation du diamètre est effective à une température de 50°C. Celle-ci reste d'ailleurs constante quel que soit le rapport molaire et la teneur en solvant (Figure 51).

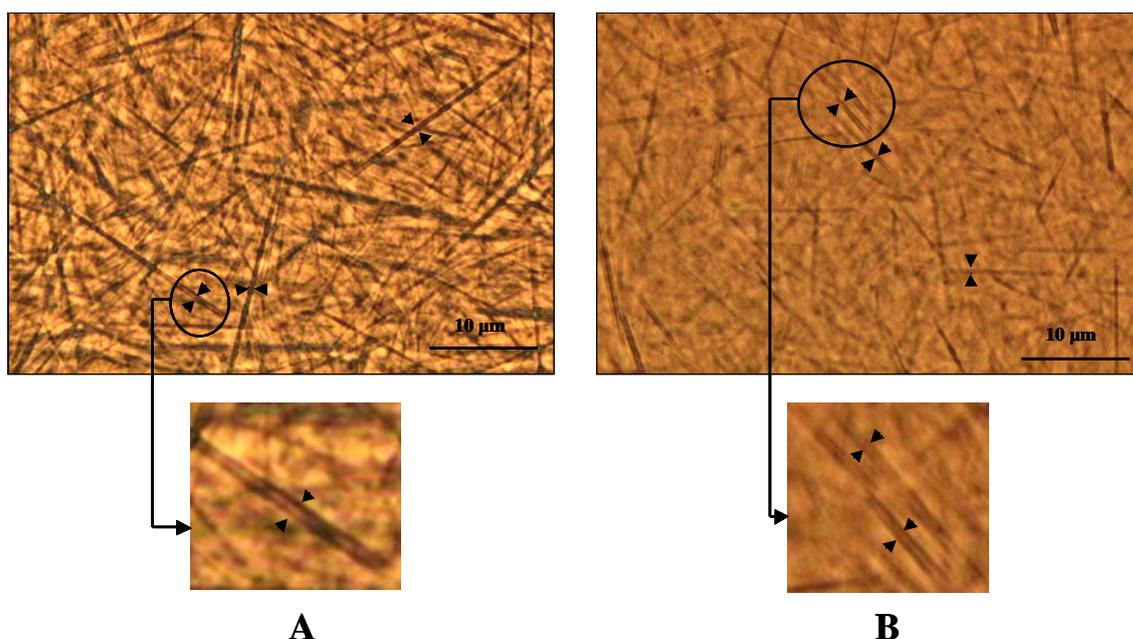


Figure 51 : Variation du diamètre des tubes à 50°C pour R=2,0. A : en présence de 20% de glycérol ; B : en présence de 60% de glycérol

Dans la figure précédente (Figure 51), la variation du diamètre s'observe par un gonflement du tube (flèches noires). Cependant, même s'il apparaît une diminution du diamètre des tubes avec l'ajout de glycérol, la variation du diamètre est plus difficile à évaluer par la seule méthode de microscopie. En effet, la différence de variation entre les deux milieux semble relativement faible ce qui induit une grande incertitude de mesure sur l'échelle de taille considérée.

Les tubes dont le diamètre reste fixe sont, quant à eux, obtenus jusqu'à 40% de glycérol dans le milieu lorsque le rapport molaire est strictement inférieur à 0,7. Au-delà et jusqu'à 80% de glycérol, ces tubes existent pour un rapport molaire strictement inférieur à 1,0. Ces derniers ne s'observent plus par microscopie à partir d'une température donnée. Nous avons relevé cette température pour les échantillons correspondants et nous avons remarqué que pour un même rapport molaire, celle-ci diminue avec l'ajout de glycérol dans le milieu. Par exemple, pour un rapport molaire de 0,5, les tubes disparaissent à 39°C dans l'eau, tandis qu'en présence de 60% de glycérol, ces derniers disparaissent à 25°C.

En fonction des résultats obtenus, nous avons pu tracer un diagramme de phase. Celui-ci représente le domaine d'existence des différentes sortes de tubes, en fonction du rapport molaire et de la teneur en glycérol (Figure 52).

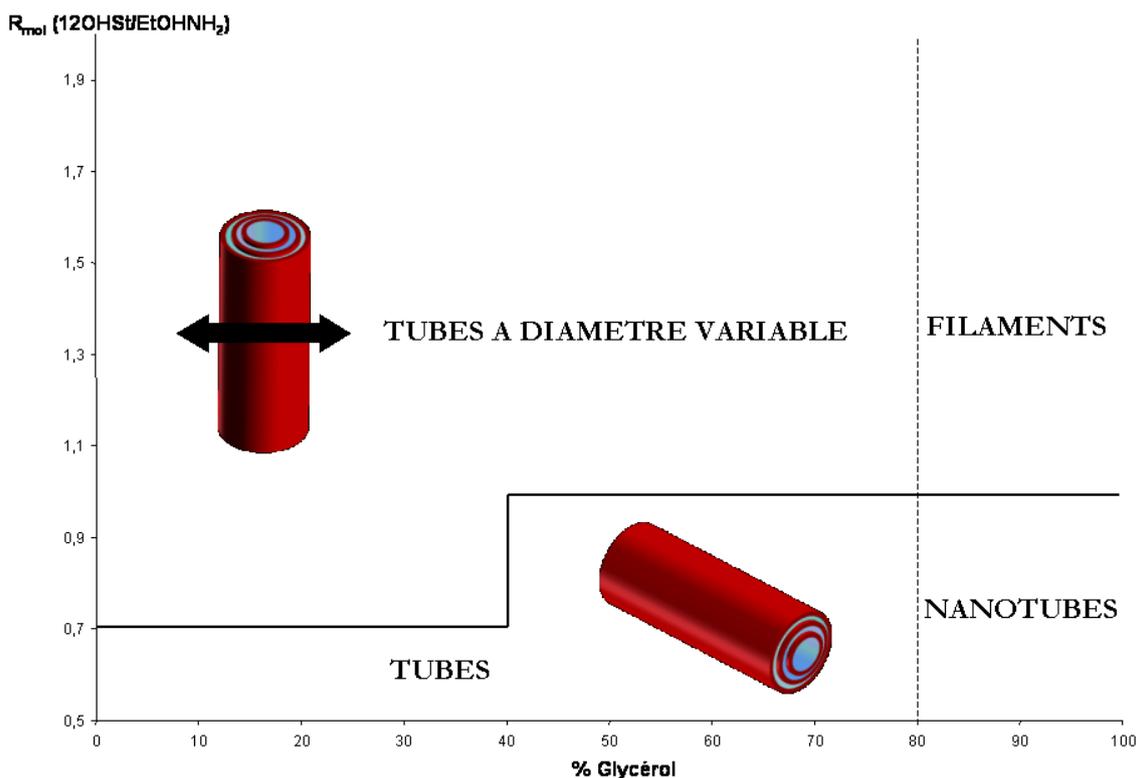


Figure 52 : Nature des phases obtenues lors de l'étude du rapport molaire en fonction de la teneur en glycérol dans le milieu

V. CRISTAUX LIQUIDES

Nous venons de montrer dans le système précédent la formation de tubes en solution en associant un acide gras hydroxylé avec un contre-ion éthanolamine. Nous souhaitons maintenant étudier la formation de phases cristal liquide dans le glycérol, généralement obtenues pour de plus hautes concentrations. Pour réaliser notre étude, nous allons utiliser le même contre ion que précédemment (EtOHNH_2) mais avec cette fois des acides gras saturés.

V.1. Généralités

Comme son nom l'indique, un cristal liquide est un état intermédiaire entre un état solide cristallin et un état liquide isotrope, c'est à dire qu'il s'agit d'un état ordonné mais fluide (Figure 53). Il en existe deux types : les thermotropes et les lyotropes. Dans le premier cas, le cristal liquide ne dépend que de la température tandis que les phases lyotropes dépendent non seulement de la température mais aussi de la concentration et du solvant.¹⁸¹

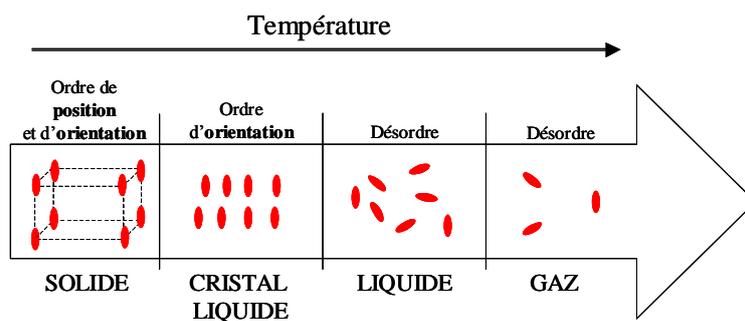
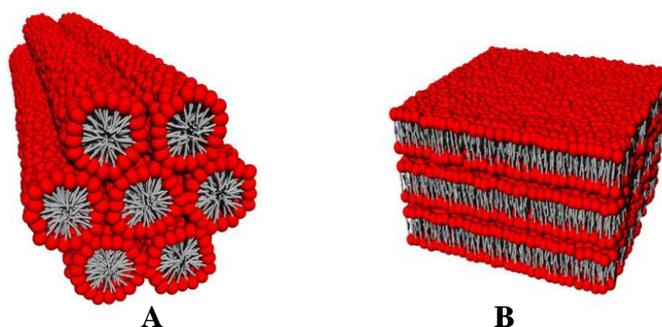


Figure 53 : Etats de la matière en fonction de la température

Les cristaux liquides lyotropes sont généralement obtenus avec des molécules amphiphiles.¹⁸² En fonction de leur concentration en solution, celles-ci peuvent générer différentes phases de géométrie variable parmi lesquelles on peut trouver les phases dites hexagonales ou lamellaires.^{67, 183, 184} Dans la phase hexagonale, les tensioactifs s'assemblent pour former de longs cylindres (micelles allongées) qui s'arrangent suivant un réseau hexagonal. Dans le cas de la phase lamellaire, les molécules tensioactives s'assemblent en bicouches (alternance de couches hydrophiles et hydrophobes) suivant un réseau tridimensionnel (Figure 54).



**Figure 54 : Illustration de deux types de phases cristal liquide lyotropes
A : phase hexagonale et B : Phase lamellaire**

Il est possible de trouver dans le paysage bibliographique, la formation de phases cristal liquide dans d'autres milieux que l'eau tels que le formamide, l'éthylène glycol ou encore le glycérol.^{110, 185-190}

En solution aqueuse pour des tensioactifs ioniques, les phases cristal liquide formées adoptent, suivant une certaine séquence, différentes conformations en fonction de la concentration (des phases hexagonales sont obtenues puis des phases lamellaires lorsque la concentration augmente). D'une manière générale, cet enchaînement se répète lorsque les phases cristal liquides sont générées dans les solvants polaires non aqueux.^{110, 191} Cependant,

même si les diagrammes de phases obtenus dans ces solvants sont similaires au système aqueux, il existe quelques différences. Tout d'abord, les domaines d'existence de ces phases sont réduits.^{110, 192} De plus, la présence de solvant polaire non aqueux peut modifier les paramètres de structure des phases cristal liquide. En effet, pour des phases lamellaires, la distance entre les bicouches se trouve diminuée.^{156, 193}

Ces observations permettent alors d'envisager la formation de phases cristal liquides à partir d'acides gras dans le glycérol. Pour pouvoir les générer, nous avons décidé d'utiliser des acides gras saturés avec un contre ion éthanolamine.

V.2. Acide myristique/Ethanolamine

V.2.1. Comportement des acides gras en solution

Le système étudié ici met en jeu l'acide myristique (C14) avec le contre ion éthanolamine (EtOHNH₂). Avant la dispersion dans le glycérol, la paire d'ion est préalablement formée entre les deux espèces jusqu'à atteindre le rapport molaire désiré (C14/EtOHNH₂). Nous avons ensuite fait varier le rapport molaire entre 0,2 et 1,0.

Puisque les phases cristal liquide s'obtiennent à de hautes concentrations, nous avons dispersé les différentes paires d'ions dans du glycérol en faisant varier la concentration de 100 à 500 mg/mL.

Les échantillons obtenus présentent alors deux comportements différents. A 100 mg/mL, lorsque le rapport molaire est égal à 1,0, l'échantillon possède un aspect blanc et figé et présente un phénomène de biréfringence mais lorsque celui-ci devient inférieur, l'échantillon devient transparent, fluide et isotrope.

Une analyse par microscopie à contraste de phase ne permet aucune observation notable de la phase isotrope. Par contre l'échantillon présentant la biréfringence s'avère être une phase cristallisée.

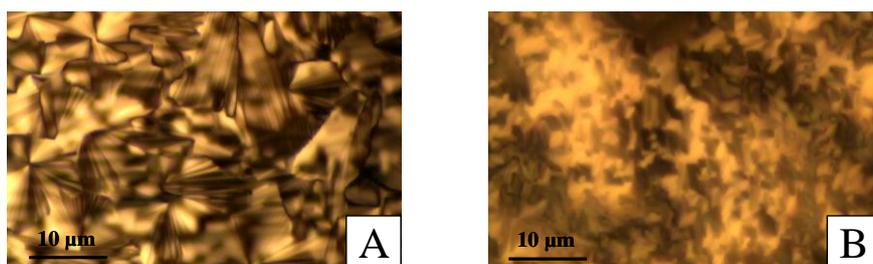
Lorsque la concentration augmente, les cristaux sont de plus en plus présents en solution. En effet, à 500 mg/mL, ces derniers sont obtenus à partir d'un rapport molaire égal à 0,3. En contrepartie, les phases isotropes deviennent de moins en moins présentes.

Ces différentes observations, nous ont alors conduits à faire varier le solvant de dispersion en réalisant des mélanges constitués d'eau et de glycérol dans des proportions variables (défini par un rapport en volume eau/glycérol, exprimé en %). Pour réaliser notre étude, nous avons fixé la concentration en acide gras à 330 mg/mL. Nous avons ensuite fait varier, comme précédemment, le rapport molaire de 0,2 à 1,0.

En milieu aqueux, pour tous les rapports molaires considérés, les différents échantillons apparaissent transparents, figés et présentent aussi un phénomène de biréfringence ce qui peut signifier la présence d'une phase cristal liquide. Progressivement, l'ajout de glycérol dans le système crée des différences de comportement qui diffèrent suivant le rapport molaire étudié. En effet, soit, une phase fluide et isotrope est observée (pour des rapports molaires compris entre 0,2 et 0,4), soit une phase blanche, figée et biréfringente pour des rapports molaires supérieurs. L'analyse de cette dernière par microscopie révèle une fois de plus la présence de cristaux en solution. Notons que cette phase cristallisée est de plus en plus importante au fur et à mesure de l'ajout de glycérol dans le milieu.

V.2.2. Microscopie à contraste de phase

Pour d'une part caractériser la phase transparente présentant le phénomène de biréfringence et d'autre part, visualiser l'effet du glycérol sur celle-ci, nous avons utilisé la microscopie à contraste de phase en polarisation croisée (Figure 55).

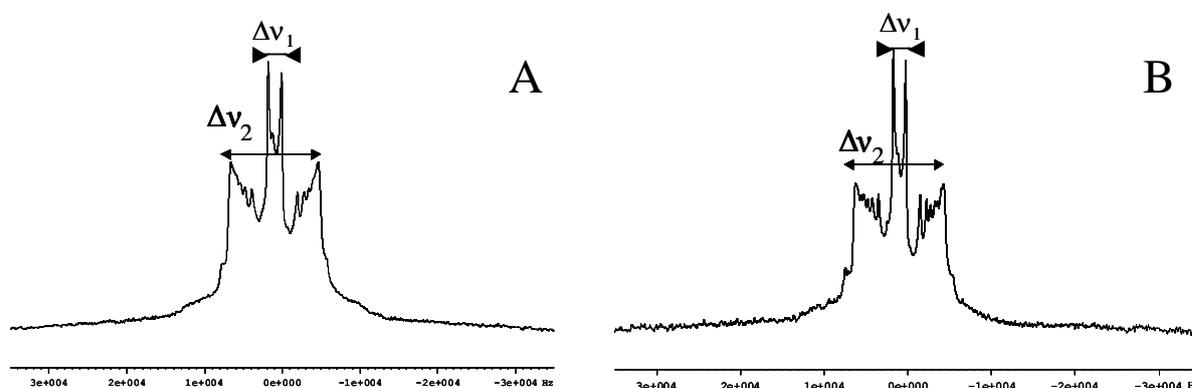


**Figure 55 : Caractérisation par microscopie à contraste de phase du système C14/EtOHNH₂.
A : en milieu aqueux ; B : en présence de 30 % de glycérol**

Lorsque les phases cristal liquide sont soumises à la lumière polarisée, différentes structures peuvent être observées suivant la nature de la phase. En milieu aqueux (Figure 55, Image A), il apparaît une structure en éventail ce qui confirme la présence d'une phase hexagonale dans ces conditions. Celle-ci semble se déformer en présence de glycérol (Figure 55, Image B).

V.2.3. RMN du solide

Les phases précédentes sont ensuite analysées par RMN en phase solide. Pour cela, les échantillons sont préparés en utilisant de l'acide myristique perdeutéérié (d_{27}), (Figure 56).



**Figure 56 : Spectre RMN¹H en phase solide du système C14/EtOHNH₂.
A : en milieu aqueux ; B : en présence de 30% de glycérol**

L'analyse par RMN révèle un spectre large caractérisé par deux éclatements quadripolaires (notés Δv_1 et Δv_2). Les valeurs mesurées dans les deux cas sont similaires et valent respectivement 1,8 et 11 kHz. L'éclatement le plus large (11 kHz) correspond aux interactions quadripolaires significatives des carbones de la chaîne alkyle de l'acide gras (de C₂ à C₁₃ avec C₁, le carbone de l'acide carboxylique).

Le plus petit éclatement (1,8 kHz) correspond quant à lui au groupement méthyle terminal (C₁₄) plus mobile, effectuant une libre rotation autour de la liaison C-C.

Ces spectres sont alors caractéristiques de la présence d'une phase hexagonale.¹⁹⁴ De plus, les valeurs des éclatements étant similaires (dans l'eau ou en présence de glycérol), il semble que le glycérol n'affecte pas la structure de la phase en présence.

V.2.4. Diffraction des rayons X

Afin de confirmer la présence de phases hexagonales, celles-ci ont été analysées par diffraction des rayons X aux petits angles. Le spectre obtenu représente l'intensité diffractée en fonction du vecteur d'onde (q), (Figure 57).

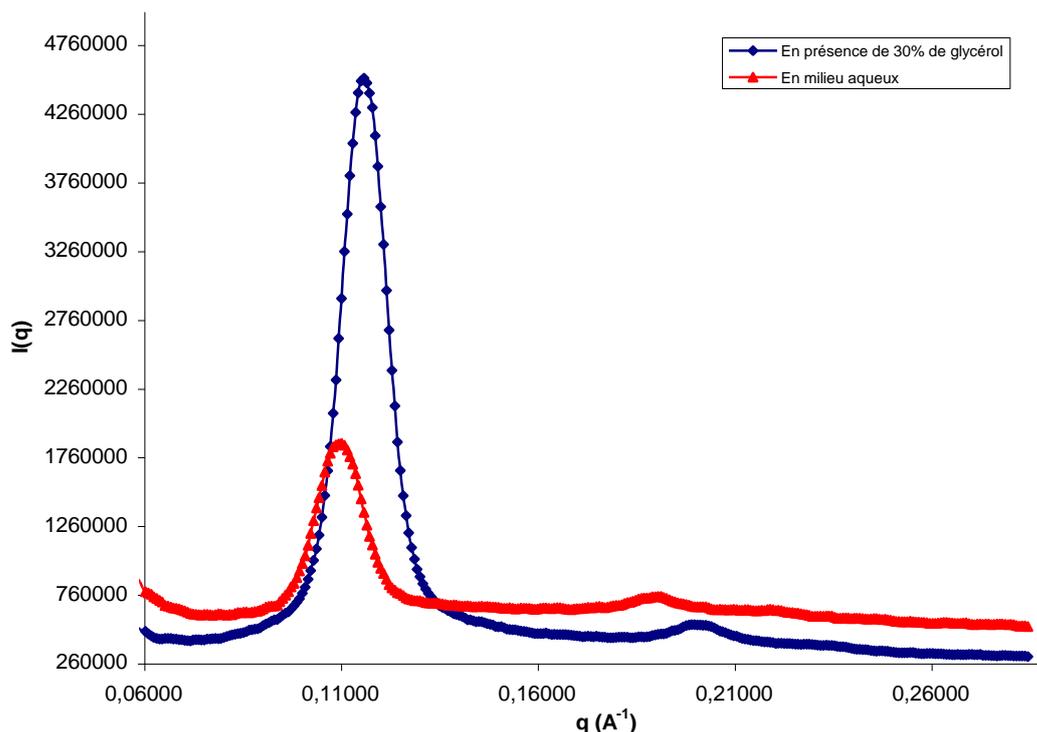


Figure 57 : Diffractogramme du système C14/EtOHNH₂ en milieu aqueux et en présence de 30% de glycérol

Les spectres obtenus montrent chacun deux pics localisés à 0,11 et 0,19 Å⁻¹ en milieu aqueux et à 0,12 et 0,20 Å⁻¹ en présence de 30% de glycérol (soit à un rapport 1 : √3 dans les deux cas). Ce résultat vient confirmer, en plus de la RMN, l'obtention de phases hexagonales. De façon similaire au cas précédent, la présence de glycérol dans le milieu ne semble pas influencer les différentes phases obtenues.

V.3. Acide laurique/ Ethanolamine

V.3.1. Comportement des acides gras en solution

Nous l'avons vu, le système constitué d'acide myristique, ne permet pas l'obtention directe de phase cristal liquide dans le glycérol. La large présence de cristaux nous a alors conduits à utiliser un autre acide gras possédant une chaîne alkyle plus courte. Nous avons donc étudié le système avec de l'acide laurique, C12/EtOHNH₂. Afin d'obtenir des cristaux liquides en solution, nous avons travaillé, comme pour le cas précédent, à des concentrations supérieures à 100 mg/mL. Nous avons étudié l'influence de la concentration et du rapport molaire

(C12/EtOHNH₂) que nous avons fait varier de 100 mg/mL à 1 g/mL et de 0,4 à 1,0, respectivement.

Afin de réaliser ces échantillons, les paires d'ions sont préalablement synthétisées puis dispersées dans le glycérol. Après homogénéisation, toutes les solutions obtenues apparaissent fluides et isotropes à 25°C ce qui semble signifier qu'aucune phase cristal liquide n'est présente dans ces conditions.

Pour pouvoir créer des phases cristal liquide, des alcools à longues chaînes peuvent être ajoutés dans le milieu. Ces derniers se positionnent alors entre deux molécules de tensioactifs. Le groupement OH se place alors au niveau de la tête polaire de la molécule amphiphile tandis que la chaîne hydrocarbonée s'aligne avec les chaînes lipidiques¹⁹⁵ (Figure 58). L'insertion de l'alcool crée alors un changement au niveau de la courbure favorisant l'obtention de phases cristal liquides.



Figure 58 : Insertion d'un alcool à longue chaîne entre deux lipides

Des exemples décrivant l'obtention de phases cristal liquide en utilisant des alcools gras peuvent être trouvés dans la littérature.^{196, 197} En tenant compte de ces observations, de l'alcool laurique (C12OH) est ajouté dans les solutions précédentes. Pour cela, nous avons fixé la concentration en acide gras à 1 g/mL. Nous avons ensuite fait varier le rapport molaire et la concentration en C12OH dans le système.

Pour tous les rapports molaires considérés, les solutions apparaissent fluides et isotropes pour des concentrations en C12OH inférieures à 790 mg/mL. Au-delà de cette concentration, les solutions présentent un aspect fluide, trouble et accompagné d'un phénomène de biréfringence ce qui peut correspondre à la présence d'une phase cristal liquide en solution.

Afin de confirmer notre hypothèse, les différentes phases sont analysées par différentes méthodes. Nous présentons dans la suite, les différentes caractérisations pour un seul rapport molaire (R = 0,5).

V.3.2. Microscopie à contraste de phase

Pour caractériser la phase en présence, nous avons utilisé la microscopie à contraste de phase en polarisation croisée (Figure 59).

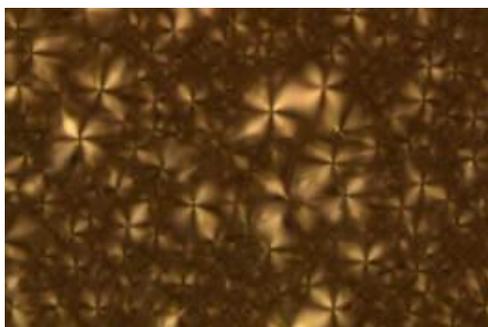


Figure 59 : Observation de la phase cristal liquide obtenue pour le système C12/EtOHNH₂/C12OH par microscopie à contraste de phase en polarisation croisée

Le cliché obtenu révèle l'existence de croix de Malte. Leur présence permet de déduire que la phase cristalline obtenue est lamellaire.^{198, 199}

V.3.3. RMN du solide

En complément de l'analyse précédente, nous utilisons la technique de RMN en phase solide. Pour cela, les échantillons sont préparés dans les mêmes conditions en utilisant de l'acide laurique perdeutérié (d₂₃), (Figure 60).

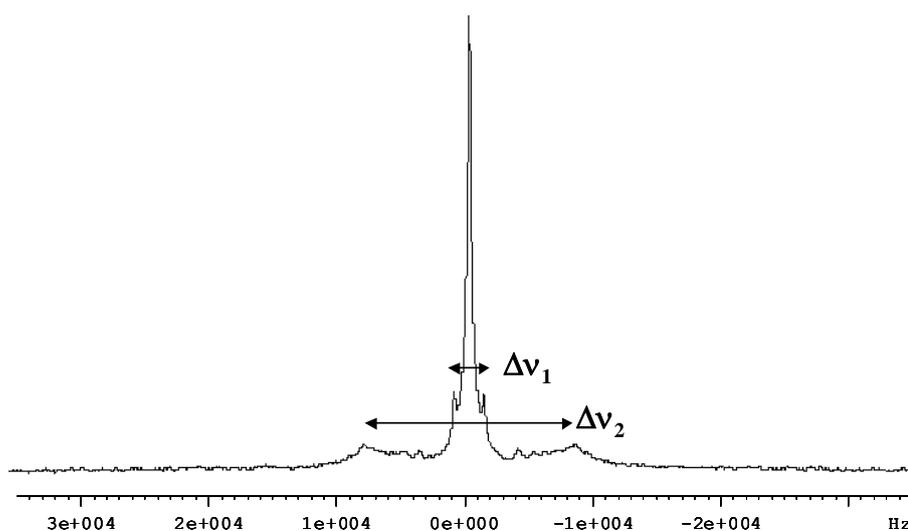


Figure 60 : Spectre RMN²H en phase solide du système C12/EtOHNH₂ (R=0,5) en présence de C12OH dans le glycérol

L'analyse révèle un spectre large caractérisé par une raie isotrope et deux éclatements quadripolaires (notés $\Delta\nu_1$ et $\Delta\nu_2$), sont mesurés respectivement à 2,3 et 15,8 kHz. Le pic isotrope (au centre du spectre) représente le glycérol deutéré en abondance naturelle.

L'éclatement le plus large (15,8 kHz) correspond aux interactions quadripolaires impliquant les carbones de la chaîne alkyle (de C2 à C11, avec C1 le carbone de l'acide carboxylique). Le plus petit éclatement (2,3 kHz) correspond au groupement méthyle terminal plus mobile, effectuant une libre rotation autour de la liaison C-C.^{194, 200}

Le spectre est caractéristique de lipides engagés dans une phase lamellaire^{194, 200} et similaires à d'autres systèmes composés d'acide gras.^{141, 178, 200, 201} Ce résultat en complément de l'observation précédente en microscopie confirme la présence d'une phase lamellaire.

Cependant, les éclatements quadripolaires mesurés par RMN sont inférieurs à ce qui est généralement obtenu en milieu aqueux. Cela a déjà été décrit dans la littérature pour des systèmes composés de SDS/décanol.¹⁵⁶ Les auteurs ont alors relié la diminution de fréquence à l'augmentation de l'aire de la tête polaire du tensioactif. En comparaison avec le système aqueux, cet effet contribue à accroître le désordre au sein de la bicouche dans le glycérol.

V.3.4. Diffraction des rayons X

Pour connaître la structure de la phase en présence, la technique de diffraction des rayons X aux petits angles est utilisée. Le spectre obtenu représente l'intensité diffractée ($I(q)$) en fonction du vecteur d'onde (q), (Figure 61).

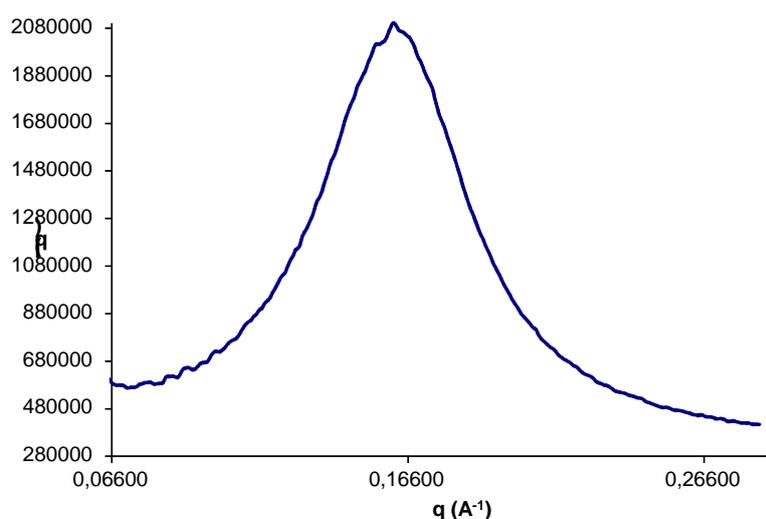


Figure 61 : Diffractogramme du système C12/EtOHNH₂ pour différents rapports molaires en présence de C12OH dans le glycérol

Le diffractogramme obtenu montre un pic intense de diffraction à $q = 0,16 \text{ \AA}^{-1}$. De plus le pic apparaît large ce qui traduit une certaine fluidité du système. Cependant, aucun pic de répétition n'est observable. Par conséquent, il apparaît difficile de conclure sur la phase cristal liquide obtenue.

Cependant, les résultats précédents ont permis de déterminer la présence d'une phase lamellaire en solution. La présence du pic dans le domaine de vecteur d'onde étudié permet donc de déterminer l'espacement entre deux bicouches. Celui-ci est alors évalué à 39 \AA ($2\pi/q_0$).

CONCLUSION

L'objectif principal de ce chapitre consistait à étudier le comportement des tensioactifs dans le glycérol pur. Pour cela, notre travail s'est organisé autour de trois axes majeurs tels que la formation d'agrégats, de phases cristal liquide ou encore d'émulsions au contact d'une phase organique. Pour mener à bien nos recherches, nous avons réalisé trois systèmes à partir d'acides gras : acide oléique/oléate de sodium, acides gras/TBAOH et acides gras/EtOHNH₂. Pour chaque cas d'étude, nous avons établi des comparaisons avec le milieu aqueux de manière à pouvoir cerner les avantages et les inconvénients du glycérol lors de son utilisation en tant que solvant. Si nos résultats ont montré des comportements quasi similaires à ceux observés en milieu aqueux, nous avons pu mettre en évidence quelques différences notables.

D'une manière générale, nous avons constaté que les édifices supramoléculaires (agrégats et cristaux liquides) générés dans le glycérol présentent une taille réduite comparativement à l'eau. Cette diminution de taille peut aller de l'échelle micrométrique à l'échelle nanométrique.

Dans le cas d'agrégats formés par des bicouches d'acides gras (vésicules ou phases cristal liquide lamellaires), nous avons noté une diminution de l'espace interlamellaire dans le glycérol. Cependant, la bicouche composant l'agrégat ne semble pas être affectée par la présence de glycérol dans le milieu. Nous avons enfin remarqué une baisse voire une absence de la multilamellarité relative à la diminution de la taille de l'agrégat. Par exemple, les tubes obtenus dans le glycérol ne sont composés que d'une bicouche d'acide gras tandis que dans l'eau, ces mêmes agrégats sont composés de trois bicouches concentriques.

Au cours de notre étude sur les agrégats de types micelles ou vésicules, nous avons pu, grâce à la technique de fluorescence, déterminer la concentration minimale pour laquelle ces objets se forment en solution (cmc ou cvc). Ainsi, nous avons pu mettre en avant une augmentation significative de ces valeurs dans le glycérol (jusqu'à 100 fois supérieures). Cependant, comme en milieu aqueux, ces concentrations évoluent de la même manière. Par exemple, lorsque le caractère hydrophobe du tensioactif augmente, la cmc (ou cvc) diminue.

Enfin, pour deux systèmes, formés à partir d'acide oléique/oléate de sodium ainsi que par mélange entre des acides gras et le TBAOH, nous avons étudié la formation d'émulsions dans le glycérol. Nous avons pu former dans ce solvant des émulsions stables en utilisant l'hexadécane en tant que phase organique et ainsi générer des cavités hydrophobes par ultrasons. En comparant nos systèmes au milieu aqueux, nous avons montré qu'une énergie plus forte était nécessaire pour former des gouttelettes de phase organique. La forte viscosité du glycérol en est la principale cause. Cependant, ce paramètre améliore de manière non négligeable la stabilité de ces émulsions puisque les principaux effets conduisant à la séparation irréversible des deux phases immiscibles (crémage et coalescence), se trouvent fortement ralentis dans le glycérol.

PERSPECTIVES

Les agrégats formés sont couramment utilisés comme templates dans la fabrication de silices mésoporeuses²⁰² ou de sphères de silice.²⁰³ Ainsi la réduction de taille observée dans le glycérol permettrait d'envisager la réalisation de nanosphères ou de tubes possédant un petit diamètre. Ces derniers peuvent présenter des applications pour la catalyse en greffant sur les parois internes du tube, des groupements fonctionnels permettant le développement de réactions catalytiques. Ainsi, grâce au confinement, les réactions, pourraient présenter de hautes sélectivités. Par exemple, des silices mésoporeuses greffées par des groupements sulfonate ont été utilisées dans la réaction d'estérification du glycérol par des acides gras où il a été montré que la réduction du diamètre des tubes augmentait significativement le rendement en ester de glycérol²⁰⁴ (Figure 62).

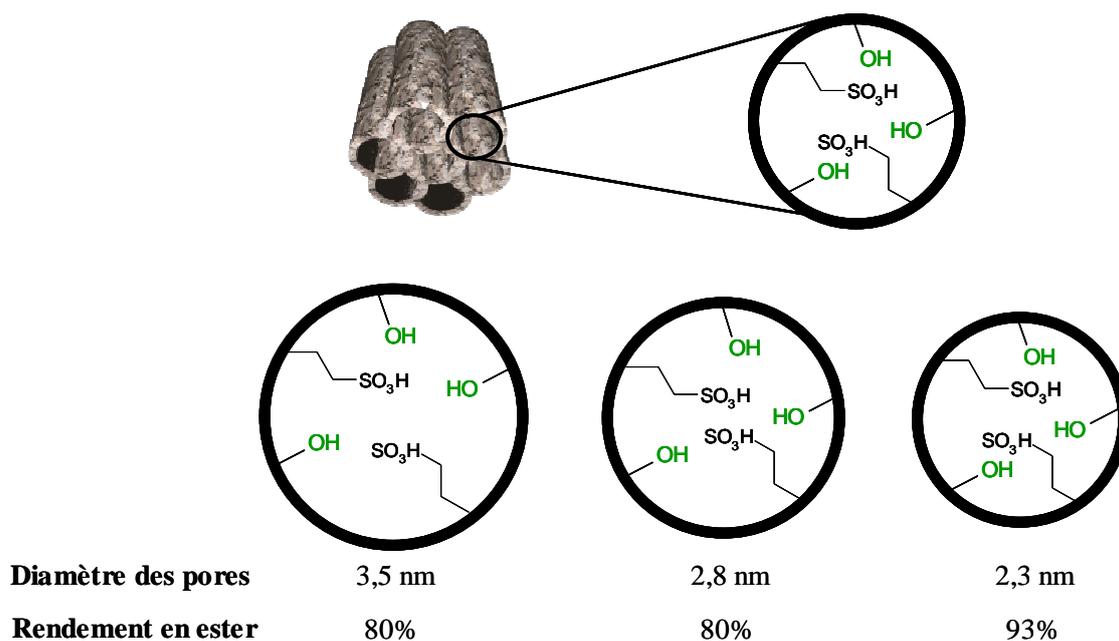


Figure 62 : Augmentation du rendement en ester de glycérol par réduction du diamètre de pore

L'utilisation du glycérol (ou plus généralement des solvants polaires non aqueux), dans la fabrication de ces matériaux, permettrait également d'éviter l'hydrolyse rapide des précurseurs siliciques comme cela a pu être montré lorsque le formamide a été utilisé comme solvant.²⁰⁵

La formation de vésicules ou d'émulsions peut présenter des applications éventuelles dans des domaines cosmétique ou pharmaceutique car elles servent notamment pour l'encapsulation de principes actifs.^{206, 207} De plus, le glycérol entre souvent dans la composition de ces formulations du fait de ses propriétés lubrifiantes et hydratantes mais celui-ci est souvent utilisé comme additif.²⁰⁸ La création directe d'émulsions dans le glycérol présente alors un certain avantage surtout lorsqu'il s'agit de les utiliser dans des applications cutanées.

En complément, la formation d'émulsions stables dans le glycérol peut permettre d'envisager le développement d'une catalyse en milieu micellaire comme cela a pu être montré en milieu aqueux. Cette étude fait l'objet du chapitre suivant.

Section 2 : Matériels et méthodes

I. PREPARATION D'ÉCHANTILLONS

I.1. Système acide oléique/oléate de sodium

L'acide oléique (Sigma Aldrich) est pesé directement dans un tube. L'oléate de sodium (Sigma Aldrich) est ensuite ajouté jusqu'au rapport molaire (acide oléique/oléate de sodium) désiré. Le solvant (eau ou glycérol 99%, Sigma Aldrich) est alors ajouté de façon à obtenir une concentration de 10 mg/mL.

Les échantillons sont chauffés à 70°C durant 10 minutes, agités puis placés à -20°C. Cette procédure est répétée jusqu'à complète dissolution des composés. Les échantillons sont enfin stockés au congélateur à -20°C. Avant utilisation, chaque solution est chauffée à 60°C pendant 10 minutes.

La préparation est répétée dans le cas du système d'acide palmitoléique (Sigma Aldrich). Cependant, le palmitoléate de sodium n'est pas commercial et a donc été préparé en solution aqueuse par réaction entre l'acide palmitoléique et de la soude à 1 mol/L (rapport molaire acide palmitoléique/NaOH = 1). La solution a ensuite été congelée à -80°C et lyophilisée.

I.2. Système acide gras/TBAOH

Les acides gras (C14, C16, C18, 12OHSt, ω OHC16, Sigma Aldrich) sont pesés directement dans un tube. Une solution aqueuse de TBAOH à 1 mol/L est ajoutée jusqu'à l'équimolarité (rapport molaire acide gras/TBAOH = 1). Les paires d'ions ainsi formées sont chauffées à 70°C et agitées. Après retour à température ambiante, les échantillons sont placés au congélateur à -80°C puis lyophilisés.

Les paires d'ions sont alors pesées directement dans un tube. Le solvant (eau ou glycérol) est ajouté jusqu'à la concentration désirée (concentration maximale à 100 mg/mL).

Les échantillons sont ensuite chauffés à 70°C durant 10 minutes, agités puis placés à -20°C. Cette procédure est répétée jusqu'à complète dissolution des composés. Les échantillons sont enfin stockés au congélateur à -20°C. Avant utilisation, chaque solution est chauffée à 60°C pendant 10 minutes.

I.3. Système 12OHSt/EtOHNH₂

L'acide 12-hydroxystéarique est pesé directement dans un tube. L'éthanolamine (Sigma Aldrich) est ajoutée directement jusqu'au rapport molaire désiré (12OHSt/EtOHNH₂). Les paires d'ions sont ensuite chauffées à 70°C et agitées. Le solvant (eau et/ou glycérol) est alors ajouté dans les proportions désirées (variation de la teneur en glycérol de 0 à 100%).

Les échantillons sont chauffés à 70°C durant 10 minutes, agités puis placés à -20°C. Cette procédure est répétée jusqu'à complète dissolution des composés. Les échantillons sont enfin stockés au congélateur à -20°C. Avant utilisation, chaque solution est chauffée à 60°C pendant 10 minutes.

I.4. Système C14/EtOHNH₂

L'acide myristique est pesé directement dans un tube. L'éthanolamine (Sigma Aldrich) est ajoutée directement jusqu'au rapport molaire désiré (C14/EtOHNH₂). Les paires d'ions sont ensuite chauffées à 70°C et agitées. Le solvant (eau et/ou glycérol) est alors ajouté dans les proportions désirées (variation de la teneur en glycérol de 0 à 100%).

Les échantillons sont chauffés à 70°C durant 10 minutes, agités puis placés à -20°C. Cette procédure est répétée jusqu'à complète dissolution des composés. Les échantillons sont enfin stockés au congélateur à -20°C. Avant utilisation, chaque solution est chauffée à 60°C pendant 10 minutes. Les solutions sont ensuite placées dans un bain thermostaté à 25°C puis celles qui présentent un phénomène de biréfringence sont observées par microscopie à contraste de phase en polarisation croisée.

I.5. Système C12/EtOHNH₂/C12OH

L'acide laurique (Sigma Aldrich) est pesé directement dans un tube. L'éthanolamine est ajoutée jusqu'au rapport molaire désiré (acide gras/EtOHNH₂). Les paires d'ions sont ensuite chauffées à 70°C et agitées. Le glycérol est alors ajouté de façon à obtenir une concentration de 1 g/mL.

Les échantillons sont chauffés à 70°C durant 10 minutes, agités puis placés à -20°C. Cette procédure est répétée jusqu'à complète dissolution des composés. Les échantillons sont enfin stockés au congélateur à -20°C. Avant utilisation, chaque solution est chauffée à 60°C pendant 10 minutes.

Des volumes progressifs d'alcool laurique (Sigma Aldrich) sont alors ajoutés dans la solution précédente jusqu'à l'apparition d'un trouble. Entre chaque ajout, les solutions sont chauffées à 70°C, agitées puis placées dans un bain thermostaté à 25°C. Les solutions présentant le phénomène de biréfringence sont ensuite observées par microscopie à contraste de phase en polarisation croisée.

I.6. Emulsions

Les émulsions sont préparées avec 30% volumique d'hexadécane (Sigma Aldrich) en tant que phase organique. Les phases continues (eau ou glycérol) représentent 70% volumique et sont composées de dispersions d'acides gras (acide oléique/oléate de sodium ou acide gras/TBAOH) à une concentration de 1 mg/mL.

Dans tous les cas, un volume de 10 mL est fixé dans des tubes de hauteur 10 cm possédant un diamètre interne de 2,2 cm.

Les émulsions sont préparées par sonication grâce à un appareillage (Sonicator 4000, 20 kHz, 600W, Misonix, Newtown, USA) équipé d'une sonde à ultrasons à fond plat de diamètre 3,2 mm.

L'énergie de sonication est affichée par l'appareillage et relevée lorsque l'hexadécane est totalement incorporé dans la phase continue. L'état des gouttelettes a ensuite été suivi par microscopie à contraste de phase.

II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1. Microscopie à contraste de phase

Les observations ont été faites à 25°C grâce à un microscope optique en mode contraste de phase (Nikon Eclipse E-400, Tokyo, Japon, objectif x20). Le microscope est équipé d'une caméra JVC 3-CCD permettant l'enregistrement d'images (768 x 512 pixels).

Une goutte de liquide à analyser (environ 20 µL), est déposée sur lame de verre (76 x 26 x 1,1 mm, RS France) et couverte par une lamelle (22 x 22 mm, Menzel-Glaser, Allemagne).

Avant l'analyse, les différentes lames et lamelles sont nettoyées avec de l'éthanol et de l'acétone.

II.2. Détermination des concentrations d'agrégation critique par Fluorescence

Les spectres de Fluorescence ont été mesurés par un spectromètre Hitachi F-4500 à 25°C.

Au préalable, une solution de pyrène est préparée à $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L dans le THF. Pour la détermination des concentrations d'agrégation critique, une série de solution du système à étudier est réalisée à différentes concentrations. Un volume constant de solution de pyrène est ajouté dans la gamme d'échantillonnage de façon à atteindre une concentration en pyrène de $1,0 \cdot 10^{-6}$ mol/L. Les solutions sont ensuite homogénéisées puis placées dans l'obscurité durant 12 heures.

Avant d'entreprendre les mesures de fluorescence, les solutions sont placées 20 minutes dans un bain thermostaté à 25°C. La longueur d'onde d'excitation est alors fixée à 340 nm.

II.3. Diffusion dynamique de la lumière

Les mesures de taille et de polydispersité des vésicules d'acide oléique/oléate de sodium ont été réalisées à l'aide d'un Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, UK) équipée d'un laser He-Ne, 4 mW ($\lambda = 633$ nm). La cuve d'échantillonnage est thermostatée à $25^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Toutes les expériences ont été faites à 173°. Dans le cas d'agrégats dispersés dans le glycérol, les paramètres tels que la viscosité ou l'indice de réfraction ont été modifiés respectivement à 934 mPa.s et 1,47.

Le rayon hydrodynamique ainsi que la distribution en taille ont été mesurés par la méthode CONTIN à l'aide des logiciels fournis par le fabricant. L'analyse des cumulants a été réalisée par la collecte de la fonction de corrélation sur une durée de 30 secondes (répétée 6 fois). Le rayon hydrodynamique a alors été calculé d'après la relation de Stokes-Einstein (Equation 7).

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta D}$$

Équation 7 : Relation de Stokes-Einstein : diffusion des particules sphériques dans un liquide
Avec : R_H : rayon hydrodynamique la particule qui diffuse dans la solution, k_B : constante de Boltzmann, T : température, η : viscosité du solvant, D : coefficient de diffusion

Une grande attention a enfin été portée lors de la préparation des échantillons afin d'éviter la présence de poussières éventuelles dans la solution. De plus, l'analyse des vésicules en solution n'a nécessité aucun traitement préalable.

II.4. Diffusion de neutrons aux petits angles

L'analyse par diffusion de neutrons aux petits angles a été réalisée au laboratoire Léon-Brillouin (laboratoire mixte CEA/CNRS, Saclay, France) sur le spectromètre PAXY (Figure 63).

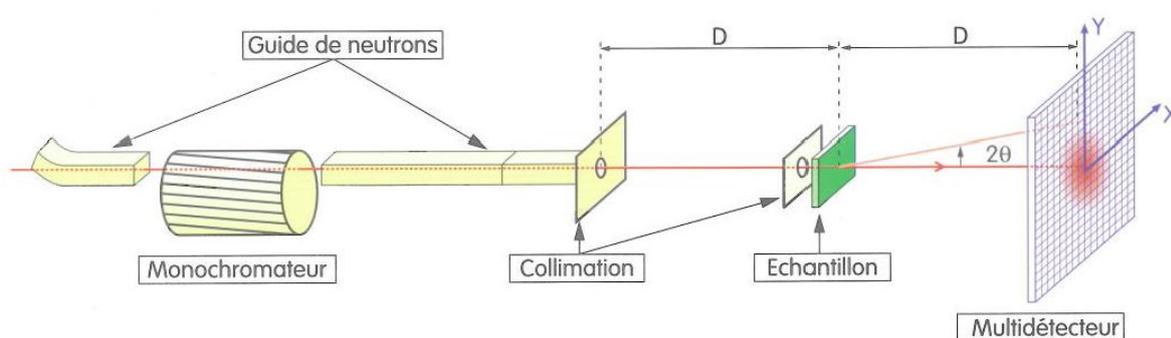


Figure 63 : Représentation du spectromètre de diffusion aux petits angles

Le faisceau de neutrons collimaté grâce à des ouvertures circulaires situés en aval (le diamètre circulaire étant égal à la position de l'échantillon : 7,6 mm) est envoyé sur l'échantillon par des guides de neutrons. La longueur d'onde des neutrons a été fixée à 4 ou 8 Å grâce un sélecteur de vitesse mécanique ($\Delta\lambda/\lambda = 0,1$). Le détecteur 2D (128x128 pixels, taille du pixel 5x5 mm²) est positionné à 1,4 ou 6,7 m, respectivement.

Le vecteur d'onde q , est compris entre 0,005 et 0,4 Å⁻¹ avec un important chevauchement entre les deux configurations.

Les échantillons, préparés avec de l'eau ou du glycérol deutéré, ont été placés dans des cellules plates en quartz de 2 mm d'épaisseur. Le passeur à échantillons à sa température contrôlée par un fluide circulant à l'intérieur à $\pm 0,2$ °C.

Les spectres ont été traités en corrigeant les diffusions liées au solvant, à la cellule, à la diffusion incohérente, ainsi que pour le bruit de fond. La théorie générale de la diffusion de neutrons peut être trouvée dans le littérature.²⁰⁹

L'intensité diffusée peut être décrite par le produit d'un facteur de structure $S(q)$ caractéristique des corrélations entre les objets et un facteur de forme $P(q)$ décrivant la forme

des objets. Les équations utilisées dans l'étude de nos systèmes décrivent les lipides engagés soit dans des micelles sphériques (Equation 8), soit dans des membranes planes (Equation 9).

$$P_{sph}(q) = \left[\frac{\sin qR - qR \cos qR}{(qR)^3} \right]^2$$

Équation 8 : Facteur de forme appliquée à une micelle sphérique ; R représente le rayon de l'objet sphérique considéré

$$P_{membrane}(q) = \frac{\sin^2\left(\frac{q\delta}{2}\right)}{q^4}$$

Équation 9 : Facteur de forme appliquée à une membrane plane ; d représente l'épaisseur de la bicouche

II.5. Diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction ont été effectués durant 30 minutes à 25°C, à l'aide d'un diffractomètre D8 Discover (Bruker). La longueur d'onde envoyée sur l'échantillon est produite par une source en cuivre dans un tube scellé à 40 kV et 40 mA et est connue de façon précise ($K\alpha(\text{Cu})$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Le rayon incident est ensuite sélectionné grâce à un miroir de Göbel (transforme le faisceau divergent et polychromatique en un faisceau monochromatique et parallèle) puis collimaté de façon à produire un faisceau de 500 nm de diamètre.

Les échantillons à analyser sont placés dans des capillaires scellés de 1,5 mm de diamètre.

II.6. RMN en phase solide

Les expériences des RMN du deutérium en phase solide ont été faites à 298K sur un spectromètre Bruker 400 MHz opérant à 61 MHz pour le deutérium en utilisant une sonde statique double canal.

Les échantillons ont été chauffés à 70°C et un volume de 700 μL a été incorporé dans le rotor. Celui-ci a ensuite été scellé et protégé d'un parafilm.

Pour la spectroscopie RMN du deutérium, la théorie associée aux membranes lipidiques peut être trouvée dans la littérature.^{194, 210}

Le signal de RMN du deutérium est composé de doublets avec un éclatement quadripolaire $\Delta\nu$ qui dépend de l'orientation entre les liaisons C-D et le champ magnétique. Dans un milieu anisotrope mais non orienté, toutes les orientations sont permises et tous les doublets se superposent de façon à former un spectre de poudre ayant deux pics intenses correspondant aux orientations à 90° (séparées par $\Delta\nu_{90}$). Les bords du spectre correspondent aux orientations à 0° (séparés par $\Delta\nu_0$, égal à $2\Delta\nu_{90}$). Dans le cas des systèmes perdeutériés, le spectre résultant est composé de la superposition des signaux dans chaque position.

*Chapitre 3 : Catalyse micellaire dans
le glycérol*

Section 1 : Résultats et discussion

INTRODUCTION

Lors du chapitre précédent, nous avons étudié le comportement des tensioactifs dans le glycérol. Nous avons pu observer, comme dans le cas d'eau, la formation possible d'auto-assemblages ainsi que d'émulsions stables en présence d'une phase organique.

A l'image de la catalyse en phase aqueuse, nous souhaitons désormais démontrer qu'il est possible de réaliser des réactions catalytiques dans le glycérol. Outre l'intérêt environnemental, l'utilisation de ce solvant dans le domaine de la catalyse présente certains avantages que ce soit au niveau de sa haute température d'ébullition (290°C), permettant de réaliser des réactions à plus haute température que dans l'eau, ou de sa faible pression de vapeur saturante (<1 mmHg).

Cependant, même si le glycérol est une molécule organique, son comportement en catalyse est similaire à l'eau et sa forte hydrophilie rend difficile la dissolution de la plupart des réactifs organiques dans ce milieu. Par conséquent, la réaction catalytique a souvent lieu à l'interface, conduisant à des vitesses de réactions faibles. Comme il en a été question dans la partie bibliographique, il existe en milieu aqueux, des moyens pour contourner ce problème, parmi lesquels on trouve la catalyse en milieu micellaire. L'utilisation de tensioactifs permet alors de créer dans le milieu, des poches hydrophobes permettant d'une part de contourner la faible solubilité des substrats organiques et, d'autre part la réactivité intrinsèque du solvant.

Ce procédé innovant présente toutefois un inconvénient majeur résidant dans l'extraction, parfois difficile, des produits de la réaction à cause de l'émulsification du milieu. Ainsi, l'emploi de solvants organiques volatils est nécessaire, ce qui contraste avec le fait de développer des procédés catalytiques plus propres. De nombreux travaux décrivent l'utilisation du CO₂ en phase supercritique (CO₂SC) comme possible solvant d'extraction. L'extraction au CO₂SC a d'ores et déjà été développée pour les procédés en phase aqueuse mais ces procédés sont limités d'une part par la formation parasite d'acide carbonique nécessitant l'ajout d'un tampon et, d'autre part par la solubilité importante de l'eau dans le CO₂SC.

Nous proposons alors dans ce chapitre de développer dans le glycérol, une catalyse en milieu micellaire. Pour cela, nous travaillerons sur deux réactions modèles : l'ouverture d'un époxyde par un acide et le couplage de Heck. Dans ce dernier cas, nous étudierons la possibilité d'extraire sélectivement et proprement les produits de la réaction avec le CO_2SC

I. REACTION MODELE : OUVERTURE D'EPOXYDE PAR UN ACIDE

I.1. Présentation de la réaction

Pour illustrer l'intérêt des tensioactifs pour la catalyse dans le glycérol, nous avons étudié la réaction d'ouverture d'un époxyde par un acide carboxylique. Les réactifs utilisés ici sont le 1,2-époxydodécane et l'acide laurique. Pour réaliser la réaction, la présence d'un catalyseur basique est nécessaire. (Figure 64).

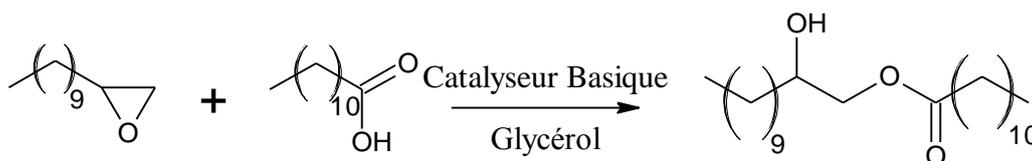


Figure 64 : Réaction d'ouverture du 1,2-époxydodécane par l'acide laurique

Lorsque cette réaction est réalisée sans solvant, l'intermédiaire carboxylate formé par déprotonation de l'acide laurique réagit avec une molécule d'époxyde pour conduire à la formation parasite de polymères. Pour remédier à ce problème, il est donc nécessaire de diluer les réactifs dans un solvant.

I.2. Verrous scientifiques

I.2.1. L'immiscibilité

Nous proposons ici d'utiliser le glycérol comme solvant vert pour réaliser cette réaction. Cependant, comme dans le cas de l'eau, la forte hydrophilie du glycérol conduit à une immiscibilité des substrats organiques dans le milieu et à la formation d'un système biphasique (Figure 65).

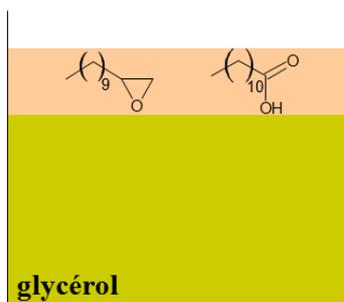


Figure 65 : Système biphasique entre les substrats organiques et le glycérol

I.2.2. La réactivité du glycérol

Lorsque la réaction est réalisée dans le glycérol en milieu basique, une réaction secondaire peut avoir lieu, liée à la réactivité intrinsèque du glycérol. En effet, l'époxydodécane peut réagir avec le glycérol pour former un éther de glycérol (Figure 66).

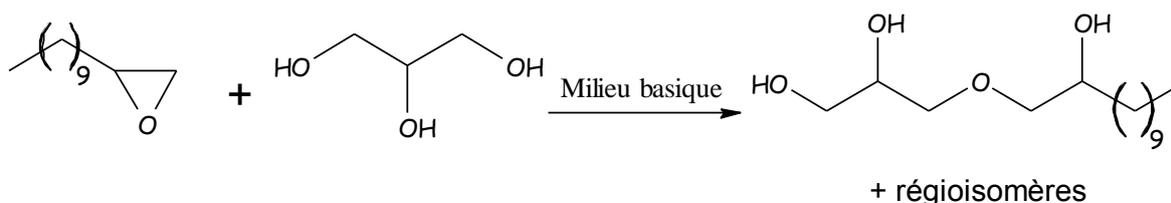


Figure 66 : Formation d'un éther de glycérol

I.2.3. Utilisation de catalyseurs basiques

Pour illustrer les différents verrous qu'il est nécessaire de lever pour réaliser une catalyse dans le glycérol, nous avons réalisé la réaction d'ouverture du 1,2-époxydodécane dans le glycérol tout d'abord sans catalyseur puis en présence de différentes bases telles que le chitosane (polysaccharide dérivé de la chitine comportant des fonction NH_2), la méthylamine supportée sur silice ($\text{SiO}_2\text{-NHMe}$), l'oxyde de zinc (ZnO), le carbonate de potassium (K_2CO_3) ou encore la diéthanolamine ($\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$).

Afin de suivre l'avancement de la réaction, nous avons utilisé la chromatographie en phase gazeuse (CPG), en utilisant le dodécane en tant qu'étalon interne. Ainsi, nous avons pu en déduire la consommation des réactifs et les rendements en produits formés.

I.3. Résultats et analyses

I.3.1. Les résultats

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant (Tableau 13).

Entrée	Catalyseur	Temps (h)	Conversion	Rendement	Rendement
			Epoxydodécane (%)	Ester (%)	Ether (%)
1	-	18	30	20	5
2	Chitosane	18	98	54	15
3	SiO ₂ -NHMe	18	98	80	15
4	ZnO	18	80	70	10
5	K ₂ CO ₃	18	70	60	10
6	HN(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	6	98	70	10

Tableau 13 : Influence du catalyseur basique sur la réaction d'ouverture de l'époxydodécane (époxydodécane/acide laurique = 1 ; AP/époxydodécane = 0,2 ; T = 110°C)

Sans la présence d'un catalyseur basique (entrée 1), les résultats indiquent un rendement en ester et une conversion en époxyde de seulement 20% et 30% respectivement. Ces résultats, confirment la nécessité d'utiliser une base comme catalyseur pour réaliser la réaction.

En utilisant des catalyseurs basiques classiques (homogènes ou hétérogènes, entrées 2 à 5), le taux de conversion maximum de l'époxydodécane est atteint au bout de 18 heures. Parallèlement, la réaction en ester désiré n'est pas sélective puisque l'éther de glycérol indésirable se forme à hauteur de 10 à 15%.

En utilisant la diéthanolamine en tant que catalyseur (ligne 6), le temps global de la réaction est divisé par trois. Dans ce cas, la diéthanolamine réagit rapidement à l'interface glycérol/réactifs, avec l'acide laurique, pour former un carboxylate d'ammonium amphiphile. Cet intermédiaire joue alors le rôle d'agent de transfert de phase, favorisant une meilleure diffusion des substrats organiques dans la phase glycérol en augmentant la vitesse de la réaction. Néanmoins, en dépit d'une plus grande activité catalytique, l'utilisation de la diéthanolamine n'améliore pas la sélectivité de la réaction puisque 10% d'éther de glycérol sont toujours présents.

I.3.2. Les solutions

Les résultats obtenus en présence de diéthanolamine, nous ont conduits à exploiter la possibilité de réaliser une catalyse en milieu micellaire dans le glycérol. Cependant, pour envisager une telle catalyse, nous devons utiliser des tensioactifs, afin de créer une cavité hydrophobe et permettre ainsi une meilleure dissolution des réactifs dans le glycérol (Figure 67).

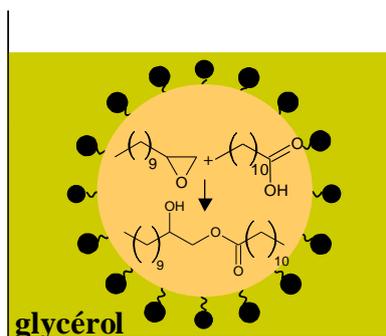


Figure 67 : Apport de la poche hydrophobe formée par les tensioactifs dans la réaction d'ouverture d'époxyde

Dans le but de valoriser les produits issus de la biomasse, nous nous sommes intéressés au développement d'agro-tensioactifs obtenus à partir de polysaccharides.

I.4. Les Aminopolysaccharides

I.4.1. Généralités sur les polysaccharides

Les polysaccharides présentent des structures très diversifiées en raison de leur origine, de leurs degrés de polymérisation et de leurs taux de ramification. Ces macromolécules sont naturelles et les trois polysaccharides naturels les plus abondants dérivent tous du D-glucose : la cellulose, l'amidon et le glycogène (Figure 68).

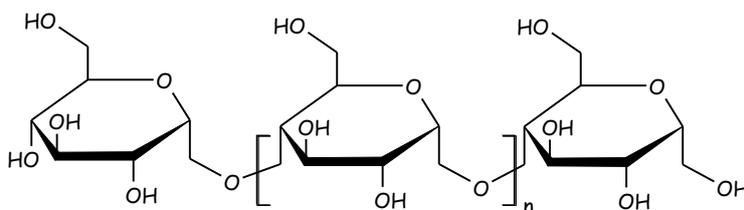


Figure 68 : Formule générale d'un polysaccharide

I.4.2. Fonctionnalisation chimique des polysaccharides

Sur la structure du polysaccharide, de nombreuses fonctions chimiques différentes apparaissent tels que les alcools primaires et secondaires, les éthers ou encore les aldéhydes. Par conséquent, elles ouvrent une large gamme de fonctionnalisation chimique (Figure 69).

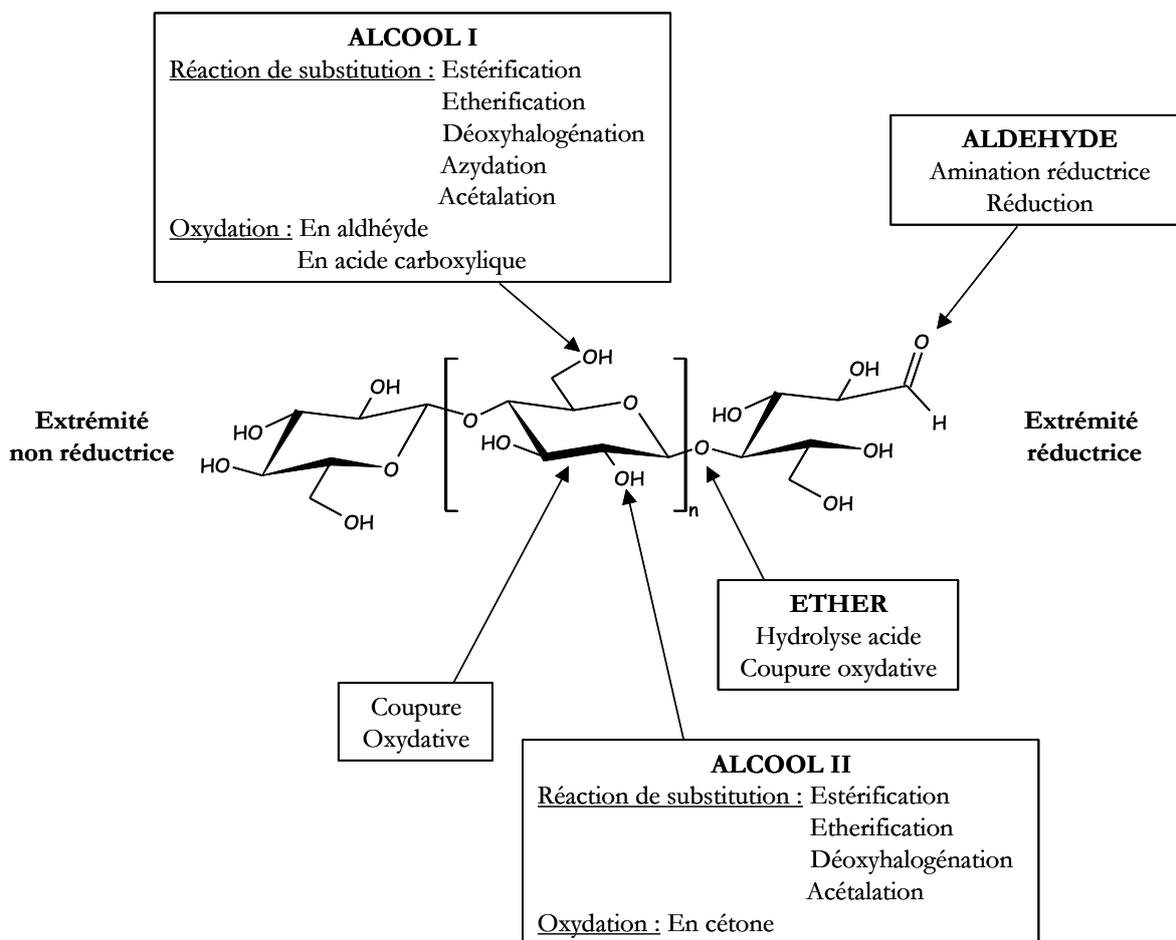


Figure 69 : Exemples de réactions possibles sur les polysaccharides

I.4.3. L'Hydroxyéthylcellulose

L'Hydroxyéthylcellulose (HEC) est le polysaccharide que nous allons utiliser tout au long de ce chapitre. Il s'agit d'un polysaccharide dérivé de la cellulose. Contrairement à la cellulose, l'HEC est soluble dans les solvants polaires. L'HEC est obtenu par l'action de l'oxyde d'éthylène sur de la cellulose en présence de soude²¹¹ (Figure 70).

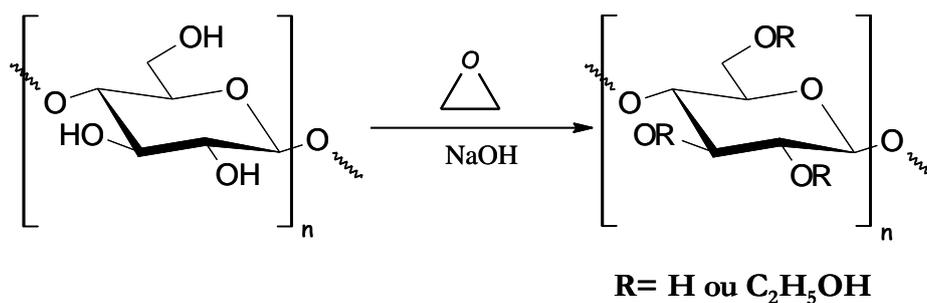


Figure 70 : Synthèse de l'Hydroxyéthylcellulose (HEC)

Ci-dessous, est représentée la formule simplifiée de l'hydroxyéthylcellulose (Figure 71).

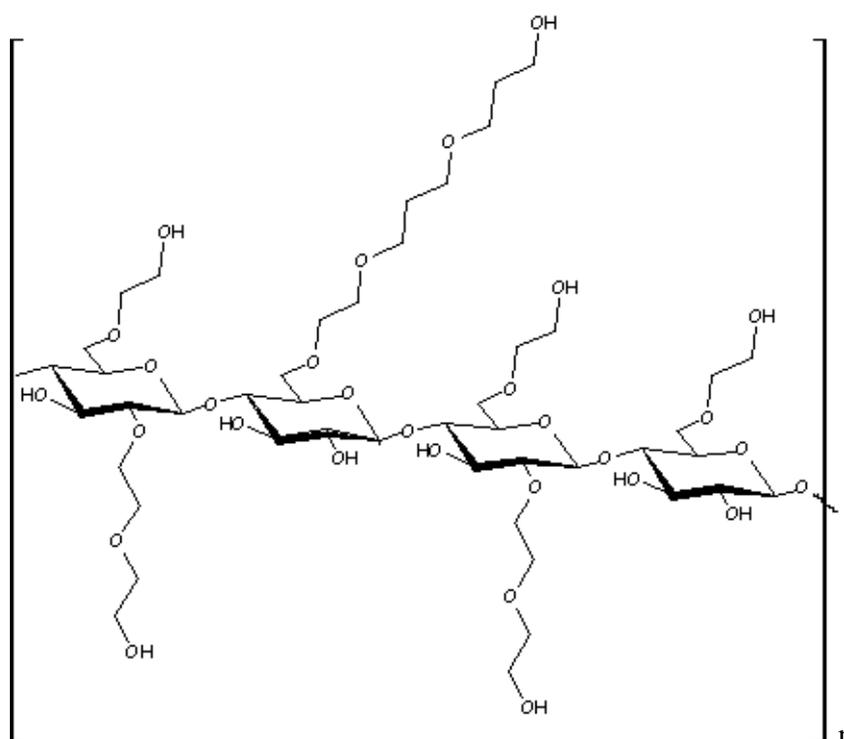


Figure 71 : Formule développée de l'hydroxyéthylcellulose (HEC)

Dans cette représentation, l'HEC (composée de 4 unités D-Glucose) est substituée par 10 groupements hydroxyéthyle. Leur présence permet alors de définir deux grandeurs caractéristiques telles que la substitution molaire (MS) et le degré de substitution (DS). La première valeur représente le rapport entre le nombre de substituants et le nombre d'unités glucidiques (dans ce cas, le MS est égal à 2,5). Le DS est quant à lui calculé par le rapport entre le nombre de fonctions hydroxyle substituées et le nombre d'unités glucidiques (dans ce cas, le DS est égal à 1,5).

I.4.4. Synthèse du tensioactif dérivé de l'HEC

Pour synthétiser le futur tensioactif que nous allons utiliser pour la catalyse micellaire, nous avons modifié chimiquement l'HEC (Figure 72).

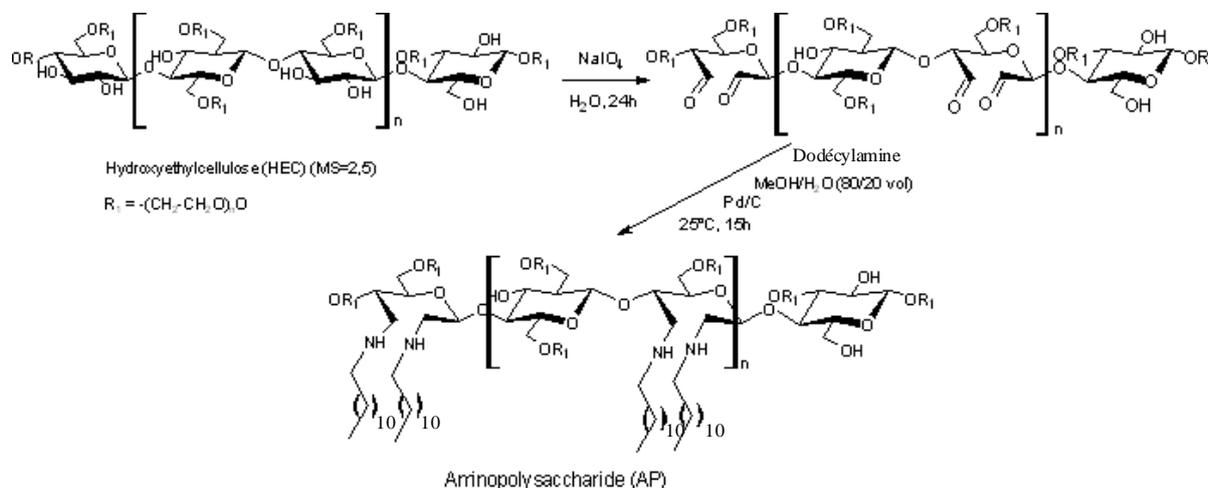


Figure 72 : Synthèse de l'aminopolysaccharide

Dans une première étape, l'HEC est oxydée par du periodate de sodium. Cet agent oxydant permet de couper la liaison carbone-carbone portant deux groupements OH adjacents. La création de fonctions aldéhyde permet de réaliser ensuite une réaction d'amination réductrice avec de la dodécylamine. Le produit ainsi formé appartient à la famille des aminopolysaccharides (noté AP par la suite). Sa structure laisse apparaître deux parties distinctes : la partie hydrophile, constituée d'unités glucidiques et la partie hydrophobe, représentée par les amines à longues chaînes. Notons également qu'à la jonction entre la partie hydrophile et hydrophobe sont présents des atomes d'azote qui pourront alors jouer le rôle de sites catalytiques basiques. Par conséquent, l'AP sera utilisé ici comme agent tensioactif mais également comme catalyseur basique. Comme montré dans la partie bibliographique, ces catalyseurs, présentant une dualité (basicité + amphiphilie) font partis de la famille des SCC.⁸¹

I.4.5. Détermination du DS en amines à longue chaîne

Pour déterminer d'une part la présence des deux parties constituant le tensioactif, et d'autre part, le degré de substitution (DS_{NH}) d'amines à longues chaînes sur le polysaccharide de départ, nous avons utilisé la technique de RMN¹H (Figure 73).

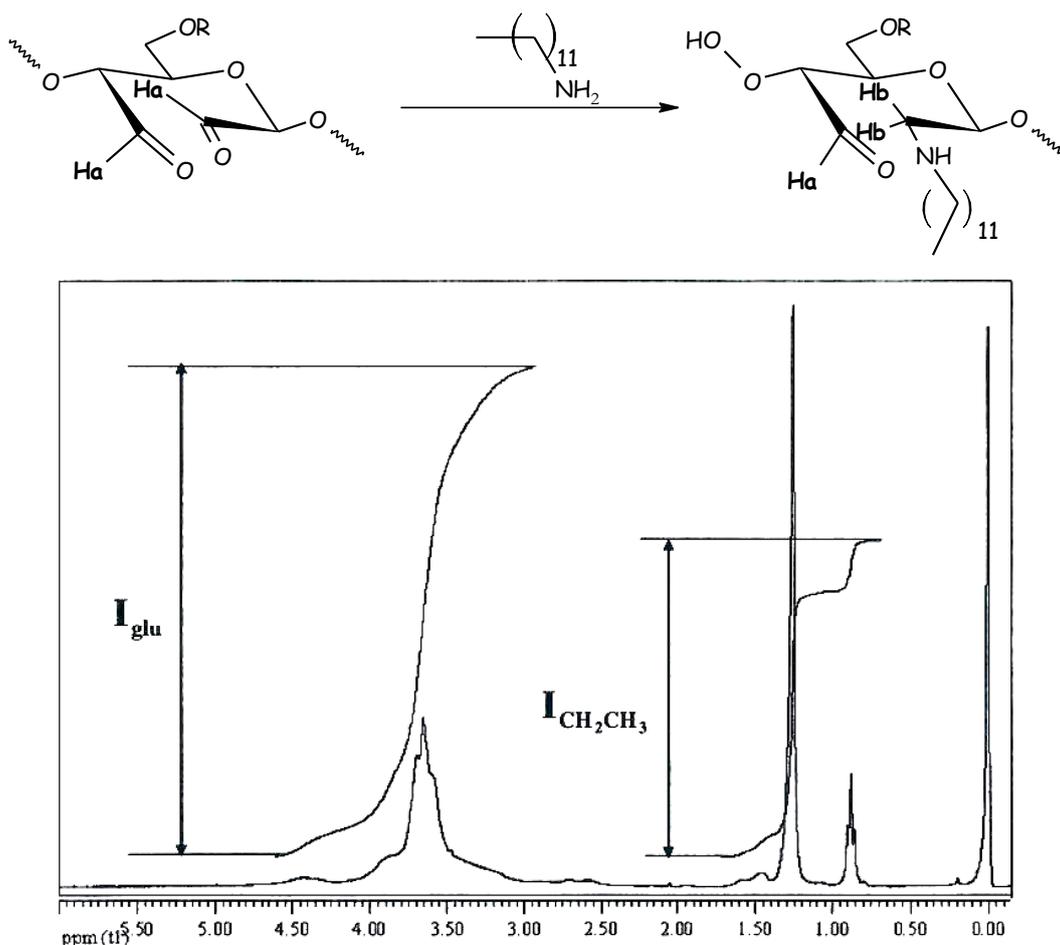


Figure 73 : Spectre RMN¹H de l'aminopolysaccharide (AP)

Le déplacement chimique (δ) des protons de la chaîne hydrocarbonée se situent entre 0,5 et 2 ppm tandis que ceux correspondant aux protons glucidiques se situent entre 3 et 5 ppm.

Le nombre de protons par unité glucidique oxydée est de $4 \times MS + 1 + 7$, soit 18 protons. Les protons des fonctions aldéhyde (H_a) ne sont pas pris en compte car leur déplacement chimique se situe vers 8 ppm.

Lorsqu'une amine à longue chaîne est greffée sur l'unité glucidique, 3 protons sont ajoutés à l'unité glucidique : les 2 protons H_b ainsi que le proton porté par l'atome d'azote.

Le nombre de protons portés par l'amine à longue chaîne est, dans le cas de la dodécylamine, égal à 25.

Dans le cas de l'analyse par RMN¹H, la formule suivante peut être appliquée, où $I_{CH_2+CH_3}$ et I_{gluc} représentent respectivement l'intégration des protons de l'amine à longue chaîne et ceux de l'unité glucidique (Equation 10).

$$DS_{NH} = \frac{16 \times I_{CH_2CH_3}}{25 \times I_{gluc} - 3 \times I_{CH_2CH_3}}$$

Équation 10 : Détermination du DS_{NH} de l'AP par l'analyse du spectre RMN¹H

La formule ci-dessus, nous permet alors de déterminer le DS de l'AP synthétisé. Ainsi, d'après le spectre RMN précédent, nous évaluons un DS_{NH} égal à 0,5 ce qui représente environ 1 chaîne dodécylamine pour 2 unités glucose.

Lors de la synthèse de l'AP, il est possible, en changeant le mode de préparation, de modifier la valeur du DS_{NH} . Cette méthode, décrite dans la partie expérimentale, nous a permis d'obtenir également un AP avec un DS_{NH} de 0,3, ce qui représente environ 1 chaîne dodécylamine pour 3 unités glucose. L'AP obtenu dans ce cas est moins hydrophobe que le précédent. En effet, L'AP ($DS_{NH} = 0,5$) est soluble dans le chloroforme tandis que l'AP ($DS_{NH} = 0,3$) ne l'est pas.

Pour chaque AP synthétisé ($DS_{NH} = 0,5$ et $DS_{NH} = 0,3$), nous avons déterminé la teneur exacte en amine. Pour cela, nous avons effectué un dosage acido-basique en présence de bleu de bromothymol (BBT). Cette méthode, décrite dans la partie expérimentale, nous a permis de déterminer des teneurs en amine de $1,6 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour l'AP ($DS_{NH} = 0,5$) et de $1,0 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour l'AP ($DS_{NH} = 0,3$).

I.5. Catalyse en milieu micellaire

I.5.1. Formation de cavités hydrophobes dans le glycérol

L'AP ($DS_{NH} = 0,5$) synthétisé précédemment est ensuite mélangé dans le glycérol en présence de 1,2-époxydodécane en tant que phase organique. Le mélange est réalisé dans des conditions proches de celles de la réaction : à 70°C et sous agitation magnétique. Nous observons alors une phase blanche que nous caractérisons ensuite par microscopie à contraste de phase (Figure 74).

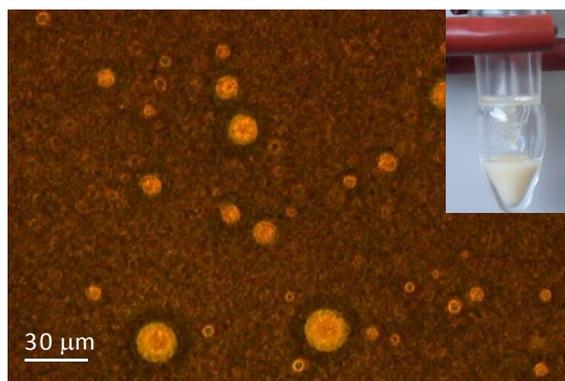


Figure 74 : Emulsion créée à partir d'AP et de 1,2-époxydodécane dans le glycérol

Le cliché obtenu montre des gouttelettes individuelles de 1,2-époxydodécane dispersées dans le glycérol ce qui montre que l'AP est capable de stabiliser l'interface. Il apparaît également sur le cliché, des gouttelettes de tailles différentes (de 5 à 30 μm).

Suite à l'inhomogénéité observée dans la taille des gouttelettes, nous pouvons formuler deux hypothèses. Tout d'abord, au cours de la synthèse de l'AP, une importante dépolymérisation du squelette polysaccharidique a lieu. Par conséquent, l'AP utilisé est en réalité un mélange d'oligomères ne présentant pas une taille uniforme. Ainsi, la distribution en taille des gouttelettes peut être le reflet de la distribution en masse de l'AP. Ensuite, l'émulsion a été réalisée par simple agitation magnétique. Contrairement aux émulsions générées par ultrasons, ce procédé entraîne une irrégularité des gouttelettes formées.

I.5.2. Utilisation des cavités hydrophobes en catalyse

Malgré des tailles de gouttelettes différentes, l'AP est capable de stabiliser des émulsions dans le glycérol. Nous pouvons donc envisager d'utiliser ces gouttelettes comme une sorte de micro réacteur hydrophobe à l'intérieur duquel la réaction peut s'effectuer.

Nous réalisons alors la réaction d'ouverture du 1,2-époxydodécane par l'acide laurique en présence d'AP (20% molaire par rapport aux réactifs) dans le glycérol, à 110°C. Dans ces nouvelles conditions expérimentales, nous décidons d'utiliser l'AP seul en tant qu'agent tensioactif et catalyseur. L'avancement de la réaction a été suivi à l'aide de la CPG (Tableau 14).

Entrée	Catalyseur	Temps (h)	Conversion	Rendement	Rendement
			Epoxydodécane (%)	Ester (%)	Ether (%)
1	Chitosane	18	98	54	15
2	AP (DS=0,5)	3	98	95	Traces
3	AP (DS=0,3)	4	98	95	Traces

Tableau 14 : Effet des aminopolysaccharides sur la réaction d'ouverture d'époxyde

Lorsque nous utilisons l'AP ($DS_{NH} = 0,5$, entrée 2), nous observons que 98% d'époxydodécane s'est converti en ester après seulement trois heures (contre 18 heures pour le chitosane, entrée 1). Le rendement en ester s'élève alors à 95%. Les résultats indiquent également que l'éther de glycérol indésirable ne se forme seulement qu'à l'état de traces. L'augmentation de la sélectivité et donc du rendement en ester permet de montrer, comme dans l'eau, l'importance des poches hydrophobes créées par l'AP. En effet, le glycérol ne pénètre pas à l'intérieur de ces cavités ce qui l'empêche de réagir avec l'époxydodécane. De plus, la conversion quasi-totale du réactif, atteinte au bout de seulement trois heures, permet de mettre en avant la meilleure activité catalytique de l'AP.

Par comparaison, nous avons également utilisé l'AP ($DS_{NH} = 0,3$, entrée 3). Dans ce cas, les mêmes résultats ont été obtenus mais au bout de quatre heures. L'éther de glycérol obtenu également à l'état de traces permet d'affirmer que la réaction est sélective, ce qui montre que des poches hydrophobes sont présentes dans ce cas. Cependant, comparativement à l'AP ($DS_{NH} = 0,5$), l'activité catalytique est moins élevée, ce qui provient probablement des propriétés tensioactives plus faibles de l'AP ($DS_{NH} = 0,3$).

I.5.3. Recyclage des AP

La possibilité de recycler le catalyseur est un paramètre important. Dans le cas de l'eau, en catalyse micellaire, les produits issus de la réaction se retrouvent souvent emprisonnés dans les cavités hydrophobes et leur extraction nécessite souvent l'emploi d'un solvant organique volatil. Par exemple, lorsque cette réaction est réalisée en milieu aqueux, l'émulsion est très stable (Figure 75A), ce qui rend difficile la séparation des produits, même après centrifugation (Figure 75B). Au contraire, dans le glycérol (Figure 75C), la centrifugation permet d'obtenir

deux phases distinctes (Figure 75D), la phase supérieure étant constituée des produits de la réaction.

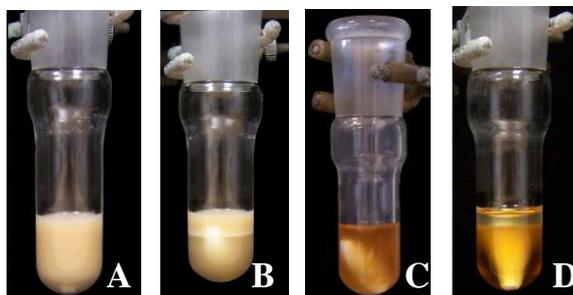


Figure 75 : Emulsion en présence d'AP ; A : dans l'eau ; B : dans l'eau après centrifugation ; C : dans le glycérol ; D : dans le glycérol après centrifugation

L'avantage du glycérol dans le cas présent est que les produits de la réaction peuvent être facilement prélevés par simple décantation. Après extraction, nous avons donc réalisé des tests de recyclage. Pour cela, de l'acide laurique et du 1,2-époxydodécane sont rechargés directement dans la phase glycérol contenant l'AP.

Nous avons utilisé cette méthode pour les deux AP ($DS_{NH} = 0,5$ et $DS_{NH} = 0,3$) et nous avons ensuite mesuré l'activité catalytique pour chaque réaction (Figure 76).

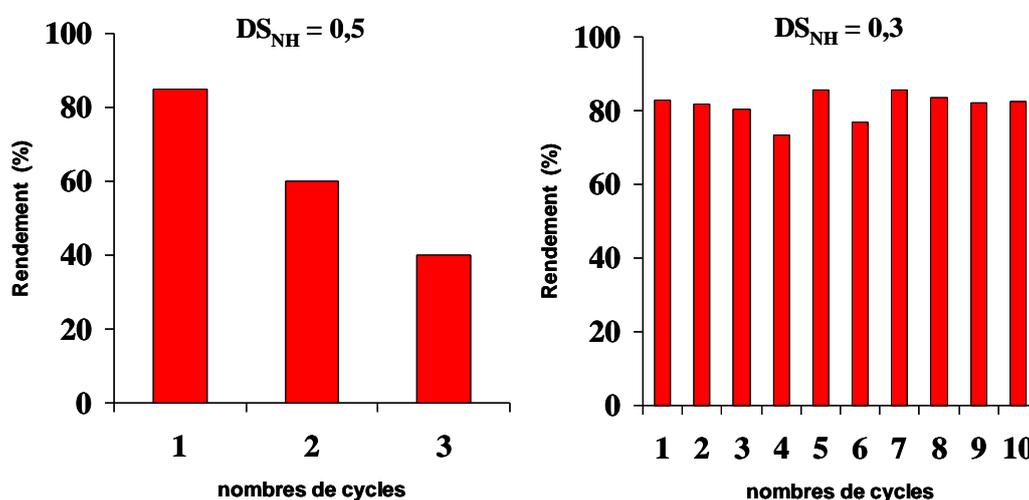


Figure 76 : Recyclage des AP dans la réaction d'ouverture du 1,2-époxydodécane

Lors de l'utilisation de l'AP ($DS_{NH} = 0,5$), nous observons une importante diminution de l'activité catalytique. En effet, au troisième cycle le rendement en ester a chuté de 95 à 40%. Ce catalyseur étant très hydrophobe, la chute d'activité observée est liée à la solubilisation partielle de l'AP dans la phase organique.

Lors de l'utilisation de l'AP ($DS_{NH} = 0,3$), moins hydrophobe, l'activité catalytique reste constante après 10 cycles. En effet, cet AP, plus hydrophile que l'AP ($DS_{NH} = 0,5$) reste plus soluble dans la phase glycérol permettant ainsi son recyclage.

I.6. Conclusion

Au cours de la réaction d'ouverture du 1,2-époxydodécane par l'acide laurique dans le glycérol, nous avons pu montrer l'importance de la catalyse micellaire. Pour réaliser cette catalyse, nous avons synthétisé des AP qui ont permis d'obtenir des transformations hautement sélectives dans le glycérol. La création des poches hydrophobes dans le glycérol a permis de contourner à la fois la faible solubilité des substrats organiques et la réactivité du glycérol.

Contrairement à un procédé en phase aqueuse, les produits formés se séparent ici aisément de la phase glycérol par simple décantation. Celle-ci permet d'une part, une extraction aisée des produits sans l'assistance d'un solvant organique et, d'autre part, de recycler le catalyseur au moins dix fois sans perte notable d'activité.

II. REACTION MODELE : LE COUPLAGE DE HECK

Dans la continuité de notre travail nous souhaitons ici montrer que le glycérol offre d'autres avantages par rapport à l'eau. En effet, le glycérol possède une température d'ébullition élevée (290°C), une très faible pression de vapeur saturante ($<1\text{ mmHg}$) et une faible solubilité dans le CO_2 supercritique. Ces atouts majeurs permettent donc d'envisager d'une part, la réalisation de procédés catalytiques à des températures supérieures à 100°C et d'autre part, de trouver une alternative propre pour l'extraction de composés.

Dans cette optique, nous avons étudié le couplage de Heck dans le glycérol en tant que réaction modèle. Cette réaction est couramment utilisée en chimie organique puisqu'elle permet l'obtention d'un large éventail de produits.

II.1. Présentation de la réaction

Le couplage de Heck a été introduit successivement par Mizoroki en 1971²¹² puis par Richard F Heck en 1972.²¹³ Cette réaction est très connue et est sûrement la plus répandue des couplages palladocatalysés dans la littérature. Elle consiste en une réaction de couplage entre

un composé halogéné et un alcène en présence d'une base et d'un catalyseur à base de palladium (Figure 77). Plusieurs réactions dérivent d'ailleurs de ce modèle comme par exemple les réactions de Sonogashira et Suzuki.

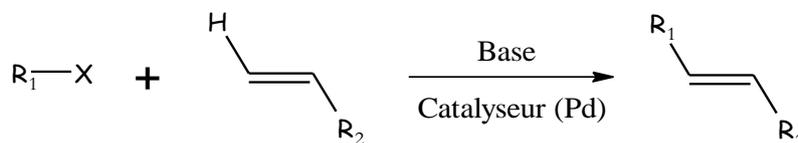


Figure 77 : Réaction générale du couplage de Heck (X représente un groupement halogène)

II.2. Cycle catalytique

Bien souvent, lors de réactions metallocatalysées, le métal subit une série de transformations chimiques rassemblées dans un cycle catalytique (Figure 78).

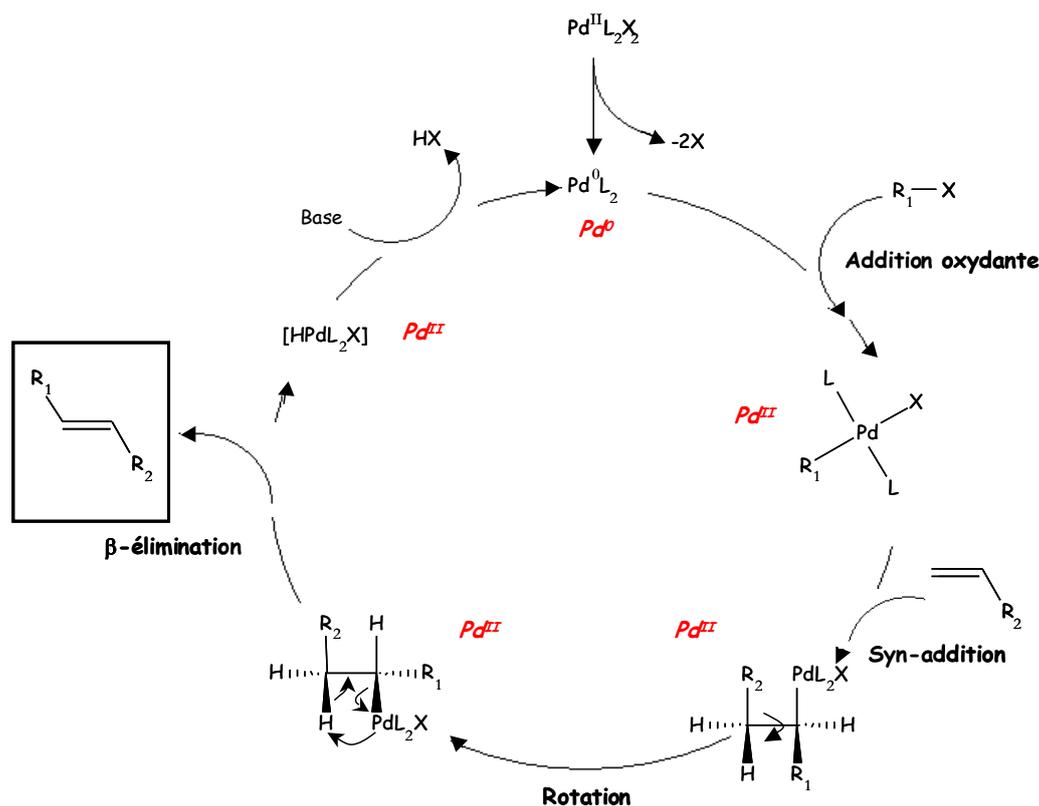


Figure 78 : Cycle catalytique effectué par le palladium dans la réaction de Heck

La première étape du cycle catalytique consiste en une activation du catalyseur. Pour cela, le palladium, initialement au degré d'oxydation +II, se réduit en palladium 0. Ce catalyseur est

très réactif et très sensible à l'air.²¹⁴⁻²²⁵ Pour cette raison, le couplage de Heck se déroule généralement sous atmosphère inerte.

Ensuite, le palladium subit une addition oxydante avec le dérivé halogéné. L'alcène se coordine ensuite sur le Pd^{II} et s'insère dans la liaison Pd-Ar. On parle alors de *syn*-addition car les deux réactifs viennent s'ajouter du même côté sur le métal.

La dernière étape correspond à la libération du produit suite à une β -élimination. A quelques exceptions près, l'isomère E est formé majoritairement. Le catalyseur recouvre quant à lui son degré d'oxydation de départ grâce à l'action d'une base.

II.3. Le catalyseur au palladium (Pd/AP)

II.3.1. Synthèse du catalyseur

Afin de réaliser le couplage de Heck dans le glycérol, nous avons décidé de reprendre le concept de la catalyse micellaire. Nous avons donc choisi de profiter des propriétés amphiphiles de l'AP et de l'utiliser comme ligand pour stabiliser du palladium. En effet, la présence d'atomes d'azotes sur l'AP doit permettre la coordination du métal (Figure 79).²²⁶⁻²²⁸

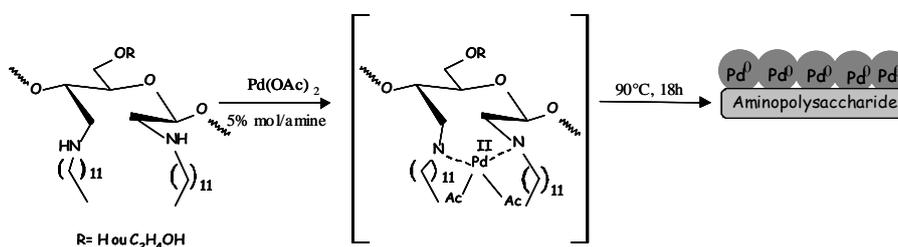


Figure 79 : Addition du palladium sur l'aminopolysaccharide

Pour réaliser la coordination du palladium sur l'AP, nous avons dissous l'AP et le Pd(OAc)₂ dans du méthanol. Après 4 heures d'agitation à température ambiante, le méthanol est évaporé sous pression réduite. Le résidu obtenu est ensuite placé sous vide dans une étuve à 70°C durant 15 heures. Nous récupérons alors un solide noir correspondant au palladium dispersé sur un support aminopolysaccharide (que nous noterons par la suite Pd/AP).

Afin de connaître la teneur en palladium du composé, nous avons réalisé une analyse ICP (Inductively Coupled Plasma). Celle-ci a révélé une teneur massique en palladium de 1,5%.

II.3.2. Caractérisation des nanoparticules de palladium

Nous avons ensuite caractérisé le solide Pd/AP par microscopie électronique à transmission (MET, Figure 80).

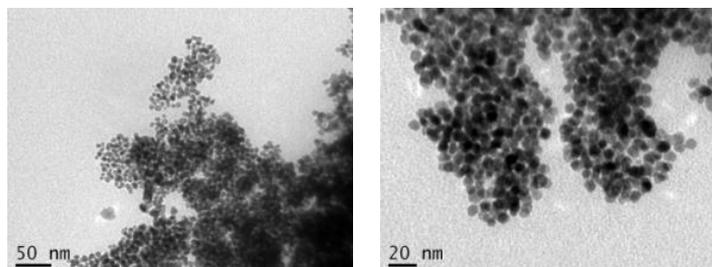


Figure 80 : Cliché de microscopie électronique à transmission des nanoparticules de palladium dispersées sur le support aminopolysaccharide (Pd/AP).

Les clichés mettent en évidence que le support amphiphile AP est capable de stabiliser des nanoparticules de palladium. De cette observation, nous avons pu déterminer leur taille et ainsi tracer un histogramme de répartition (Figure 81).

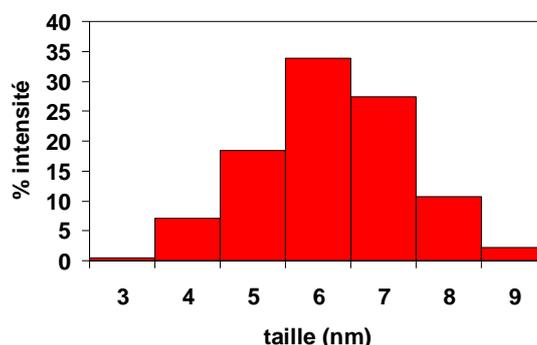


Figure 81 : Répartition en taille des nanoparticules de palladium dispersées sur l'AP (Estimation sur 505 nanoparticules)

Les nanoparticules de palladium présentent des tailles comprises entre 3 et 9 nm avec un diamètre moyen de 6 nm.

II.4. β - β diarylation des acrylates dans le glycérol

II.4.1. Problématiques et solutions apportées

Pour d'une part tester l'activité du catalyseur Pd/AP et d'autre part montrer l'effet de la température, nous avons réalisé la β - β diarylation d'acrylate dans le glycérol à 120°C. Pour cela, nous avons réalisé la réaction entre l'acrylate de cyclohexyle et l'iodobenzène (rapport

moléculaire 1/2) comme réactifs de départ. Nous avons utilisé 0,9% mol en Pd dispersés sur l'AP ainsi que la triéthylamine comme base.

La β - β diarylation des acrylates est généralement réalisée à des températures supérieures à 100°C. Pour atteindre ces températures, des solvants avec de fortes températures d'ébullition sont utilisés, tels que le DMF ou encore le DMSO.^{225, 229} De plus, pour réaliser cette réaction, la littérature décrit l'utilisation de catalyseurs au palladium avec des ligands de type phosphines^{214-220, 224, 225, 229} ou encore carbènes.²²¹⁻²²³ Cependant, même si ces catalyseurs se sont avérés performants, ils présentent l'inconvénient d'être onéreux et instables sous air.

Récemment, l'équipe de *Botella*, a effectué cette réaction dans l'eau à 120°C.^{230, 231} Dans ces conditions, l'utilisation d'un autoclave est nécessaire, ce qui nécessite des précautions particulières. De plus, en présence d'eau et en milieu basique, l'acrylate est partiellement hydrolysé ce qui rend complexe la purification de l'oléfine obtenue.

Lorsque la réaction est réalisée dans le glycérol à 120°C, sous air, et en présence de 2 équivalents d'iodobenzène, la conversion totale des réactifs est atteinte après 30 heures. Un suivi par CPG, nous a permis de déterminer la présence d'un produit majoritaire que nous avons par la suite isolé du milieu réactionnel. L'analyse de ce produit par RMN du proton a révélé qu'à cette température, nous avons réalisé, conformément à la littérature, une β - β diarylation de l'acrylate de cyclohexyle. Dans ces conditions, le produit a été isolé avec 67% de rendement (composé **1a**, Figure 82).

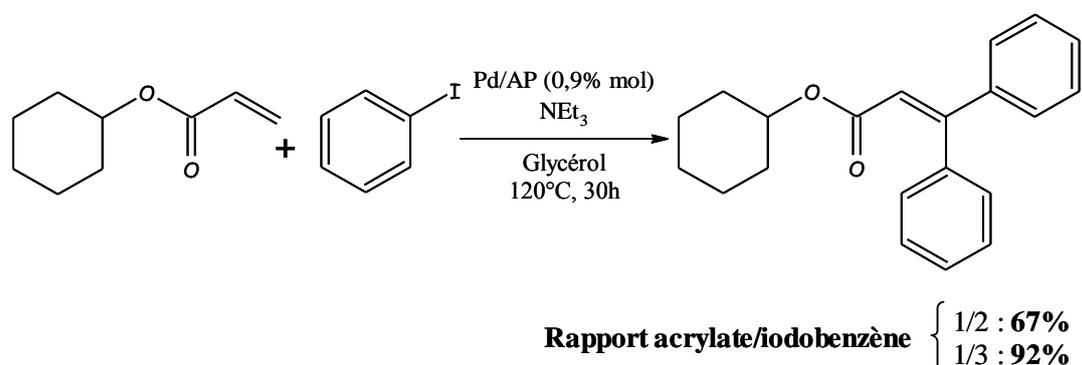


Figure 82 : β - β diarylation dans le glycérol en présence de Pd/AP

Dans le glycérol, l'hydrolyse de l'ester n'est pas observée. Une réaction de transestérification avec le glycérol est toutefois probable mais les analyses ont écarté cette hypothèse puisque

aucun produit issu de cette réaction n'est obtenu. En effet, la réaction de transestérification d'un ester par le glycérol nécessite la présence d'une base forte et aucune réaction n'a lieu en présence de triéthylamine.

Grâce à une analyse par CPG, nous avons toutefois déterminé la présence d'un composé minoritaire (<10%). Par une analyse RMN, nous avons montré que la réaction formait en parallèle du biphényle. Ce composé, issu d'un couplage entre deux molécules d'iodobenzène, connu sous le nom de couplage de Ullmann, peut se former en présence de palladium.^{232, 233} Cette réaction parasite peut alors expliquer le faible rendement obtenu pour le produit **1a**.

Sachant que la formation parasite de biphényle limite le rendement en produit **1a**, nous avons par la suite effectué à nouveau la réaction de β - β diarylation en présence de 3 équivalents en iodobenzène. Comme attendu, le rendement en **1a** est augmenté de 67 à 92%.

II.4.2. Stabilité du glycérol

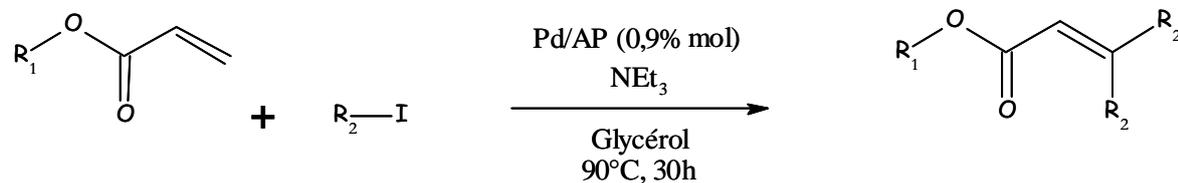
Par la suite, nous avons vérifié la stabilité du glycérol dans nos conditions opératoires. En effet, à 120°C et en présence d'espèces palladiées, une éventuelle dégradation du glycérol est possible et notamment une oxydation.

Avant de poursuivre cette étude, il est donc nécessaire d'étudier la stabilité du glycérol dans nos conditions. Pour cela, nous avons mis en présence le glycérol, la triéthylamine, le Pd/AP et le mélange a été porté à 120°C pendant 30 heures. Nous avons analysé le mélange par RMN¹H en début et en fin de réaction. L'analyse révèle dans les deux cas, la présence des pics correspondant au glycérol et à la triéthylamine. Aucun produit de dégradation n'est observé ce qui nous permet de conclure que le glycérol ne subit aucune transformation et est stable dans nos conditions. Ce résultat est en accord avec la littérature. En effet, pour observer une oxydation du glycérol, le milieu requiert l'assistance de promoteurs à base d'or ou de bismuth. En présence de palladium, l'oxydation est obtenue avec quatre équivalents de base forte (de type NaOH) ainsi qu'en présence d'une pression en oxygène de 3 atm.²³⁴

II.4.3. Généralisation du procédé

Ayant démontré la stabilité du glycérol dans nos conditions, nous avons décidé d'étendre la réaction de β - β diarylation en utilisant d'autres réactifs. Pour cela, nous avons fait varier l'acrylate (avec les groupements cyclohexyle ou butyle) et les dérivés iodés par la présence de

groupements donneurs (OMe, -NH₂, Ph) ou accepteurs (-NO₂) sur l'aromatique. Les produits obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant (**1b-1f**, Tableau 15).



R ₁	R ₂ -I	Rendement (%)	Notation
Butyl		95	1b
Cyclohexyl		96	1c
Butyl		70	1d
Cyclohexyl		85	1e
Cyclohexyl		86	1f
Butyl		80	1g
Cyclohexyl		93	1h

Tableau 15 : Double couplage de Heck en présence de différents réactifs
(R₂I/R₁ = 3 ; NEt₃/R₁ = 6 ; Pd/R₁ = 0,09 ; T = 120°C)

Les résultats permettent de montrer que la β-β diarylation de l'acrylate est possible quel que soit les réactifs utilisés. De plus, ces derniers ont tous été obtenus avec des rendements variant de 70 à 96%.

II.5. Contrôle de la sélectivité du couplage de Heck

II.5.1. Variation de la température

La mono arylation des oléfines s'effectue généralement à des températures inférieures à 100°C. En partant de ce constat, nous avons tenté de contrôler la sélectivité de la réaction par un abaissement de température.

Nous avons donc effectué la réaction, entre l'acrylate de cyclohexyle et l'iodobenzène (rapport molaire 1/1), dans le glycérol, en présence de Pd/AP et de NEt₃. Nous avons suivi la réaction par CPG et après 24 heures nous avons obtenu le chromatogramme suivant. (Figure 83).

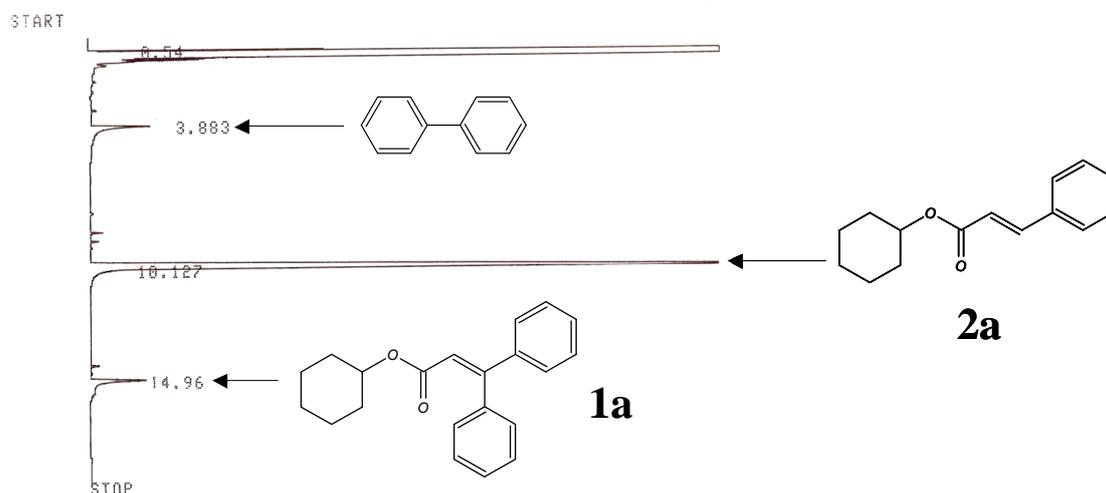


Figure 83 : Chromatogramme obtenu en fin de réaction dans le glycérol

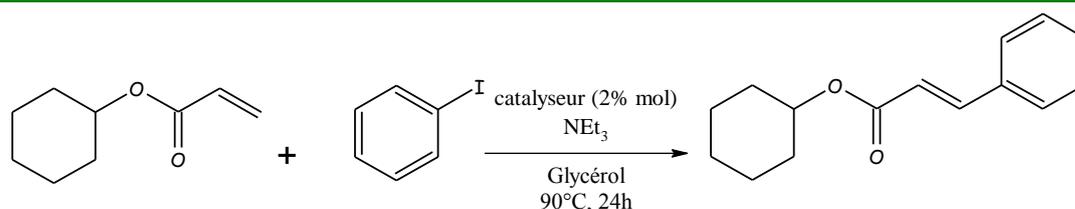
L'analyse révèle trois pics correspondant à trois produits. Une chromatographie sur colonne a permis de les séparer et une analyse par RMN¹H a permis de les identifier.

Le premier pic (à 3,88 min) correspond au composé biphenyle résultant du couplage d'Ullman. Le deuxième pic (à 10,12 min), largement majoritaire, correspond au composé issu de la mono-addition de l'iodobenzène sur l'acrylate (**2a**). Enfin, le dernier pic (à 14,96 min) correspond au composé issu de la β-β diarylation (**1a**). Nous pouvons donc en conclure que l'abaissement de la température permet de contrôler la sélectivité de la réaction.

Le composé **2a** a ensuite été isolé et obtenu avec un rendement de 91%. De plus, l'étude de ce composé par RMN¹H a permis de déterminer que la double liaison du composé adoptait une conformation E.

II.5.2. Utilisation de catalyseurs non amphiphiles

De manière à montrer l'apport du ligand AP dans la β - β diarylation des acrylates, nous avons réalisé le couplage, dans les mêmes conditions, en substituant le Pd/AP par des catalyseurs au palladium non amphiphiles. Pour cela, nous avons décidé d'utiliser un catalyseur homogène (acétate de palladium (II), Pd(OAc)₂) et un hétérogène (palladium dispersé sur un support HEC). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant (Tableau 16).



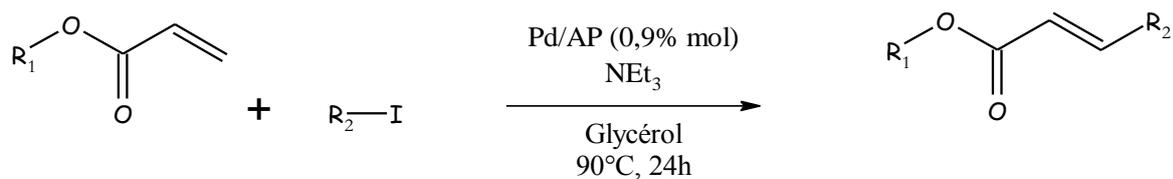
Catalyseur	Rendement (%)
Pd(OAc) ₂	24
Pd/HEC	19
Pd/AP	91

Tableau 16 : Utilisation de catalyseurs classiques au palladium dans la réaction de Heck (R₂I/R₁ = 1 ; NEt₃/R₁ = 3 ; Pd/R₁ = 0,09 ; T = 90°C)

Comparativement au catalyseur Pd/AP, les résultats obtenus indiquent que, dans les mêmes conditions expérimentales, les rendements en **2a** obtenus sont faibles (<25%). Cela montre alors que dans le cas du couplage de Heck, les propriétés amphiphiles de l'AP peuvent être utilisées pour favoriser la dissolution des réactifs dans le glycérol et permettre ainsi d'obtenir des vitesses de réaction plus élevées. Notons toutefois que la différence de taille entre les particules de palladium peut également influencer l'activité du catalyseur.

II.5.3. Généralisation du procédé

Connaissant maintenant les conditions expérimentales permettant de réaliser la mono arylation dans le glycérol, nous avons ensuite généralisé le procédé à partir d'autres réactifs. Pour cela, nous avons fait varier l'acrylate (avec les groupements cyclohexyles ou butyles) ou les dérivés iodés par la présence de groupements donneurs (OMe, -NH₂, -Ph) ou accepteurs (-NO₂) sur l'aromatique. Les produits obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant (**2b-2f**, Tableau 17).



R₁	R₂-I	Rendement (%)	Notation
Butyl		76	2b
Cyclohexyl		94	2c
Butyl		70	2d
Cyclohexyl		95	2e
Butyl		86	2f
Cyclohexyl		69	2g
Cyclohexyl		75	2h
Butyl		65	2i

**Tableau 17 : Réaction de Heck en présence de différents réactifs
(R₂/R₁ = 1 ; NEt₃/R₁ = 3 ; Pd/R₁ = 0,09 ; T = 90°C)**

Les résultats montrent que la mono-arylation est possible quels que soient les réactifs utilisés. De plus, ces derniers ont tous été isolés du milieu réactionnel et obtenus avec des rendements variant de 65 à 95%.

II.6. Synthèse de composés dissymétriques

Sachant que la mono et la β - β diarylation peuvent être contrôlées dans le glycérol par un ajustement de la température, nous avons décidé de mettre en œuvre la synthèse de composés dissymétriques.

La synthèse de tels composés représente un intérêt majeur notamment dans la chimie pharmaceutique.²³⁵ A titre d'exemple, Svennebring *et al* se sont intéressés à la β - β diarylation d'éthers vinyliques dérivés du diaryl-méthylène.²²⁹ Ces composés entrent dans la composition de principes actifs dont quelques exemples de structures sont donnés ci-dessous (Figure 84).

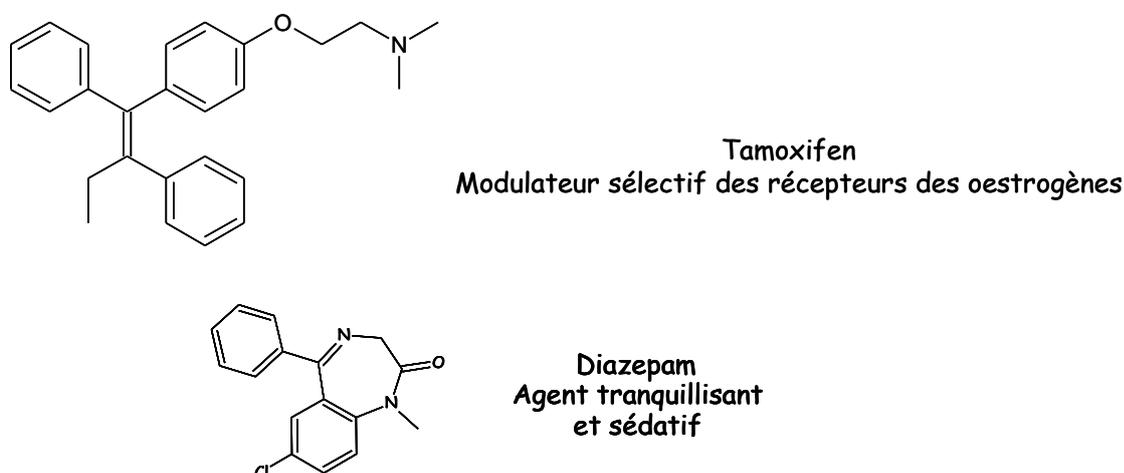


Figure 84 : Exemples de composés pharmaceutiques utilisant le couplage dissymétrique

En règle générale, cette synthèse présente l'inconvénient d'être multi-étapes. En effet, dans un premier temps la mono-addition est réalisée puis le produit est isolé et purifié. La deuxième étape consiste ensuite à utiliser le produit formé en tant que réactif avec un deuxième composé halogéné différent.

Ce que nous proposons de faire ici est de réaliser la synthèse d'un composé dissymétrique dans le glycérol en gardant le composé intermédiaire dans le milieu. Le concept général de cette synthèse est décrit ci-dessous (Figure 85).

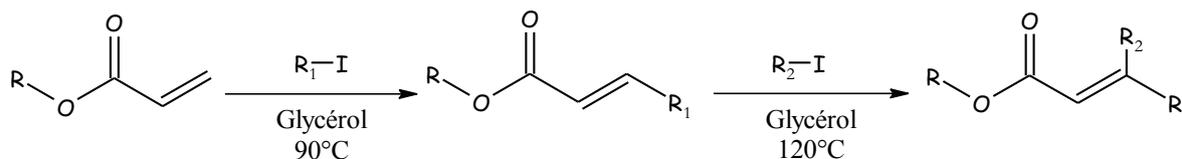
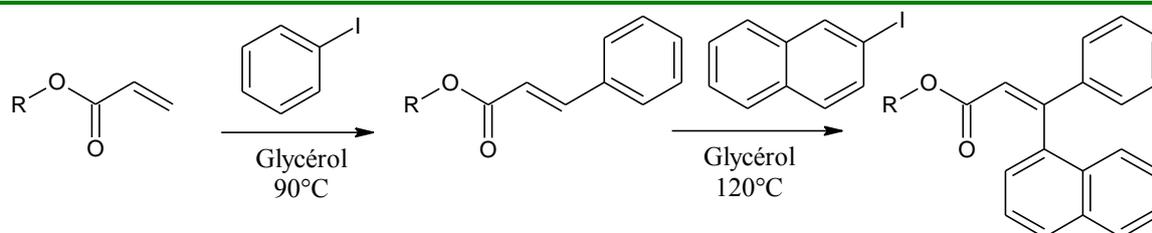


Figure 85 : Synthèse générale d'un composé dissymétrique dans le glycérol

Dans cette synthèse, nous avons choisi dans un premier temps de faire réagir un acrylate (butyle ou cyclohexyle) avec l'iodobenzène à 90°C. Après 24 heures de réaction, nous avons rajouté directement dans le milieu réactionnel, deux équivalents d'iodonaphtalène, trois équivalents de triéthylamine et porté le mélange à 120°C. Les résultats obtenus sont décrits dans le tableau suivant (Tableau 18).



R	Rendements (%)	Rapport Z/E	Notation
Cyclohexyle	76	50/50	3a
Butyle	60	50/50	3b

Tableau 18 : couplage dissymétrique de Heck en présence de différents réactifs

Les deux synthèses nous ont permis d'obtenir les produits désirés avec des rendements variant entre 60 et 76%. Nous avons pu également, après extraction et purification, les analyser par RMN. Nous avons pu déterminer un rapport Z/E de 50/50.

Le fait de contrôler la sélectivité du couplage par la température d'une part, et l'obtention des produits dissymétriques d'autre part, ouvre une nouvelle voie dans la synthèse d'oléfines polysubstituées de plus haute valeur ajoutée.

II.7. Recyclage du catalyseur

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés de plus près au recyclage du catalyseur Pd/AP dans la réaction de β - β diarylation. Les réactifs employés sont l'acrylate de cyclohexyle et l'iodobenzène.

Contrairement à la partie précédente, les réactifs ne décantent pas en fin de réaction et l'ajout d'un solvant organique volatil est ici nécessaire pour les éliminer du glycérol. Cependant, certains d'entre eux, tels que le chloroforme ou le toluène, ne permettent pas une extraction sélective des produits. En effet, l'utilisation de ces solvants conduit également à l'extraction du catalyseur. De manière intéressante nous avons montré que l'ajout d'heptane permettait d'extraire sélectivement le produit de la réaction. Le milieu réactionnel (glycérol + Pd/AP) est alors réutilisé dans un second cycle.

Pour notre étude, nous avons réalisé 9 cycles catalytiques. Nous avons extrait le produit formé (**1a**) du milieu réactionnel et grâce à une purification par chromatographie sur colonne, nous avons pu déterminer le rendement pour chaque cycle considéré. Le graphique suivant présente les rendements obtenus en fonction du cycle envisagé (Figure 86).

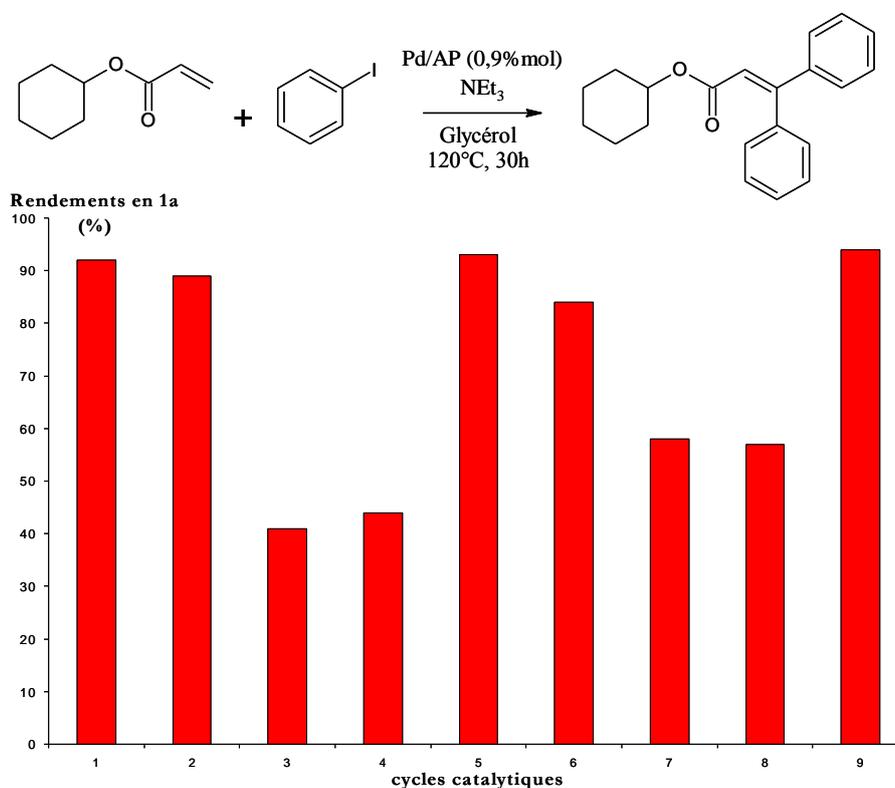


Figure 86 : Recyclage du Pd/AP sur la formation du produit **1a**

Comme le montre la figure 86, le rendement en produit **1a** décroît brutalement après le deuxième cycle. Cette baisse peut soit correspondre à une désactivation du catalyseur, soit à la présence d'un large excès de sels d'ammoniums dans le glycérol formés durant le cycle catalytique. En effet, durant l'étape de régénération du palladium (II), la triéthylamine utilisée se transforme alors en sel d'ammonium (Figure 87). Ces derniers, en se solubilisant peuvent saturer la phase glycérol et ainsi limiter la dissolution des réactifs.

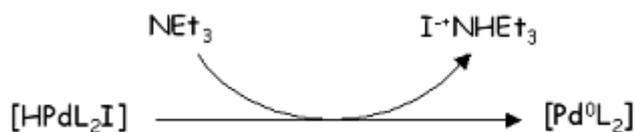


Figure 87 : Etape de formation de sel d'ammoniums dans le couplage de Heck

Pour valider la dernière hypothèse, nous avons décidé d'extraire le catalyseur Pd/AP du glycérol après le quatrième cycle avec du chloroforme comme solvant d'extraction. Le catalyseur est ainsi réutilisé dans un cinquième cycle en présence de réactifs et de glycérol « frais ». Après ce traitement, nous recouvrons à nouveau un rendement à 93%.

A partir du septième cycle, nous observons la même baisse significative. Nous réalisons à nouveau une dernière extraction du catalyseur et lors du neuvième et dernier cycle effectué, un rendement de 94% est de nouveau obtenu.

L'ensemble de ces résultats permet alors de conclure que le catalyseur Pd/AP est stable dans nos conditions expérimentales après neuf cycles et que les différentes baisses de rendements observées ne sont seulement dues qu'à la formation de sels et non à une désactivation du catalyseur.

III. EXTRACTION DES PRODUITS AU CO₂ SUPERCRITIQUE

Nous avons montré qu'une réaction de β-β diarylation peut avoir lieu dans le glycérol en présence de Pd/AP. En raison de l'amphiphilie de ce catalyseur, les produits formés en fin de réaction sont fortement retenus dans le milieu. Par conséquent, l'utilisation d'un solvant organique est alors nécessaire pour extraire les produits formés. Cependant, cette approche

nécessite la présence d'un solvant organique volatil tel que l'heptane limitant l'impact environnemental de notre procédé.

Pour remédier à cela, la recherche de concepts innovants pour substituer les solvants organiques volatils représente à l'heure actuelle un enjeu considérable. Ce défi est d'autant plus important que depuis juin 2007, une nouvelle réglementation (REACH) vise à réglementer voire à interdire l'utilisation de substances dangereuses.

Dans le paysage bibliographique, de nombreux auteurs décrivent alors l'utilisation du CO₂ en phase supercritique (CO₂SC) comme solvant d'extraction. Comparé à une extraction traditionnelle, ce solvant offre une alternative plus « verte ». Cependant cette méthode présente quelques limites. En effet, lorsque l'eau est utilisé comme solvant de catalyse, l'extraction au CO₂SC est limitée par la forte solubilité de l'eau d'une part et la formation d'acide carbonique d'autre part.²³⁶⁻²³⁹ D'autres milieux ont été étudiés tels que le polyéthylène glycol (PEG)²⁴⁰⁻²⁴⁴ ou les liquides ioniques.²⁴⁻²⁷ Les résultats ont montré que le CO₂SC pouvait être utilisé comme solvant d'extraction car ces milieux possèdent une faible volatilité ainsi qu'une faible solubilité avec ce solvant.

De précédentes études ont montré que le glycérol présentait également une faible solubilité²⁴⁵ ainsi qu'une inertie avec le CO₂SC.^{246, 247} Sur la base de ces observations, nous souhaitons donc utiliser le CO₂SC pour l'extraction de nos produits du glycérol de façon, à développer un procédé plus « propre » alliant d'une part une catalyse dans un solvant renouvelable et peu onéreux et, d'autre part, une extraction propre des produits de la réaction avec le CO₂SC (Figure 88).

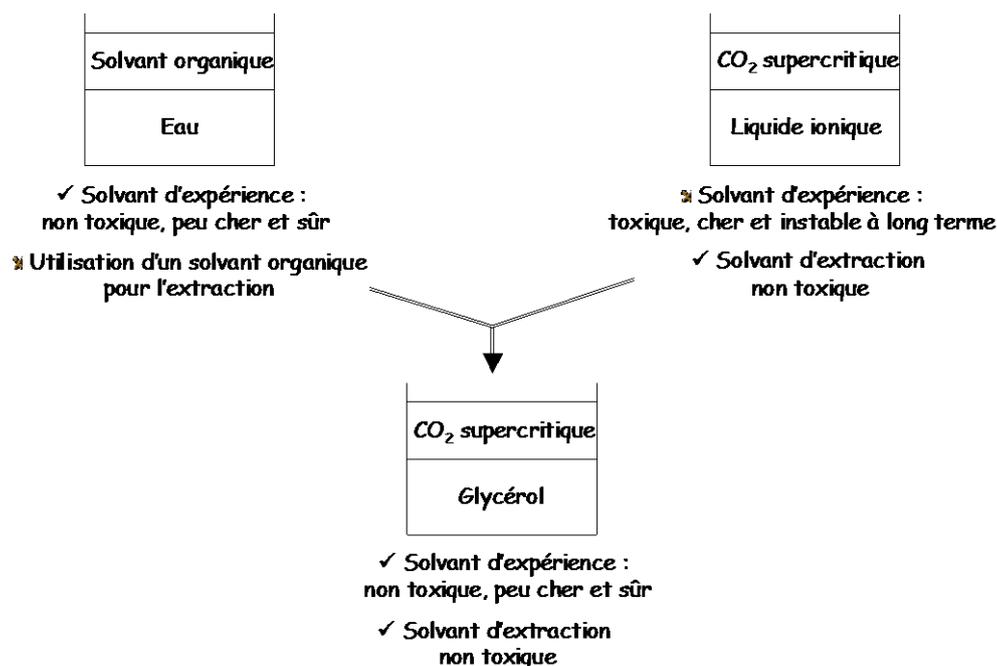


Figure 88 : Comparaison entre solvants d'expériences et solvants d'extraction

Après avoir défini l'état supercritique et plus particulièrement celui du CO_2 , nous présenterons le procédé d'extraction que nous avons mis en place et les différents résultats obtenus.

III.1. L'état supercritique

III.1.1. Les différents états de la matière

De par sa définition physique, un état de la matière est défini par le degré de cohérence des molécules au sein de sa structure. Les états solides, liquides et gazeux sont les plus familiers. Cependant, cette classification reste incomplète et plusieurs états plus exotiques existent mais restent moins connus parmi lesquels on recense :

- L'état cristal liquide : état intermédiaire entre solide et liquide
- L'état plasma : gaz ionisé
- L'état supercritique : état d'équilibre entre solide et gaz

Les différents états de la matière peuvent être obtenus en jouant sur la pression et la température et peuvent être placés dans un diagramme de phase (Figure 89).

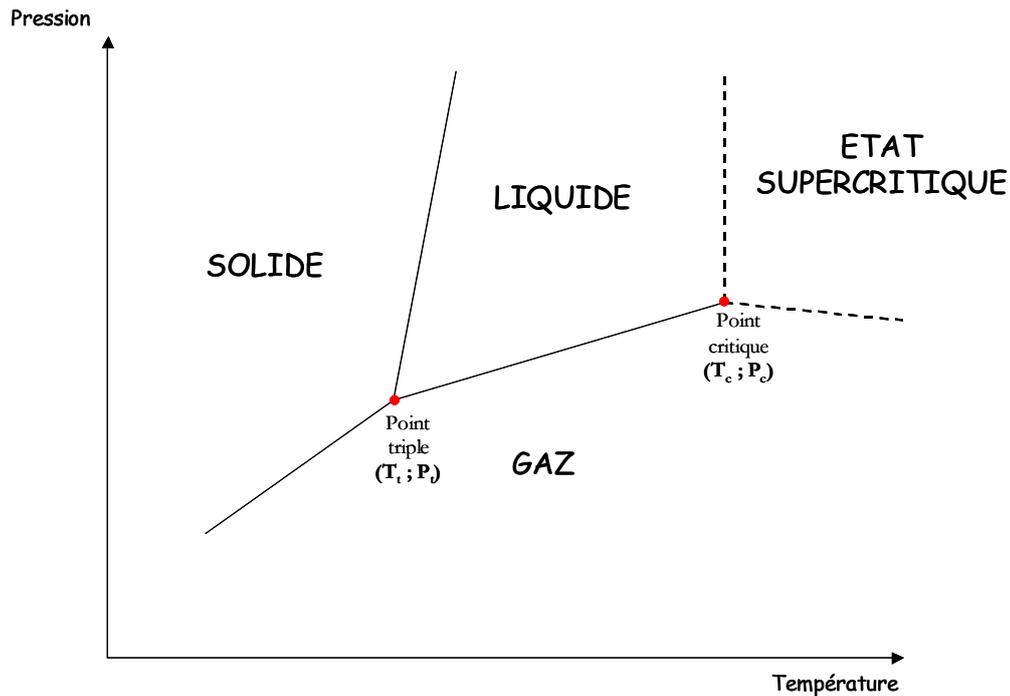


Figure 89 : Diagramme de phase d'un fluide

Dans ce diagramme, deux valeurs apparaissent :

- Le point triple : représente la coexistence des trois états de la matière en un point. Il est défini par une pression et une température triple (noté respectivement P_t et T_t)
- Le point critique : représente le point de passage à l'état supercritique ; A partir de ce point, la frontière entre l'état liquide et gazeux n'existe plus. Il est défini par une pression et une température critique (noté respectivement P_c et T_c)

III.1.2. L'état supercritique

Contrairement aux autres états solides, liquides ou gazeux, l'état supercritique n'existe pas dans les conditions normales de température et de pression. Pour l'obtenir, il faut placer la matière dans des conditions de température et de pression supérieures au point critique. Cet état est à la frontière entre l'état gaz et l'état liquide et combine par conséquent les propriétés de ces deux états. En effet, l'état supercritique possède à la fois une densité proche de celle d'un liquide et une viscosité proche de celle d'un gaz. La diffusivité de l'état supercritique est alors comprise entre celle d'un liquide et celle d'un gaz. De plus, l'absence de tension de surface confère au fluide un très grand pouvoir de pénétration. Les ordres de grandeurs de ces différentes propriétés sont rassemblés dans le tableau suivant (Tableau 19).

	Densité ρ (g.cm ⁻³)	Viscosité dynamique μ (μPa.s)	Diffusivité D (cm ² .s ⁻¹)
Gaz	0,6.10 ⁻³ à 2.10 ⁻³	10 à 30	0,1 à 0,4
Fluide supercritique	0,2 à 0,5	10 à 30	0,1.10 ⁻³ à 1.10 ⁻³
Liquide	0,6 à 1,6	200 à 3000	0,2.10 ⁻⁵ à 2.10 ⁻⁵

Tableau 19 : Comparaison des propriétés d'un gaz, fluide supercritique et liquide

Dans certaines conditions, le fluide se comporte comme un solvant, en solubilisant par exemple une espèce contenue dans un milieu. En faisant varier par la suite la température et la pression, l'état du fluide supercritique est modulé permettant ainsi de récupérer sélectivement la substance extraite.

III.2. Le CO₂ supercritique

Par comparaison avec d'autres composés, le CO₂ supercritique s'obtient à basse température (31,1°C) et basse pression (73,8 bar), ce qui le place en tête des fluides supercritiques industriels. Cette propriété permet de développer, entre autre, des procédés spécifiques pour des produits thermosensibles. De plus, le CO₂ supercritique présente de nombreuses propriétés qui en font un solvant de choix :

- Absence de solvant résiduel en fin de traitement
- Non toxique
- Chimiquement inerte dans les conditions standards
- Ininflammable

Le but est ici d'utiliser le CO₂ supercritique en tant que solvant d'extraction. Pour cela, nous nous sommes basés sur les travaux préliminaires de *Schultz et Randall*²⁴⁸ qui ont étudié le comportement des substances naturelles lipophiles avec le CO₂ non supercritique. *Stahl et Schutz*²⁴⁹ ont ensuite étendu cette étude au CO₂ supercritique.

D'une manière générale, il ressort que le CO₂ supercritique permet de solubiliser des composés apolaires et/ou polaires, mais présentant la particularité d'être de faibles poids

moléculaires. Parmi ces composés, on trouve des aromatiques, des alcools ou encore des esters.

Parmi les composés insolubles, on trouve les protéines, les sucres, les sels inorganiques ou encore les polysaccharides.

Ces observations permettent alors d'envisager une extraction sélective des oléfines du glycérol par le CO_2SC . En effet, en fin de réaction, les produits que nous avons formés sont de faible poids moléculaires ce qui signifie qu'ils peuvent être solubilisés avec le CO_2SC . Au contraire, le catalyseur (polysaccharide) ainsi que les sels d'ammoniums ne seront pas solubilisés au même titre que le glycérol.

III.3. Dispositif expérimental

Pour réaliser nos expériences nous avons collaboré avec le Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse (LGC).

III.3.1. Schéma de principe de l'appareillage

Le montage permettant l'extraction au CO_2SC est composé d'un extracteur (E) dans lequel est placé le mélange réactionnel. En aval, trois séparateurs cycloniques (S_1 , S_2 , S_3) permettent de récupérer les produits séparés. Le schéma détaillé du montage est donné dans la partie expérimentale. Néanmoins, le schéma de principe est présenté ci-dessous (Figure 90).

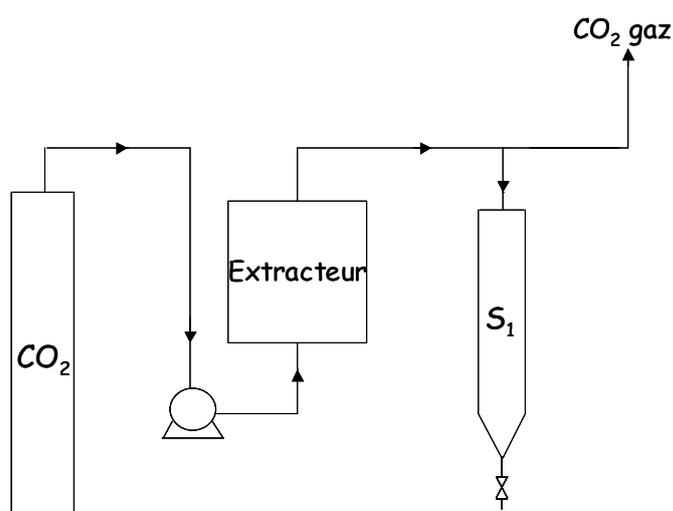


Figure 90 : Schéma de principe du montage au CO_2 supercritique

Le montage est fabriqué dans un alliage très résistant appelé *hastelloy*, composé d'un mélange de cuivre, nickel et de molybdène. Cet alliage est conçu pour résister aux fortes pressions ainsi qu'à la corrosion.

Afin de réaliser l'extraction, le CO₂ (à l'équilibre liquide-gaz dans la bouteille) est pompé puis est placé à la pression et température désirée (31,1°C et 73,8 bar) pour le rendre supercritique. Celui-ci est ensuite diffusé par bullage par le bas de l'extracteur. Il solubilise alors le produit de Heck contenu dans le mélange réactionnel. Par un principe de décompression successive, le CO₂ revient à l'état gazeux, permettant ainsi la récupération sélective du produit extrait dans le séparateur S₁.

III.3.2. Réaction étudiée

Dans cette étude, nous avons réalisé la catalyse et l'extraction à plus haute échelle de manière à montrer la viabilité d'un tel système. Pour cela, nous effectuons la β-β diarylation en présence de 80 mL de glycérol, de 4 g de catalyseur Pd/AP ainsi que de 48 mmol d'acrylate et de 96 mmol d'iodobenzène (Figure 91).

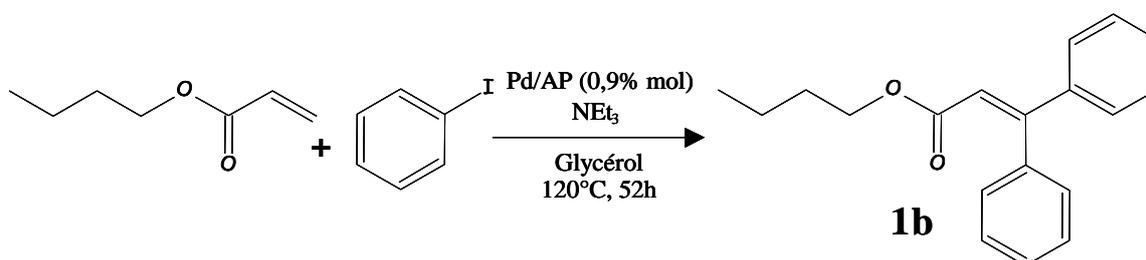


Figure 91 : Réaction étudiée pour l'extraction au CO₂ supercritique

Nous effectuons un suivi de cette réaction par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG). La conversion quasi-totale (95%) des réactifs est observée après 52 heures contre 30 heures à l'échelle laboratoire. Le temps de réaction plus long observé, est lié à des problèmes d'agitation (agitation magnétique).

III.4. Influence du débit en CO₂ sur l'extraction

Nous avons réalisé l'extraction de **1b** du glycérol en utilisant du CO₂SC avec deux débits massiques différents (15 et 40 g/min). L'étude consiste à prélever toutes les 30 minutes l'échantillon extrait dans l'extracteur S₁. Le graphique ci-dessous donne le suivi de la masse extraite cumulée en fonction du temps (Figure 92).

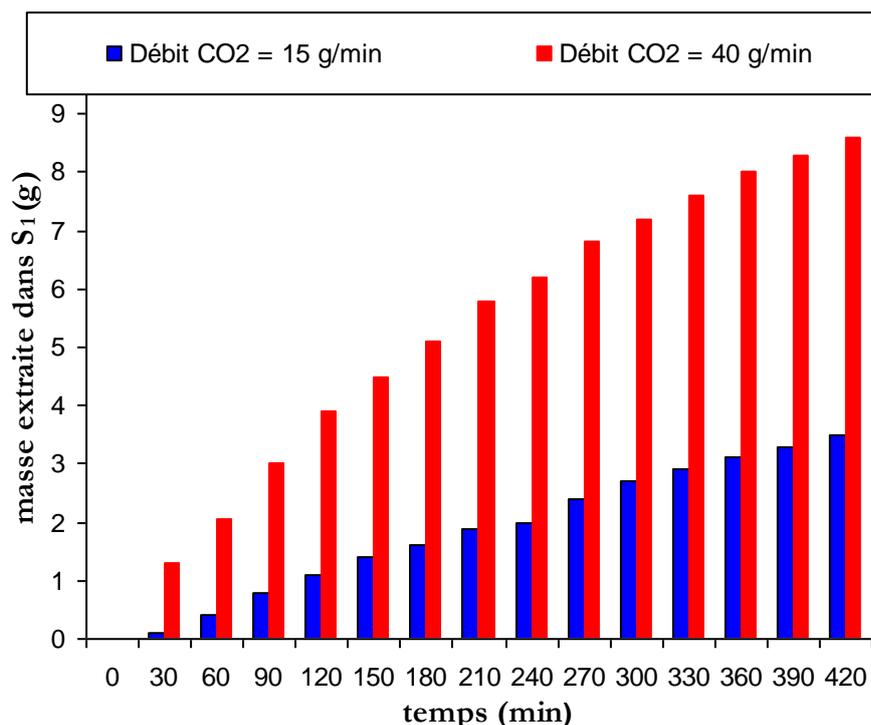


Figure 92 : Suivi de la masse extraite pour deux débits en CO₂ supercritique (P = 25 MPa ; T = 323,15 K)

Les résultats indiquent que le CO₂SC solubilise les produits contenus dans le glycérol. De plus, les résultats montrent que le débit influence la masse récupérée. En effet, pour un débit de CO₂SC à 40 g/min, nous récupérerons 9,1 g de produit. Par contre pour un débit à 15 g/min, seulement 3,3 g sont extraits. Le débit à 40 g/min semble donc être le plus approprié.

III.5. Analyse de l'extrait

Bien que nous ayons obtenu une masse plus importante avec un débit de 40 g/min, nous ne connaissons pas la composition exacte de l'extrait. Nous analysons donc chaque échantillon, afin de déterminer la proportion de chaque composé présent.

III.5.1. Détermination de la contamination en glycérol

La masse extraite peut contenir notre produit synthétisé (**1b**) mais également du glycérol. Pour cela, après extraction, chaque échantillon est dilué avec de l'acétate d'éthyle de manière à mettre en évidence la présence de glycérol (décantation de phase, Figure 93).

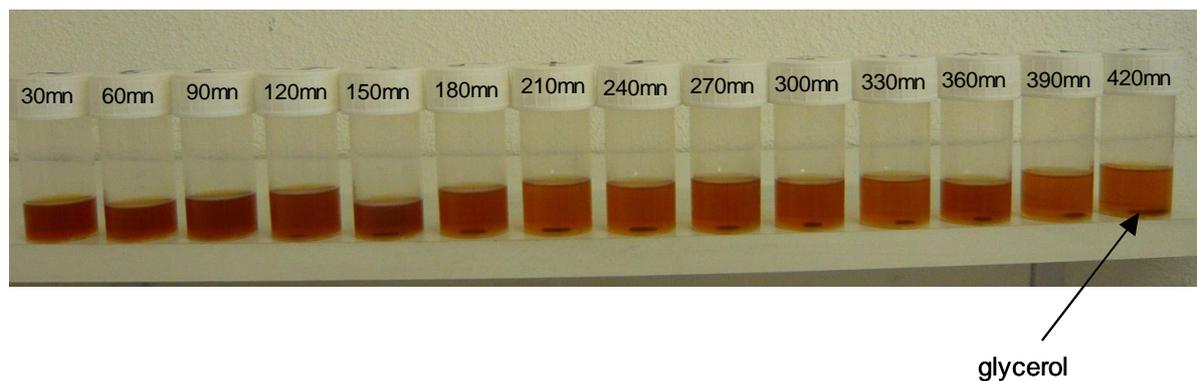


Figure 93 : Visualisation de la présence de glycérol dans les extraits

Comme l'illustre la figure 93, du glycérol est présent dans les échantillons. Cela confirme sa légère solubilité dans le CO₂SC. Le glycérol est alors séparé de la phase organique et séché. De cette façon, nous avons pu déterminer sa quantité dans les échantillons. A la fin de l'extraction, 0,4 g de masse cumulée de glycérol sont récupérés (soit 4,5 % massique).

Nous souhaitons maintenant comparer la valeur que nous avons obtenue avec la solubilité du glycérol théorique. Pour cela, la solubilité du glycérol a été déterminée dans nos conditions expérimentales grâce à la loi de Chrastil²⁵⁰ qui corrèle la solubilité des liquides et des solides dans les gaz supercritiques en fonction de la densité du gaz. La solubilité (c) est alors déterminée suivant l'équation 11 :

$$c = \rho^e \cdot \exp\left(\frac{a}{T+b}\right)$$

Équation 11 : Loi de Chrastil ; c représente la concentration en soluté en kg par m³ de gaz. ρ représente la densité du gaz en kg.m⁻³. e , a et b sont des paramètres de solubilités

Cette formule, générale, peut être adaptée au glycérol. Pour cela, le paramètre e est modifié suivant la proposition de Adachi et Lu²⁵¹ (équation 12).

$$e = e_0 + e_1 + e_2 \cdot \rho^2$$

Équation 12 : Loi de Chrastil adaptée au glycérol suivant le modèle de Adachi et Lu

Les paramètres e_0 , e_1 , e_2 , a et b ont ensuite été déterminés à partir des travaux de Sovova *et al.*²⁴⁵ La densité du CO₂ (ρ) a été déterminée grâce à l'équation d'état Lee-Kesler-Plocker.²⁵²

Toutes ces équations et tous ces paramètres ont permis de déterminer la solubilité du glycérol dans nos conditions expérimentales (25 MPa et 323,15K). Les paramètres utilisés ainsi que la solubilité obtenue sont rassemblés dans le tableau suivant (Tableau 20).

ρ_{CO_2} (kg.m ⁻³)	a (K)	B	e	c (kg.m ⁻³ de CO ₂)
837,07	-1672	-13,22	2,3162	0,0604

Tableau 20 : Solubilité théorique du glycérol à 25 MPa et 323,15K

La solubilité du glycérol dans nos conditions expérimentales s'élève donc à 0,0604 kg/m³ de CO₂. Nous avons voulu comparer, dans les mêmes conditions expérimentales, les solubilités du glycérol et de l'eau dans le CO₂SC. Les calculs ont alors révélé une solubilité de l'eau égale à 2,389 kg/m³. Cette valeur est quarante fois plus élevée que celle du glycérol.

III.5.2. Détermination de la contamination au palladium

Le glycérol extrait présente une couleur noire. Cela peut être significatif de la présence de palladium dans cette phase. Pour vérifier cette hypothèse, les différentes phases récupérées sont analysées par ICP.

Cette analyse a montré la présence de palladium dans le glycérol et la teneur totale a été évaluée à 82 ppm. Ce résultat, peut correspondre à une légère solubilisation du Pd/AP avec le CO₂ supercritique. Nous faisons également l'hypothèse d'une possible coordination du glycérol sur le palladium pouvant être solubilisé par le CO₂SC. Pour connaître sa provenance, nous avons réalisé une RMN¹H d'une phase glycérol. Le spectre ne révèle aucune trace d'AP ce qui semble confirmer d'une part l'insolubilité des polysaccharides avec le CO₂SC²⁴⁹ et d'autre part, l'hypothèse précédente sur la possible formation d'un complexe Pd/glycérol. Cependant, la RMN ne nous a pas permis de le vérifier.

III.5.3. Composition de la phase organique

Pour chaque échantillon, nous avons analysé la phase organique par CPG. Les résultats obtenus montrent alors la présence majoritaire du composé **1b**, ce qui montre que le composé a bien été extrait grâce au CO₂SC. Cependant, l'analyse indique aussi la présence, faible, de biphenyle ainsi que de iodobenzène non converti.

Pour quantifier les produits, la méthode de l'étalonnage externe par CPG a été utilisée. Les produits extraits (8,6 g) contiennent 7,8 g de **1b**, 0,4 g d'iodobenzène et 0,4 g de biphényle. Ces résultats permettent d'une part de déterminer la pureté molaire de la phase organique (88% en **1b**, 5% en iodobenzène et 7% en biphényle), et d'autre part, l'efficacité d'extraction, évaluée à 77%.

III.5.4. Récapitulatif

En tenant compte de toutes les analyses effectuées sur les échantillons extraits au CO₂SC, nous avons pu tracer un graphique récapitulatif qui présente la teneur en glycérol dans les échantillons ainsi que le rendement d'extraction en **1b** (Figure 94).

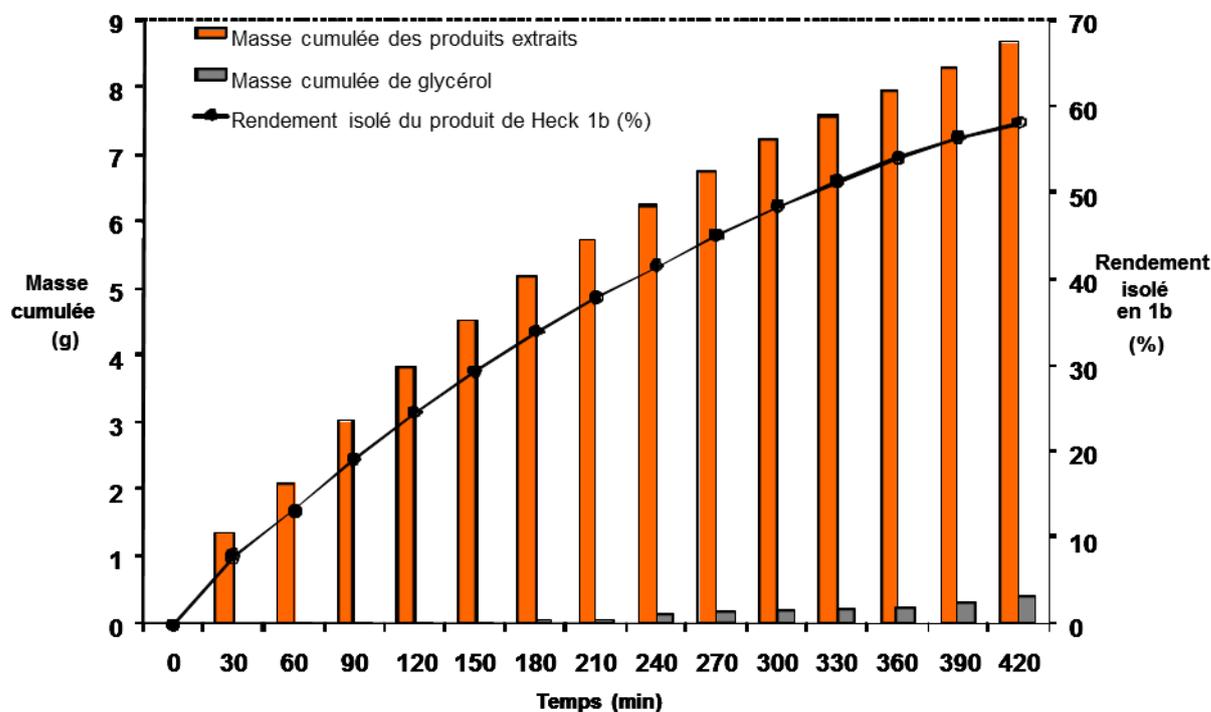


Figure 94 : Extraction des produits de la réaction avec le CO₂SC à 40 g/min

La figure 94 indique que la masse de glycérol dissoute est faible par rapport la masse de **1b**. De plus, la contamination au glycérol n'apparaît qu'à partir de 120 min. Cela signifie, qu'avant ce temps, le CO₂SC solubilise seulement le produit issu de la réaction.

L'analyse de la phase organique indique également que le CO₂SC extrait à hauteur de 77% le produit **1b**, ce qui représente 60% de rendement isolé.

III.6. Recyclage du catalyseur

Nous nous sommes intéressés dans la suite de notre étude au recyclage du catalyseur après une extraction au CO₂SC pour en connaître la stabilité. Pour cela, après la première extraction, nous avons réutilisé le milieu réactionnel en ajoutant à nouveau les réactifs et la triéthylamine. Après 52 heures, le mélange réactionnel est une nouvelle fois extrait avec le CO₂SC (Tableau 21).

Entrée	Solvant d'extraction	Efficacité d'extraction (%)	Rendement en 1b (%)	Contamination glycérol (%)
1	Cycle 1 : CO ₂ SC	77	60	4
2	Cycle 2 : CO ₂ SC	55	42	4
3	Cycle 3 : Heptane	Non déterminé	73	<1

Tableau 21 : Recyclage du catalyseur Pd/AP avec le CO₂SC

Les analyses indiquent que le produit **1b** est extrait à hauteur de 42% et que la contamination en glycérol s'élève à 4% (entrée 2). Ces résultats montrent que le Pd/AP reste stable devant l'extraction au CO₂SC mais le rendement est inférieur à celui du premier cycle. Comme précédemment, cette baisse peut être due à la formation de sels d'ammoniums dans le glycérol ou à une éventuelle désactivation du catalyseur.

Pour valider cette dernière hypothèse, nous avons réalisé une extraction du catalyseur par du chloroforme que nous avons ensuite placé en présence des réactifs dans du glycérol « frais ». Cette fois ci, après le troisième cycle, nous réalisons l'extraction dans les conditions classiques (utilisation d'heptane). L'analyse de l'extrait, montre un rendement en **1b** de 73% (entrée 3) ce qui permet de montrer que le CO₂SC ne désactive pas le Pd/AP.

CONCLUSION

L'objectif de ce chapitre consistait à montrer que le glycérol pouvait être utilisé comme solvant « vert » pour la catalyse. A travers l'utilisation de catalyseurs homogènes ou hétérogènes, nous avons pu constater que l'immiscibilité des substrats organiques limitait,

comme dans l'eau, son utilisation. Pour contourner cette problématique, nous avons alors créé à l'intérieur du glycérol, des cavités hydrophobes par l'intermédiaire de tensioactifs. Cette méthode, largement décrite en milieu aqueux a montré des résultats très probants. Ainsi, nous avons développé des molécules amphiphiles dérivés de polysaccharides.

Nous avons pu alors adapter le concept de la catalyse micellaire dans le glycérol grâce à deux réactions modèles : une ouverture d'époxyde par un acide gras et le couplage de Heck. Dans les deux cas, nous avons pu montrer que la création de poches hydrophobes permettait (i) d'augmenter la vitesse et la sélectivité de la réaction et (ii) de limiter la réactivité intrinsèque du glycérol.

Le principal atout du glycérol réside dans sa haute température d'ébullition ainsi que sa faible tension de vapeur. Ces avantages, dans le cas du couplage de Heck, nous ont permis de réaliser une double arylation des oléfines (à 120°C). De plus, en abaissant la température à 90°C, nous avons pu changer la sélectivité de la réaction pour aboutir à la monoarylation. Cette particularité a alors permis l'obtention de composés dissymétriques à plus haute valeur ajoutée. L'étude du recyclage du catalyseur a également été réalisée dans le cadre de cette réaction et nous avons pu mettre en évidence une activité constante du catalyseur (après neuf cycles). Cependant, au cours de ces différents recyclages nous avons montré qu'il existait des baisses d'activité relatives à la formation de sels d'ammonium dans le glycérol. Ces derniers limitent alors la diffusion des substrats organiques dans le glycérol.

La dernière partie de ce chapitre a consisté en l'extraction des produits contenus dans le glycérol ainsi que leur extraction au CO₂ supercritique. Cette possibilité offre alors une nouvelle voie dans le développement de procédés catalytiques propres car contrairement au milieu aqueux, le glycérol est inerte et présente une très faible solubilité vis à vis de ce solvant. Les travaux réalisés ont alors permis d'extraire sélectivement les produits formés dans le glycérol (60%). Cependant, nous avons noté une faible contamination au glycérol dans nos échantillons (4%). Enfin, le recyclage du catalyseur a également été réalisé sous CO₂ supercritique et nous avons pu constater que l'utilisation de ce solvant n'affecte pas ou peu son activité.

PERSPECTIVES

Dans la continuité de ces travaux, nous pouvons donc imaginer redécouvrir d'autres réactions catalytiques dans le glycérol.^{39, 253} De plus, comme le couplage de Heck fait intervenir des nanoparticules de palladium, il serait intéressant d'étudier des réactions catalytiques faisant intervenir d'autres nanoparticules métalliques, par exemple à base de cuivre, de ruthénium ou encore d'or.²⁵⁴

Enfin, compte tenu de la multitude de réactions en chimie organique, l'une des perspectives, à également considérer dans ce domaine, consiste en la réalisation de synthèses énantiosélectives²⁵⁵, en utilisant par exemple de la cellulose rendue tensioactive comme inducteur de chiralité.

L'extraction au CO₂ supercritique est un procédé relativement séduisant. La possibilité de réaliser un procédé continu dans un système biphasique glycérol/CO₂ est également une perspective très importante qui permettrait d'allier une catalyse dans un solvant « vert » à une extraction propre des produits de la réaction et à un recyclage du catalyseur.

Section 2 : Partie expérimentale

I. MATERIELS ANALYTIQUES

I.1. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les spectres RMN¹H et ¹³C ont été réalisés sur un appareil Bruker Avance 300 DPX avec une fréquence de 300 MHz pour le proton et de 75 MHz pour le carbone. Les déplacements chimiques (δ) ont été donnés par rapport au tétraméthylsilane (TMS).

I.2. Infra Rouge (IR)

Les spectres IR ont été réalisés sur un spectromètre infrarouge ATR Spectrum One de Perkin Elmer à transformée de Fourier. Les spectres ont été enregistrés en mode transmission dans le domaine des nombres d'onde de 400 à 4000 cm^{-1} .

I.3. Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

Les injections ont été réalisées sur une chromatographie en phase gaz Varian 3300 équipée d'une colonne BPX5 (12 m \times 0,22 m, épaisseur de phase de 0,25 μm) fournie par SGE, d'un détecteur à ionisation de flamme et d'un injecteur on-column.

- Température du détecteur : 360°C
- Injecteur : température ambiante
- Pression en tête de colonne : 10 psi soit 0,069 bar
- Gaz vecteur : azote, 20 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$
- Air : 300 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$
- Hydrogène : 30 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$
- Programme du four (Figure 95):

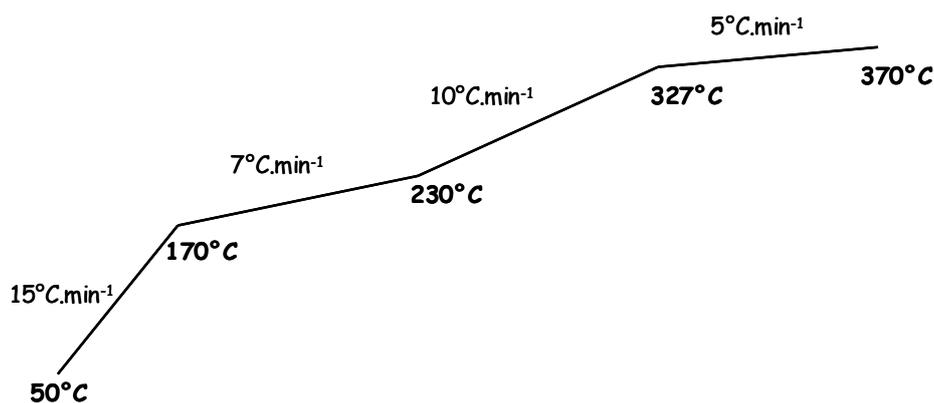


Figure 95 : Programme du four utilisé de la CPG Varian 3300

I.4. Chromatographie en phase gazeuse couplée à spectrométrie de masse (GC-MS)

Les analyses par spectrométrie de masse ont été réalisées sur une GC/MS Varian 1200, triple quadripôle équipé d'une colonne Factor Four VF5MS (30m x 0.25mm x 0.25 mm).

I.5. Microscopie électronique à transmission (TEM)

Une solution aqueuse de Pd/AP a été déposée sur une grille de cuivre recouvert de carbone. Cette dernière a ensuite été séchée à l'air sec et introduite dans le microscope. La caractérisation a enfin été réalisée sur un microscope JEOL JEM-1230 TEM opérant à 80 kV.

II. SYNTHÈSE DU CATALYSEUR AMINOPOLYSACCHARIDE

II.1. Synthèse de l'aminopolysaccharide

II.1.1. Origine des réactifs et des catalyseurs

Les différentes amines et les solvants utilisés proviennent de la société Acros. Le catalyseur utilisé est du palladium déposé sur charbon actif avec une teneur massique en palladium de 5% provenant de la société Sigma-Aldrich.

II.1.2. Oxydation de l'hydroxyéthylcellulose oxydée (HEC) par NaIO₄

Le mode opératoire utilisé dans cette étape a été mis au point par le Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles de Limoges (LCSN).

Dans un premier temps, une solution de NaIO_4 est préparée en solubilisant 15g (72 mmol) dans 210 mL d'eau. Dans un second temps, 12 g de HEC sont dispersés dans 75 mL d'eau. La solution précédente de NaIO_4 est alors ajoutée et le tout est mélangé durant 24 heures à l'abri de la lumière.

- **Par dialyse** : En fin de réaction 45 mL d'éthylène glycol sont ajoutés dans le milieu réactionnel. La solution est alors dialysée 48 heures (membrane : MWCO : 6000-8000, diamètre : 25,5 mm, Volume/longueur : $5,1 \text{ mL.cm}^{-1}$). Après dialyse, l'eau est évaporée sous vide et le résidu obtenu est lyophilisé.
- **Par précipitation dans l'acétone** : En fin de réaction, l'HEC oxydée a été précipitée par addition de 750 mL d'un mélange acétone/éthanol (2/1 v/v). Le solide blanc résultant a été filtré et lavé abondamment à froid avec un mélange acétone/éthanol (2/1 v/v). Après lyophilisation, l'HEC oxydée est maintenue sous vide (15 mmHg).

II.1.3. Amination réductrice du HEC oxydé

Attention ! L'ordre des réactifs doit être respecté car il y a des risques d'inflammabilité si le palladium est introduit dans la solution de dodécylamine dans le méthanol seul.

2 g de HEC sont introduits dans l'autoclave. 240 mL d'une solution de 6 g de dodécylamine dissous dans un mélange $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (80/20 v/v) sont alors ajoutés. Enfin 500 mg de palladium sur charbon sont additionnés et le tout est agité 19 heures sous une pression de 20 bars d'hydrogène.

La solution obtenue est filtrée sur Célite® puis le filtrat récupéré est évaporé. Le résidu obtenu est alors dans un premier temps lavé 5 fois à l'heptane chaud puis lyophilisé.

Le gel obtenu est analysé par RMN et possède un $\text{DS}_{\text{NH}} = 0,5$ dans le cas du HEC oxydé obtenu par dialyse et $\text{DS}_{\text{NH}} = 0,3$ dans le cas du HEC oxydé obtenu par précipitation.

Une quantité connue d'aminopolysaccharide est ensuite dissoute dans de l'acide chlorhydrique. La solution ainsi obtenue est dosée grâce à une solution de soude, en présence d'indicateur coloré (BBT). Le résultat de ce dosage révèle que l'aminopolysaccharide synthétisé possède $1,6 \text{ mmol d'azote.g}^{-1}$.

II.2. Coordination du palladium sur l'aminopolysaccharide

100 mg d'aminopolysaccharide (DS = 0,5, 1,6 mmol.g⁻¹) sont dissous dans 10 mL de méthanol. Une solution de 0,3 mg.mL⁻¹ de Pd(OAc)₂ dans du méthanol est alors ajoutée. Le tout est mélangé à température ambiante durant 4 heures puis le solvant est évaporé. Le résidu ainsi obtenu est finalement placé dans une étuve sous vide à 70°C.

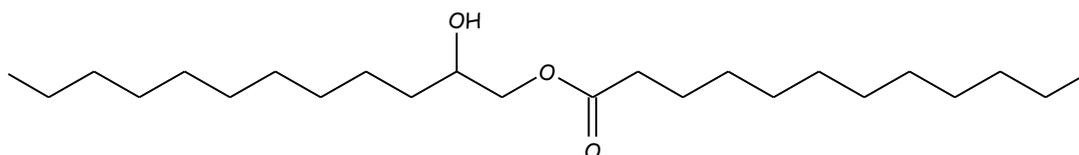
III. OUVERTURE DE CYCLE PAR UN ACIDE

III.1. Mode opératoire

Le 1,2-époxydodécane (1 mmol, 1eq) et l'acide laurique (1 mmol, 1eq) ont été introduits dans 3 mL de glycérol. Après ajout de l'aminopolysaccharide (0,2 eq), le milieu est porté à 110°C. L'avancement de la réaction a été suivi par des prélèvements réguliers analysés par chromatographie en phase gazeuse. Une fois la réaction terminée, 10mL ont été ajoutés et la phase aqueuse a été extraite avec 3×15 mL d'acétate d'éthyle. Après évaporation sous vide, le milieu réactionnel a été purifié par chromatographie sur gel de silice grâce à un éluant heptane/acétate d'éthyle. Le produit obtenu a ensuite été analysé par RMN¹H et ¹³C dans du CDCl₃ puis par IR.

III.2. Caractérisation du produit obtenu

- Dodécanoate de 2-hydroxyldodécyle



RMN¹H (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 0,83-0,87 (t, 6H, ³J = 6,90 Hz, CH₃) ; 1,26-1,60 (m, 36H, ((CH₂)₉)₂) ; 1,98 (s, 1H, OH) ; 2,29-2,34 (t, 2H, ³J = 7,60 Hz, CH₂C=O) ; 3,81 (m, 1H, CHOH) ; 3,93-4,02 (dd, 1H, ²J_{HH} = 7,3 Hz, ³J_{HH} = 11,1 Hz, O=COCH₂) ; 4,10-4,15 (dd, 2H, ²J_{HH} = 2,8 Hz, ³J_{HH} = 11,3 Hz, O=COCH₂)

RMN¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 14,5 ; 23,1 ; 25,4 ; 25,8 ; 29,9 ; 32,3 ; 33,7 ; 34,6 ; 68,9 ; 70,4 ; 174,5

IR (cm⁻¹) : 1724 (C=O) ; 2873 ; 2848 ; 2915-2935 (C-H) ; 3351 (O-H)

IV. COUPLAGE DE HECK

IV.1. Origine des réactifs et des catalyseurs

Les produits triéthylamine, palladium acétate (II), 3-iodo-4-methylaniline et 3-iodo-4-nitrotoluene proviennent de la société Sigma-Aldrich. Les produits iodobenzène, n-butyl acrylate, cyclohexyl acrylate, iodonaphtalène et 2,4-diméthoxy-1-iodobenzène proviennent de la société Acros. Le glycérol utilisé provient de la Stearinerie Dubois Fils. Tous les solvants utilisés proviennent de la société Carlo-Erba et ont été utilisés sans aucune purification.

IV.2. Procédure générale de la β - β diarylation

L'acrylate (3 mmol, 1eq), le dérivé iodé (9 mmol, 3eq), la triéthylamine (18 mmol, 6eq) et le Pd/AP (200 mg, 0,09 eq de Pd) sont agités sous air à 120°C durant 30 heures dans 2,5 mL de glycérol. A la fin de la réaction, le glycérol est dilué avec 20 mL d'eau saturée en NaCl. La phase aqueuse est alors extraite avec 20 mL de CHCl_3 . La phase récupérée est évaporée sous vide. Le résidu obtenu est alors purifié sur chromatographie sur gel de silice grâce à un éluant heptane/acétate d'éthyle. Les produits obtenus sont ensuite analysés par RMN¹H et ¹³C dans du CDCl_3 puis par IR et par GC/MS.

IV.3. Procédure générale de la mono arylation

L'acrylate (3 mmol, 1eq), le dérivé iodé (3 mmol, 1eq), la triéthylamine (6 mmol, 2eq) et le Pd/AP (200 mg, 0,09 eq de Pd) sont agités sous air à 90°C durant 24 heures dans 2,5 mL de glycérol. A la fin de la réaction, le produit formé est extrait avec 6×6 mL d'heptane chaud. La phase récupérée est évaporée sous vide. Le résidu obtenu est alors purifié sur chromatographie sur gel de silice grâce à un éluant heptane/acétate d'éthyle. Les produits obtenus sont ensuite analysés par RMN¹H et ¹³C dans du CDCl_3 puis par IR et par GC/MS.

IV.4. Procédure générale de la β - β diarylation dissymétrique

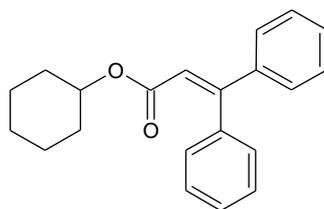
L'acrylate (3 mmol, 1eq), l'iodobenzène (3 mmol, 1eq), la triéthylamine (6 mmol, 2eq) et le Pd/AP (200 mg, 0,09 eq de Pd) sont agités sous air à 90°C durant 24 heures dans 2,5 mL de glycérol. Le iodonaphtalène (6 mmol, 2 eq) et la triéthylamine (12 mmol, 4 eq) sont alors ajoutés et la solution est portée à 120°C durant 72 heures. A la fin de la réaction, le produit formé est extrait avec 6×6 mL d'heptane chaud. La phase récupérée est évaporée sous vide.

Le résidu obtenu est alors purifié sur chromatographie sur gel de silice grâce à un éluant heptane/acétate d'éthyle. Les produits obtenus sont ensuite analysés par RMN¹H et ¹³C dans du CDCl₃ puis par IR et par GC/MS.

IV.5. Caractérisation des produits obtenus

IV.5.1. β-β diarylation des acrylates

- Cyclohexyl 3 ;3-diphenylacrylate (**1a**)



Eluant de chromatographie: acétate d'éthyle/heptane = 1/9

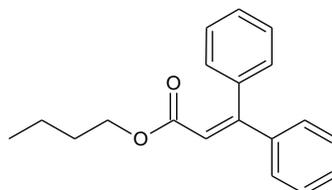
RMN ¹H (300 MHz ; CDCl₃) δ(ppm) : 0,85-1,74 (m, 10H) ; 4,70 (m, 1H) ; 6,36 (s, 1H) ; 7,19-7,38 (m, 10H)

RMN ¹³C (75 MHz ; CDCl₃) δ(ppm) : 23,7 ; 25,4 ; 31,5 ; 72,5 ; 118,2 ; 127,9 ; 128,3 ; 129,1 ; 139,2 ; 140,9 ; 155,8 ; 165,7

IR (cm⁻¹) : 2933-2857 (C-H) ; 1715 (C=O) ; 1615 (C=C) ; 1445 ; 1359 ; 1259 ; 1162 (C-O) ; 1122 ; 1038 ; 1016 ; 1001 ; 914 ; 871 ; 768 ; 695

MS (EI): m/z = 306 [M⁺]

- Butyl 3 ;3-diphenylacrylate (**1b**)



Eluant de chromatographie: acétate d'éthyle/heptane = 1/9

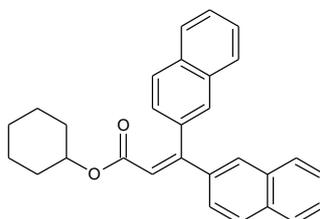
RMN ^1H (300 MHz ; CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 0,85 (t, $J=8$ Hz, 3H) ; 1,23 (m, 2H) ; 1,44 (m, 2H) ; 3,99 (t, $J=8\text{Hz}$, 2H) ; 6,37 (s, 1H) ; 7,21-7,38 (m, 10H)

RMN ^{13}C (75 MHz ; CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 15,3 ; 16,8 ; 32,9 ; 64,5 ; 118,8 ; 120,9 ; 129,2-132,8 ; 141,3 ; 143,1 ; 158,7 ; 168,6

IR (cm^{-1}): 2958-2872 (C-H) ; 1721 (C=O) ; 1615 (C=C) ; 1575 ; 1491 ; 1445 ; 1355 ; 1262 ; 1149 (C-O) ; 1062 ; 1031 ; 1001 ; 873 ; 769 ; 695

MS (EI): $m/z = 280$ [M^+]

- Cyclohexyl 3 ;3-di-2-naphtylacrylate (**1c**)



Eluant de chromatographie: acétate d'éthyle/heptane = 0,5/0,95

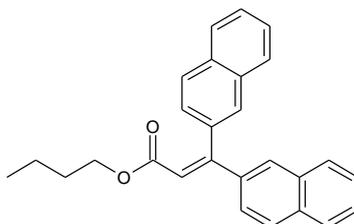
RMN ^1H (300 MHz ; CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 0,78-1,45 (m, 10H) ; 4,45 (m, 1H) ; 6,48 (s, 1H) ; 7,23-7,45 (m, 8H) ; 7,69-7,81 (m, 4H) ; 7,99 (m, 1H) ; 8,38 (m, 1H)

RMN ^{13}C (75 MHz ; CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 22,5 ; 24,2 ; 30,1 ; 71,6 ; 124,0-127,7 ; 129,8 ; 130,6 ; 132,7 ; 133,2 ; 137,9 ; 138,7 ; 150,9 ; 164,5

IR (cm^{-1}) : 3045-2933-2856 (C-H) ; 1698 (C=O) ; 1610 (C=C) ; 1589 ; 1507 ; 1448 ; 1348 ; 1319 ; 1257 ; 1186 ; 1162 (C-O) ; 1122 ; 1097 ; 1037 ; 1016 ; 981 ; 908 ; 890 ; 864 ; 801 ; 772 ; 736

MS (EI): $m/z = 406$ [M^+]

- Butyl 3 ;3-di-2-naphtylacrylate (**1d**)



Eluant de chromatographie: acétate d'éthyle/heptane = 0,5/0,95

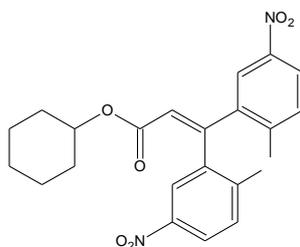
RMN ^1H (300 MHz ; CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 0,60 (t, $J=8\text{Hz}$, 3H) ; 0,81 (m, 2H) ; 1,03 (m, 2H) ; 3,74 (m, 2H) ; 6,49 (s, 1H) ; 7,23 (m, 8H) ; 7,73 (m, 4H) ; 7,95 (d, $J=8\text{Hz}$, 1H) ; 8,37 (d, $J=8\text{Hz}$, 1H)

RMN ^{13}C (75 MHz ; CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 13,6 ; 18,9 ; 30,2 ; 64,2 ; 125,1-129,0 ; 130,8 ; 131,5 ; 133,7 ; 134,2 ; 138,6 ; 139,6 ; 152,5 ; 166,0

IR (cm^{-1}): 3056-2957-2929 (C-H) ; 1700 (C=O) ; 1609 (C=C) ; 1507 ; 1462 ; 1347 ; 1275 ; 1185 ; 1157 (C-O) ; 1098 ; 1060 ; 1021 ; 865 ; 803 ; 772 ; 736

MS (ED): $m/z = 380$ [M^+]

- Cyclohexyl 3 ;3-bis(2-methyl-5-nitrophenyl)acrylate (**1e**)

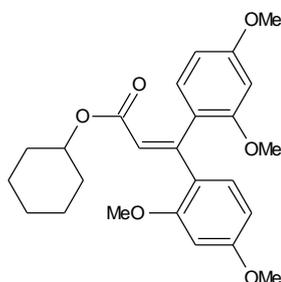


Eluant de chromatographie: acétate d'éthyle/heptane = 0,5/0,95

IR (cm^{-1}): 2935-2858 (C-H) ; 1709 (C=O) ; 1607 (C=C) ; 1583 ; 1516-1339 (N=O) ; 1288 ; 1225 ; 1175 (C-O) ; 1037 ; 1014 ; 973 ; 830 ; 803 ; 754

MS (ED): $m/z = 364$ [M^+]

- Cyclohexyl 3 ;3-bis(2 ;4-dimethoxyphenyl)acrylate (**1f**)



Eluant de chromatographie: acétate d'éthyle/heptane = 0,5/0,95

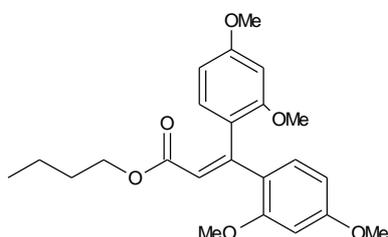
RMN ^1H (300 MHz ; CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 0,78-1,70 (m, 10H) ; 3,63 (s, 3H) ; 3,65 (s, 3H) ; 3,72 (s, 3H) ; 3,74 (s, 3H) ; 4,60 (m, 1H) ; 6,30 (m, 1H) ; 6,36 (m, 3H) ; 6,40 (s, 1H) ; 6,89 (m, 2H)

RMN ^{13}C (75 MHz ; CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 11,8 ; 21,7 ; 23,3 ; 27,9 ; 29,5 ; 53,3 ; 69,8 ; 96,4 ; 102,0 ; 119,1 ; 120,3 ; 128,1 ; 129,3 ; 146,0 ; 155,7 ; 158,5 ; 164,0

IR (cm^{-1}): 2929-2855 (C-H) ; 1709 (C=O) ; 1603 (C=C) ; 1503 ; 1453 ; 1415 ; 1356 ; 1301 ; 1258 ; 1206 ; 1155 (C-O) ; 1031 ; 936 ; 831 ; 798

MS (EI) : $m/z = 426$ [M^+]

- Butyl 3 ;3-bis(2 ;4-dimethoxyphenyl)acrylate (**1g**)



Eluant de chromatographie: acétate d'éthyle/heptane = 1/9

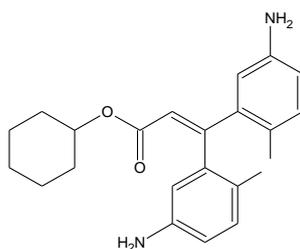
RMN ^1H (300 MHz ; CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 0,78 (t, $J=8$ Hz, 3H) ; 1,17 (m, 2H) ; 1,39 (m, 2H) ; 3,62 (s, 3H) ; 3,64 (s, 3H) ; 3,71 (s, 3H) ; 3,73 (s, 3H) ; 3,90 (t, $J=8\text{Hz}$, 2H) ; 6,29 (m, 1H) ; 6,39 (m, 3H) ; 6,40 (s, 1H) ; 6,84 (m, 2H)

RMN ^{13}C (75 MHz ; CDCl_3) $\delta(\text{ppm})$: 13,1 ; 18,1 ; 29,3 ; 54,6 ; 62,7 ; 97,7 ; 103,0 ; 119,4 ; 121,7 ; 122,5 ; 129,5 ; 131,0 ; 147,8 ; 156,8 ; 157,9 ; 159,6 ; 160,2 ; 166,0

IR (cm^{-1}): 2957-2837 (C-H) ; 1715 (C=O) ; 1602 (C=C) ; 1575 ; 1503 ; 1455 ; 1415 ; 1353 ; 1301 ; 1259 ; 1206 ; 1155 (C-O) ; 1029 ; 936 ; 830 ; 799 ; 737

MS (EI): $m/z = 400$ [M^+]

- Cyclohexyl 3 ;3-bis(2-methyl-5-aminophenyl)acrylate (**1h**)



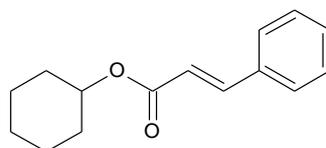
Eluant de chromatographie: acétate d'éthyle/heptane = 5/5

IR (cm⁻¹): 3380 (N-H) ; 2933-2857 (C-H) ; 1705 (C=O) ; 1630 (C=C) ; 1501 ; 1449 ; 1258 ; 1169 (C-O) ; 1122 ; 1037 ; 1015 ; 980 ; 857 ; 808 ; 688

MS (EI): m/z =364 [M⁺]

IV.5.2. Mono arylation des acrylates

- Cyclohexyl (2E)-3-phenylacrylate (**2a**)



Eluant de chromatographie: acétate d'éthyle/heptane = 1/9

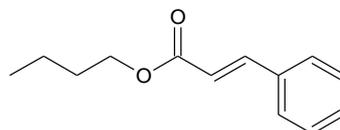
RMN ¹H (300 MHz ; CDCl₃) δ(ppm): 1,27-1,95 (m, 10H) ; 4,89 (m, 1H) ; 6,41 (d, *J*=15 Hz, 1H) ; 7,26-7,54 (m, 5H) ; 7,65 (d, *J*=15 Hz ; 1H)

RMN ¹³C (75 MHz ; CDCl₃) δ(ppm): 23,9 ; 25,5 ; 31,8 ; 72,8 ; 118,9 ; 128,0 ; 128,9 ; 130,1 ; 134,6 ; 144,3 ; 166,5

IR (cm⁻¹): 2935-2858 (C-H) ; 1705 (C=O) ; 1637 (C=C) ; 1449 ; 1321 ; 1305 ; 1272 ; 1254 ; 1201 ; 1169 (C-O) ; 1015 ; 978 ; 765 ; 683

MS (EI): m/z =230 [M⁺]

- Butyl (2E)-3 phenylacrylate (**2b**)



Eluant de chromatographie: acétate d'éthyle/heptane = 1/9

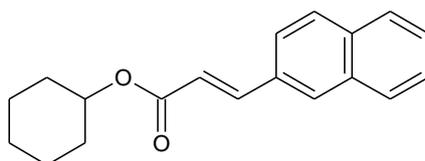
RMN ¹H (300 MHz ; CDCl₃) δ(ppm): 0,81 (t, *J*=8Hz, 3H) ; 1,32 (m, 2H) ; 1,56 (m, 2H) ; 4,08 (t, *J*=8Hz, 2H) ; 6,29 (d, *J*=16 Hz, 1H) ; 7,21-7,38 (m, 5H) ; 7,53 (d ; *J*=16 Hz, 1H) ;

RMN ¹³C (75 MHz ; CDCl₃) δ(ppm): 14,3 ; 19,3 ; 31,5 ; 64,6 ; 118,5 ; 128,0 ; 129,0 ; 130,3 ; 134,6 ; 144,6 ; 166,9

IR (cm⁻¹): 2960-2873 (C-H) ; 1710 (C=O) ; 1637 ; (C=C) ; 1449 ; 1309 ; 1256 ; 1201 ; 1166 (C-O) ; 1062 ; 1011 ; 863 ; 766 ; 708 ; 683

MS (EI): m/z =204 [M⁺]

- Cyclohexyl (2E)-3-(2-naphtyl)acrylate (**2c**)



Eluant de chromatographie: acétate d'éthyle/heptane = 1/9

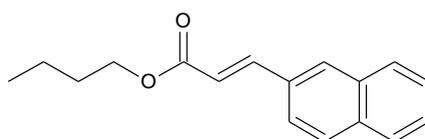
RMN ¹H (300 MHz ; CDCl₃) δ(ppm): 1,16-1,89 (m, 10H) ; 4,86 (m, 1H) ; 6,41 (d ; J=15Hz, 1H) ; 7,35 (m, 3H) ; 7,64 (m, 3H) ; 8,11 (d, J=8Hz, 1H) ; 8,39 (d, J=15Hz, 1H)

RMN ¹³C (75 MHz ; CDCl₃) δ(ppm): 23,8 ; 25,5 ; 31,9 ; 72,9 ; 121,9 ; 123,5 ; 124,8 ; 125,8 ; 127,0 ; 128,7 ; 130,4 ; 131,8 ; 133,9 ; 141,3 ; 166,4

IR (cm⁻¹): 3059-2933-2857 (C-H) ; 1704 (C=O) ; 1632 ; (C=C) ; 1449 ; 1300 ; 1251 ; 1226 (C-O) ; 1038 ; 1015 ; 976 ; 797 ; 773 ; 721

MS (EI): m/z =280 [M⁺]

- Butyl (2E)-3-(2-naphtyl)acrylate (**2d**)



Eluant de chromatographie: acétate d'éthyle/heptane 1/9

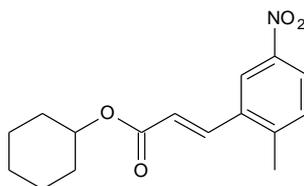
RMN ¹H (300 MHz ; CDCl₃) δ(ppm): 0,98 (t, J=8 Hz, 3H) ; 1,44 (m, 2H) ; 1,72 (m, 2H) ; 4,25 (t, J=8Hz, 2H) ; 6,49 (d, J=13Hz, 1H) ; 7,42-8,19 (m, 7H) ; 8,49 (d, J=13Hz, 1H)

RMN ¹³C (75 MHz ; CDCl₃) δ(ppm): 13,4 ; 19,7 ; 31,2 ; 65,0 ; 120,3-134,1 ; 141,0 ; 167,5

IR (cm⁻¹): 3059-2958-2872 (C-H) ; 1708 (C=O) ; 1633 ; (C=C) ; 1346 ; 1302 ; 1251 (C-O) ; 1173 ; 1086 ; 1062 ; 1037 ; 975 ; 855 ; 798 ; 773 ; 720

MS (EI): m/z =254 [M⁺]

- Cyclohexyl (2E)-3-(2-methyl-5-nitrophenyl)acrylate (**2e**)



Eluant de chromatographie: acétate d'éthyle/heptane = 1/9

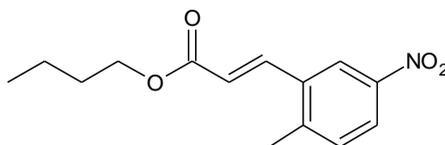
RMN ¹H (300 MHz ; CDCl₃) δ(ppm) : 1,19-1,86 (m, 10H) ; 2,39 (s, 3H) ; 4,84 (m, 1H) ; 6,24 (d, *J*=17Hz, 1H) ; 7,23 (d, *J*=8 Hz, 1H) ; 7,25 (s, 1H) ; 7,88 (d, *J*=8Hz, 1H) ; 8,03 (d, *J*=17Hz, 1H)

RMN ¹³C (75 MHz ; CDCl₃) δ(ppm) : 20,5 ; 22,7 ; 24,4 ; 30,7 ; 72,2 ; 122,7 ; 124,1 ; 128,7 ; 129,7 ; 130,0 ; 139,1 ; 143,7 ; 145,1 ; 164,3

IR (cm⁻¹) : 2935-2858 (C-H) ; 1708 (C=O) ; 1638 ; (C=C) ; 1583 ; 1517-1338 (N=O) ; 1288 ; 1176 (C-O) ; 1037 ; 1014 ; 973 ; 864 ; 843 ; 830 ; 753

MS (EI): m/z = 289 [M⁺]

- Butyl (2E)-3-(2-methyl-5-nitrophenyl)acrylate (**2f**)



Eluant de chromatographie: acétate d'éthyle/heptane = 1/9

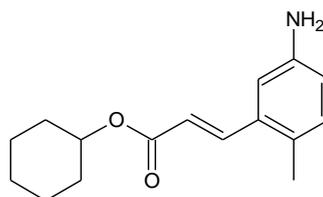
RMN ¹H (300 MHz ; CDCl₃) δ(ppm) : 0,97 (t, *J*=8 Hz, 3H) ; 1,46 (m, 2H) ; 1,70 (m, 2H) ; 2,47 (s, 3H) ; 4,23 (t, *J*=8Hz, 2H) ; 6,31 (d, *J*=13Hz, 1H) ; 7,32-7,98 (m, 3H) ; 8,10 (d, *J*=13Hz, 1H)

RMN ¹³C (75 MHz ; CDCl₃) δ(ppm) : 13,4 ; 20,0 ; 21,2 ; 29,6 ; 65,2 ; 122,2-146,3 ; 166,4

IR (cm⁻¹) : 2959-2873 (C-H) ; 1713 (C=O) ; 1638 ; (C=C) ; 1583 ; 1516-1339 (N=O) ; 1288 ; 1225 ; 1173 (C-O) ; 1062 ; 1024 ; 973 ; 864 ; 843 ; 830 ; 753 ; 682

MS (EI): m/z = 263 [M⁺]

- Cyclohexyl (2E)-3-(5-amino-2-methylphenyl)acrylate (**2g**)



Eluant de chromatographie: acétate d'éthyle/heptane = 2/8

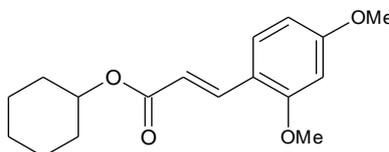
RMN ¹H (300 MHz ; CDCl₃) δ(ppm) : 0,96-1,93 (m, 10H) ; 2,32 (s, 3H) ; 3,60 (s, 2H) ; 4,88 (m, 1H) ; 6,26 (d, *J*=16 Hz, 1H) ; 6,62-6,99 (m, 3H) ; 7,86 (d, *J*=16 Hz, 1H)

RMN ¹³C (75 MHz ; CDCl₃) δ(ppm) : 20,0 ; 24,2 ; 26,0 ; 32,2 ; 74,0 ; 112,0 ; 114,1 ; 121,0 ; 128,5 ; 131,0 ; 133,0 ; 141,7 ; 145,0 ; 167,0

IR (cm⁻¹): 3402-3366 (N-H) ; 2934-2858 (C-H) ; 1696 (C=O) ; 1628 ; (C=C) ; 1497 ; 1449 ; 1305 ; 1255 ; 1169 (C-O) ; 1122 ; 1037 ; 1015 ; 979 ; 855 ; 813

MS (EI): m/z =: 259 [M⁺]

- Cyclohexyl (2E)-3-(2,4-dimethoxyphenyl)acrylate (**2h**)



Eluant de chromatographie: acétate d'éthyle/heptane 1/9

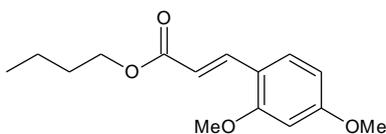
RMN ¹H (300 MHz ; CDCl₃) δ(ppm) : 1,17-1,86 (m, 10H) ; 3,75 (s, 3H) ; 3,78 (s, 3H) ; 4,81 (m, 1H) ; 6,32 (d, *J*=16 Hz, 1H) ; 6,37 (d, *J*=8 Hz, 2H) ; 7,34 (d, *J*=8 Hz, 1H) ; 7,78 (d, *J*=16 Hz, 1H)

RMN ¹³C (75 MHz ; CDCl₃) δ(ppm) : 22,9 ; 24,5 ; 30,8 ; 54,4 ; 71,3 ; 97,4 ; 104,1 ; 115,7 ; 129,4 ; 138,6 ; 158,7 ; 161,5 ; 166,3

IR (cm⁻¹): 2935-2857 (C-H) ; 1698 (C=O) ; 1602 (C=C) ; 1504 ; 1454 ; 1298 ; 1252 ; 1209 ; 1169 (C-O) ; 1031 ; 1017 ; 987 ; 940 ; 823 ; 797

MS (EI): m/z = 290 [M⁺]

- Butyl (2E)-3-(2 ;4-dimethoxyphenyl)acrylate (**2i**)



Eluant de chromatographie: acétate d'éthyle/heptane 1/9

RMN ¹H (300 MHz ; CDCl₃) δ(ppm) : 0,88 (t, *J*=8 Hz, 3H) ; 1,37 (m, 2H) ; 1,61 (m, 2H) ; 3,75 (s, 3H) ; 3,79 (s, 3H) ; 4,12 (t, *J*=8Hz, 2H) ; 6,33 (d, *J*=16Hz, 1H) ; 6,43 (m, 2H) ; 7,34 (d, *J*=8Hz, 1H) ; 7,80 (d, *J*=16Hz, 1H)

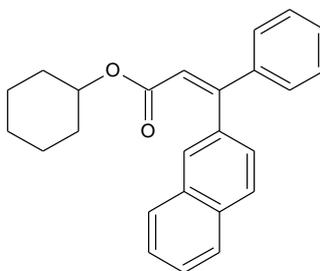
RMN ¹³C (75 MHz ; CDCl₃) δ(ppm) : 12,8 ; 18,1 ; 29,6 ; 54,9 ; 63,3 ; 97,7 ; 104,4 ; 115,3 ; 129,4 ; 139,1 ; 158,8 ; 161,7 ; 167,2

IR (cm⁻¹) : 2858-2839 (C-H) ; 1702 (C=O) ; 1602 (C=C) ; 1574 ; 1504 ; 1456 ; 1299 ; 1252 ; 1209 ; 1155 (C-O) ; 1029 ; 987 ; 823 ; 797

MS (EI): m/z = 264 [M⁺]

IV.5.3. β-β diarylation dissymétrique

- Cyclohexyl (2Z)-3-(2-naphtyl)-3-phenylacrylate (**3a**)



Eluant de chromatographie: acétate d'éthyle/heptane = 1/9

Rapport cis/trans : 50/50 ;

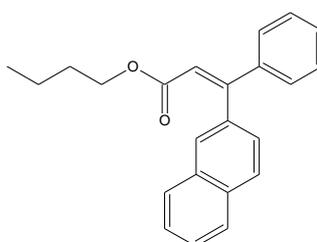
RMN ¹H (300 MHz ; CDCl₃) δ(ppm) : 0,81-1,82 (m, 20H) ; 4,49-4,81 (m, 2H) ; 6,19 (s, 1H) ; 6,72 (s, 1H) ; 7,25-7,95 (m, 24H)

RMN ¹³C (75 MHz ; CDCl₃) δ(ppm) : 22,6 ; 24,2 ; 25,7 ; 32,0 ; 73,7 ; 74,2 ; 119,5 ; 121,7 ; 123,7-140,4 ; 154,2 ; 155,0 ; 165,8 ; 166,3

IR (cm⁻¹): 3056-2934-2857 (C-H) ; 1714 (C=O) ; 1613 (C=C) ; 1492 ; 1446 ; 1351 ; 1255 ; 1163 (C-O) ; 1122 ; 1038 ; 1014 ; 985 ; 863 ; 798 ; 770 ; 695

MS (ED): m/z = 356 [M⁺]

- Butyl (2Z)-3-(2-naphtyl)-3-phenylacrylate (**3b**)



Eluant de chromatographie: acétate d'éthyle/heptane = 0,05/0,95

Rapport cis/trans : 50/50 ;

RMN ¹H (300 MHz ; CDCl₃) δ(ppm) : 0,57 (t, J=8Hz, 3H) ; 0,76 (m, 5H) ; 1,01 (m, 2H) ; 1,17 (m, 2H) ; 1,41 (m, 2H) ; 3,68 (t, J=8Hz ; 2H) ; 4,00 (t, J=8Hz ; 2H) ; 6,10 (s, 1H) ; 6,62 (s, 1H) ; 7,18-7,85 (m, 24H)

RMN ¹³C (75 MHz ; CDCl₃) δ(ppm) : 12,5 ; 17,8 ; 18,1 ; 29,2 ; 29,5 ; 63,0 ; 63,2 ; 118,6 ; 120,5 ; 124,0-128,4 ; 130,2 ; 130,6 ; 132,5 ; 132,9 ; 136,0 ; 138,5 ; 139,0 ; 153,2 ; 154,0 ; 165,0 ; 165,4

IR (cm⁻¹): 3057-2957-2871 (C-H) ; 1720 (C=O) ; 1614 (C=C) ; 1463 ; 1445 ; 1350 ; 1271 ; 1253 ; 1155 (C-O) ; 1061 ; 1018 ; 876 ; 798 ; 772 ; 736 ; 695

MS (ED): m/z =330 [M⁺]

IV.6. Stabilité du glycérol

Dans nos conditions expérimentales, la triéthylamine (9 mmol) et le Pd/AP (200 mg, 0,09 eq de Pd) sont agités sous air à 120°C durant 48 heures dans 2,5 mL de glycérol. A la fin de la réaction, la phase glycérol est analysée par RMN ¹H et par CPG.

IV.7. Recyclage du catalyseur

Le cyclohexylacrylate (3 mmol, 1eq), le iodobenzène (9 mmol, 3eq), la triéthylamine (18 mmol, 6eq) et le Pd/AP (200 mg, 0,09 eq de Pd) sont agités sous air à 120°C durant 30 heures dans 2,5 mL de glycérol. A la fin de la réaction, le produit formé est extrait avec 6×6 mL

d'heptane chaud. Du iodobenzène (9 mmol, 3eq), du cyclohexylacrylate (3 mmol, 1eq) et de la triéthylamine (18 mmol, 6eq) sont alors réintroduits dans le milieu réactionnel et une seconde réaction est effectuée. La phase récupérée issue de la première réaction est alors évaporée sous vide et le résidu obtenu est purifié sur chromatographie sur gel de silice grâce à un éluant heptane/acétate d'éthyle. Après les cycles 4 et 8, le Pd/AP est extrait du glycérol en utilisant du CHCl_3 . La phase organique est ensuite séchée avec du MgSO_4 . Après évaporation, le catalyseur est réutilisé en présence de glycérol « frais » et des réactifs.

V. EXTRACTION AU CO_2 SUPERCRITIQUE

V.1. Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

Les injections ont été réalisées sur une chromatographie en phase gazeuse Varian 3300 équipée d'une colonne BPX5 (12 m × 0,22 m, épaisseur de phase de 0,25 μm) fournie par SGE, d'un détecteur à ionisation de flamme et d'un injecteur on-column.

Pour connaître exactement la composition de la phase extraite, les produits ont été analysés par CPG en suivant le programme décrit précédemment. Pour réaliser la quantification, les coefficients de réponse de chaque produit ont été déterminés par la méthode de l'étalonnage externe (Tableau 22).

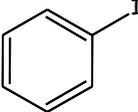
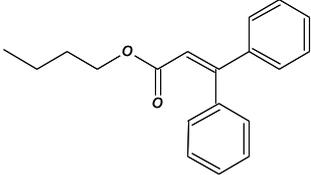
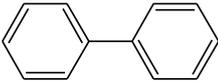
Composé	Coefficient de réponse
	1,598
	4,488
	4,033

Tableau 22 : Coefficients de réponse déterminés pour l'analyse par CPG

V.2. Extraction au CO₂ supercritique

V.2.1. Mélange réactionnel à extraire

Les réactions ont été réalisées à partir d'un mélange stœchiométrique d'acrylate de butyle (48 mmol), d'iodobenzène (96 mmol) et de triéthylamine (96 mmol). Les réactifs ont ensuite été chauffés à 120°C dans 80 mL de glycérol en présence de 0,9% mol de palladium dispersé sur un support aminopolysaccharide. Après 52 heures de réaction, 95% du iodobenzène ont été consommés.

V.2.2. Montage d'extraction au CO₂ supercritique

Le mélange réactionnel a été placé dans un appareillage pilote SEPAREX SF200 puis extrait en continu avec du CO₂ supercritique à 250 bars et 50°C (Figures 96 et 97).

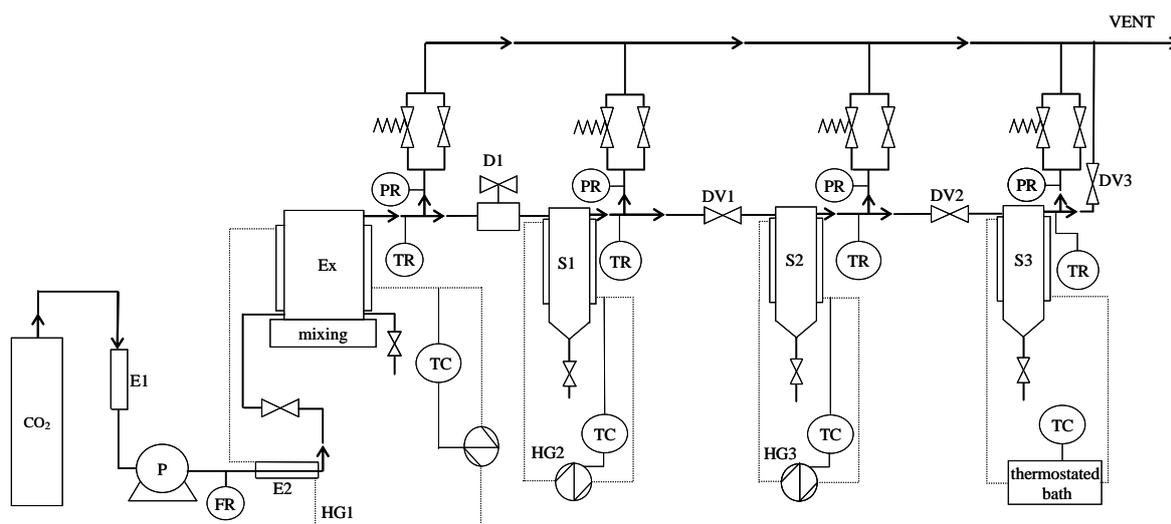


Figure 96 : Description du procédé d'extraction au CO₂ supercritique utilisé
Ex : extracteur 200mL ; P : pompe ; E : échangeurs thermiques ; HG : groupe chauffant ; TC : contrôle de température ; TR : régulation de température ; PR : régulation de pression ; D : détendeur ; DV : vannes micrométriques ; S : séparateurs

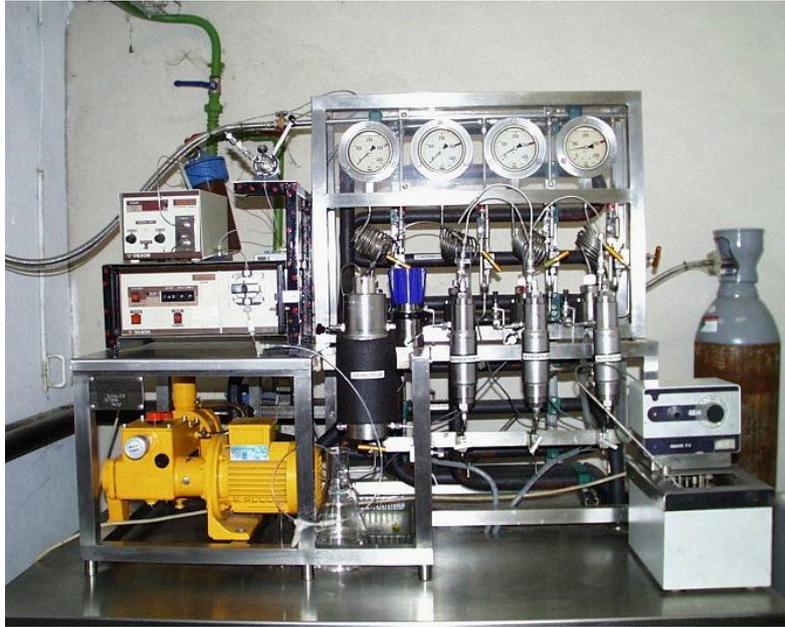


Figure 97 : Photographie du procédé d'extraction au CO₂ supercritique utilisé

Conclusion générale

Au cours de ces travaux de thèse, nous cherchions à savoir si le glycérol pouvait être considéré comme un solvant « vert » au même titre que l'eau ou les liquides ioniques par exemple. Non seulement les résultats montrent qu'il peut être considéré comme tel mais que le glycérol représente un solvant prometteur notamment pour la catalyse ou la chimie supramoléculaire.

Les différentes expériences réalisées nous ont alors permis de mettre en avant certains avantages et inconvénients relatifs à l'utilisation du glycérol en tant que solvant.

Parmi les avantages principaux du glycérol nous noterons que celui-ci est peu onéreux, naturel, abondant, non inflammable. De plus, le glycérol possède des propriétés physico-chimiques intéressantes telles qu'une forte température d'ébullition, une faible pression de vapeur saturante ainsi qu'une faible solubilité avec les solvants organiques et le CO₂ supercritique permettant ainsi une extraction aisée des produits de la réaction et le recyclage du catalyseur.

Cependant, certains inconvénients sont à prendre en compte car le glycérol présente une forte réactivité vis à vis des acides, bases et certains métaux de transition. Cela nécessite alors des conditions opératoires et/ou des catalyseurs spécifiques. De plus, la viscosité importante du glycérol représente un frein pouvant induire des problèmes de transfert de matière. Pour contourner cette problématique, le glycérol doit être utilisé à des températures supérieures à 50°C.

Ces différentes propriétés permettent alors d'affirmer que le glycérol est un solvant « vert ». Celui-ci présente les avantages des liquides ioniques ou encore du polyéthylène glycol (PEG) en raison de sa haute température d'ébullition, de sa faible tension de vapeur et de sa faible solubilité dans le CO₂ supercritique. Cependant, contrairement à ces derniers dont la synthèse est souvent problématique, le glycérol est naturellement abondant. Par rapport à l'eau, le glycérol possède de fortes similitudes que cela soit dans sa non toxicité, son faible coût, son ininflammabilité ou bien encore dans la réalisation d'une catalyse. Ainsi, le glycérol s'insère entre ces deux familles de solvants (Figure 98).

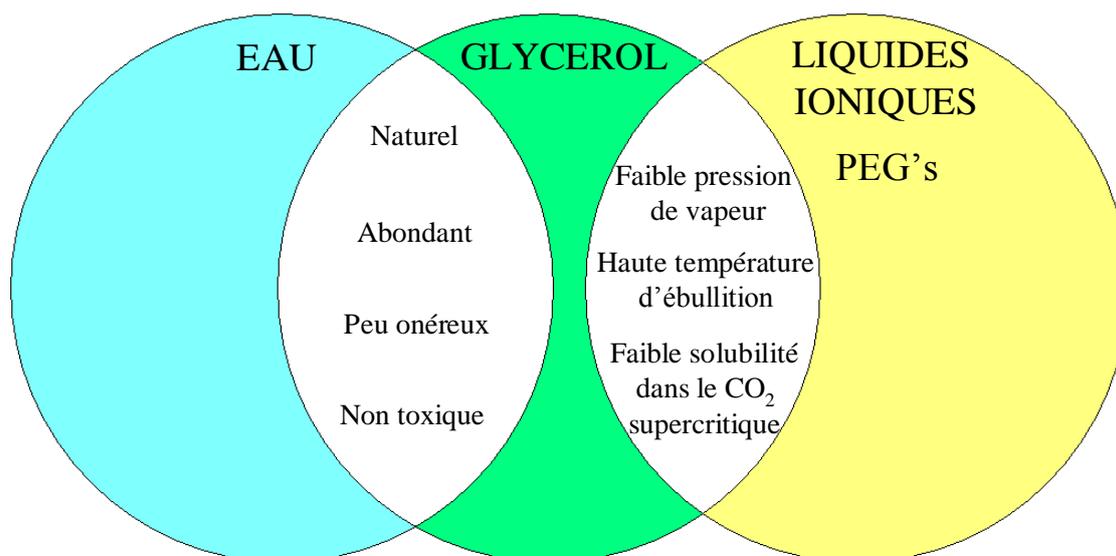


Figure 98 : Le glycérol : un solvant entre l'eau et les liquides ioniques

Les travaux décrits dans ce manuscrit ont été réalisés dans du glycérol présentant une haute pureté (>99%). L'une des perspectives envisagées serait d'utiliser de la glycérine brute. En effet, le glycérol produit industriellement, appelé glycérine, est un mélange de glycérol (80%), d'eau (15%) et de sels (5%). Cependant dans d'autres cas, comme par exemple le procédé de préparation d'esters par catalyse hétérogène, la pureté du glycérol est de l'ordre de 90 % voire plus. L'utilisation directe de ces différentes qualités de glycérine en tant que solvant contribuerait alors à abaisser l'impact environnemental global des procédés correspondants.

Bibliographie

1. C. K. Z. Andrade and L. M. Alves, *Curr. Org. Chem.*, 2005, **9**, 195-218.
2. J. M. DeSimone, *Science*, 2002, **297**, 799-803.
3. W. Leitner, *Green Chem.*, 2008, **10**, 1023-1023.
4. W. Leitner, *Green Chem.*, 2009, **11**, 603-603.
5. W. Leitner, K. R. Seddon and P. Wasserscheid, *Green Chem.*, 2003, **5**, G28-G28.
6. J. H. Clark and S. J. Tavener, *Org. Process Res. Dev.*, 2007, **11**, 149-155.
7. P. T. Anastas and J. C. Warner, *Green Chemistry : Theory and Practice*, Oxford University Press., New-York, 1998.
8. R. L. Gardas, H. F. Costa, M. G. Freire, P. J. Carvalho, I. M. Marrucho, I. M. A. Fonseca, A. G. M. Ferreira and J. A. P. Coutinho, *J. Chem. Eng. Data*, 2008, **53**, 805-811.
9. M. J. Earle, J. Esperanca, M. A. Gilea, J. N. C. Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon and J. A. Widegren, *Nature*, 2006, **439**, 831-834.
10. M. Smiglak, W. M. Reichert, J. D. Holbrey, J. S. Wilkes, L. Y. Sun, J. S. Thrasher, K. Kirichenko, S. Singh, A. R. Katritzky and R. D. Rogers, *Chem. Commun.*, 2006, 2554-2556.
11. P. T. P. Thi, C. W. Cho and Y. S. Yun, *Water Res.*, **44**, 352-372.
12. K. E. Johnson, R. M. Pagni and J. Bartmess, *Monatshefte Fur Chemie*, 2007, **138**, 1077-1101.
13. Y. L. Gu, J. J. Peng, K. Qiao, H. Z. Yang, F. Shi and Y. Q. Deng, *Prog. Chem.*, 2003, **15**, 222-241.
14. J. C. Hao and T. Zemb, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2007, **12**, 129-137.
15. B. Betzemeier and P. Knochel, in *Modern Solvents in Organic Synthesis*, 1999, pp. 61-78.
16. J. Moineau, G. Pozzi, S. Quici and D. Sinou, *Tetrahedron Lett.*, 1999, **40**, 7683-7686.
17. I. T. Horvath, *Accounts Chem. Res.*, 1998, **31**, 641-650.
18. K. C. Lowe, *Blood Rev.*, 1999, **13**, 171-184.
19. P. B. Balbuena, K. P. Johnston, P. J. Rossky and J. K. Hyun, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 3806-3814.
20. P. G. Jessop, Y. Hsiao, T. Ikariya and R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 8851-8852.
21. O. Krocher, R. A. Koppel and A. Baiker, *Chem. Commun.*, 1997, 453-454.
22. M. G. Hitzler and M. Poliakoff, *Chem. Commun.*, 1997, 1667-1668.
23. P.G.Jessop and W.Leitner, *Chemical synthesis using supercritical fluids*, Wiley VCH, Weinheim, 1999.
24. S. V. Dzyuba and R. A. Bartsch, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 2003, **42**, 148-150.
25. S. Keskin, D. Kayrak-Talay, U. Akman and O. Hortacsu, *J. Supercrit. Fluids*, 2007, **43**, 150-180.
26. A. Bosmann, G. Francio, E. Janssen, M. Solinas, W. Leitner and P. Wasserscheid, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 2001, **40**, 2697-2699.
27. M. Roth, *Journal of Chromatography A*, 2009, **1216**, 1861-1880.
28. G.Knothe, J.V.Gerpen and J.Krahl, *The biodiesel Handbook*, 2004.
29. P. F. F. Amaral, T. F. Ferreira, G. C. Fontes and M. A. Z. Coelho, *Food Bioprod. Process.*, 2009, **87**, 179-186.
30. L. C. Meher, D. V. Sagar and S. N. Naik, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2006, **10**, 248-268.
31. D. C. Rideout and R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 7816-7817.
32. R. Breslow, U. Maitra and D. Rideout, *Tetrahedron Lett.*, 1983, **24**, 1901-1904.
33. R. Breslow and U. Maitra, *Tetrahedron Lett.*, 1984, **25**, 1239-1240.

34. P. A. Grieco, P. Garner and Z. He, *Tetrahedron Lett.*, 1983, **24**, 1897-1900.
35. P. A. Grieco, K. Yoshida and P. Garner, *J. Org. Chem.*, 1983, **48**, 3137-3139.
36. S. Narayan, J. Muldoon, M. G. Finn, V. V. Fokin, H. C. Kolb and K. B. Sharpless, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 2005, **44**, 3275-3279.
37. W. N. L. a. W. Wite, E.F., *J.Org.Chem*, 1970, **35**, 2196-3585.
38. C. J. Cramer and D. G. Truhlar, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 8794-8799.
39. C. J. Li and L. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, 2006, **35**, 68-82.
40. D. Sarma, S. S. Pawar, S. S. Deshpande and A. Kumar, *Tetrahedron Lett.*, 2006, **47**, 3957-3958.
41. A. Meijer, S. Otto and J. Engberts, *J. Org. Chem.*, 1998, **63**, 8989-8994.
42. Y. S. Jung and R. A. Marcus, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 5492-5502.
43. F. P. Fringuelli, O ; Pizzo, F, *Organic Synthesis in water*, Blackie Academic & Professional : London, 1998.
44. S. Kobayashi, *Organic Synthesis in water*, Blackie Academic & Professional : London, 1998.
45. W. S. Lu and T. H. Chan, *J. Org. Chem.*, 2001, **66**, 3467-3473.
46. T. P. Loh and J. R. Zhou, *Tetrahedron Lett.*, 1999, **40**, 9115-9118.
47. C. J. Li and T. H. Chan, *Tetrahedron*, 1999, **55**, 11149-11176.
48. V. V. Fokin and K. B. Sharpless, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 2001, **40**, 3455-+.
49. R. A. Johnson, Sharpless, K.B, *Catalytic Assymmetric Synthesis*, VCH : Weinheim, 2000.
50. M. Frohn and Y. Shi, *Synthesis*, 2000, 1979-2000.
51. B. H. Cornils, W.A, *Aqueous Phase Organometallic Catalysis Concpet and Applications*, Wiley-VCH : Weinheim, 1998.
52. U. Nagel and J. Albrecht, *Top. Catal.*, 1998, **5**, 3-23.
53. Y. Hayashi, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 2006, **45**, 8103-8104.
54. S. H. Yalkowsky, *Solubility and solubilization in aqueous media*, Oxford University Press : New-York, 1999.
55. J. F. W. Keana, A. P. Guzikowski, C. Morat and J. J. Volwerk, *J. Org. Chem.*, 1983, **48**, 2661-2666.
56. P. A. Grieco, P. Galatsis and R. F. Spohn, *Tetrahedron*, 1986, **42**, 2847-2853.
57. K. Itami, T. Nokami and J. Yoshida, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 2001, **40**, 1074-+.
58. W. Saenger, *In Inclusion compounds*, Academic Press, London, 1984.
59. H. P. Ye, W. Tong and V. T. Dsouza, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 5470-5472.
60. A. Nowicki, Y. Zhang, B. Leger, J. P. Rolland, H. Bricout, E. Monflier and A. Roucoux, *Chem. Commun.*, 2006, 296-298.
61. A. Denicourt-Nowicki, A. Ponchel, E. Monflier and A. Roucoux, *Dalton Trans.*, 2007, 5714-5719.
62. A. Cassez, N. Kania, F. Hapiot, S. Fourmentin, E. Monflier and A. Ponchel, *Catal. Commun.*, 2008, **9**, 1346-1351.
63. A. Cassez, A. Ponchel, F. Hapiot and E. Monflier, *Org. Lett.*, 2006, **8**, 4823-4826.
64. K. Shinoda, *Principles of Solutions and Solubility*, Marcel Dekker, New York, 1978, p123.
65. A. M. Schwartz, J. W. Perry and J. Berch, *Surface Active Agents and Detergents, vol II*, R. Krieger Pub.Co, New York, 1977.
66. J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell and B. W. Ninham, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions II*, 1976, **72**, 1525-1568.
67. J. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, Academic press limited, London NW1 7DX, 1992.

68. T. Kunitake, Y. Okahata, M. Shimomura, S. I. Yasunami and K. Takarabe, *Journal of the American Chemical Society*, 1981, **103**, 5401-5413.
69. M. J. McClements, in *Food Emulsions : Principles, Practice and Techniques*, ed. C. Press, Boca Raton, 1999.
70. E. Dickinson, *Les colloïdes alimentaires (Traduction J.L Courthaudon et M. LeMestre)*, Masson. Ed, Paris, 1996.
71. S. Tascioglu, *Tetrahedron*, 1996, **52**, 11113-11152.
72. K. Manabe, X. M. Sun and S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 10101-10102.
73. R. W. Hay, *Lewis Acid Catalysis and the reactions of coordinated ligands. In Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press : Oxford, 1987.
74. H. Yamamoto, *Lewis Acids in Organic Synthesis*, Wiley-VCH : Weinheim, 2000.
75. S. Kobayashi, *Lanthanide Triflate-Catalysed Carbon-Carbon Bond-Forming Reactions in Organic Synthesis. In Chemistry and Use in Organic Synthesis*, Springer : Heidelberg, 1999.
76. S. Kobayashi, *Eur. J. Org. Chem.*, 1999, 15-27.
77. S. Kobayashi, *Synlett*, 1994, 689-701.
78. S. Kobayashi, *Chem. Lett.*, 1991, 2187-2190.
79. S. Kobayashi and I. Hachiya, *J. Org. Chem.*, 1994, **59**, 3590-3596.
80. S. Kobayashi, T. Wakabayashi, S. Nagayama and H. Oyamada, *Tetrahedron Lett.*, 1997, **38**, 4559-4562.
81. S. Kobayashi and K. Manabe, *Accounts Chem. Res.*, 2002, **35**, 209-217.
82. J.H.Hildebrand, J.M.Prausnitz and R.L.Scott, *Regular and related solutions*, Princeton, NJ, 1970.
83. J. H. Hildebrand and R.L.Scott, *Regular solutions*, Englewood Cliffs, NJ, 1962.
84. J. H. Hildebrand and R.L.Scott, *Solubilty of new electrolytes, 3rd Ed*, Dover, New York, 1964.
85. D.F.Evans and D.D. Miller, *Organized Solutions and Their Manifestations in Polar Solvents*, in *Organized Solutions. Surfactants in Science and Technology. Surfactant Science Series*, S.E. Friberg and B. Lindman, Marcel Dekker, New York, 1992.
86. W.C.M.Lewis, *Trans. Farad. Soc.*, 1911, **7**, 94.
87. M. L. Corrin and W. D. Harkins, *J. Chem. Phys.*, 1946, **14**, 640.
88. M. Sjöberg, U. Henriksson and T. Warnheim, *Langmuir*, 1990, **6**, 1205-1211.
89. S. Kolay, K. K. Ghosh and P. Quagliotto, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, 2009, **348**, 234-239.
90. M. S. Bakshi, *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.*, 1993, **89**, 4323-4326.
91. T. Warnheim, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 1997, **2**, 472-477.
92. A. Ceglie, G. Colafemmina, M. Dellamonica, U. Olsson and B. Jonsson, *Langmuir*, 1993, **9**, 1449-1455.
93. M. S. Akhter and S. M. Alawi, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, 2000, **173**, 95-100.
94. J. Aguiar, J. A. Molina-Bolivar, J. M. Peula-Garcia and C. C. Ruiz, *J. Colloid Interface Sci.*, 2002, **255**, 382-390.
95. A. Belmajdoub, K. Elbayed, J. Brondeau, D. Canet, I. Rico and A. Lattes, *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**, 3569-3573.
96. T. Perche, X. Auvray, C. Petipas and R. Anthore, *Langmuir*, 1997, **13**, 1475-1480.
97. T. Perche, X. Auvray, C. Petipas, R. Anthore, I. Rico, A. Lattes and M. C. Bellissent, *J. Phys. I*, 1992, **2**, 923-942.
98. I. Rico and A. Lattes, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 5870-5872.
99. A. Lattes, E. Perez and I. Rico-Lattes, *C. R. Chim.*, 2009, **12**, 45-53.
100. L. G. Ionescu and D. S. Fung, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1981, **54**, 2503-2506.

101. D. F. Evans, R. Lumry and M. S. Ramadam, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.*, 1985, **189**, 160-COLL.
102. M. S. Ramadan, D. F. Evans and R. Lumry, *J. Phys. Chem.*, 1983, **87**, 4538-4543.
103. M. S. Ramadan, D. F. Evans, R. Lumry and S. Philson, *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**, 3405-3408.
104. R. Nagarajan and C. C. Wang, *J. Colloid Interface Sci.*, 1996, **178**, 471-482.
105. R. Nagarajan and C. C. Wang, *Langmuir*, 2000, **16**, 5242-5251.
106. C. C. Ruiz, *Colloid Polym. Sci.*, 1999, **277**, 701-707.
107. C. C. Ruiz, L. Diaz-Lopez and J. Aguiar, *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, **305**, 293-300.
108. G. D'Errico, D. Ciccarelli and O. Ortona, *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, **286**, 747-754.
109. N. Takisawa, M. Thomason, D. M. Bloor and E. Wynjones, *J. Colloid Interface Sci.*, 1993, **157**, 77-81.
110. T. Warnheim and A. Jonsson, *J. Colloid Interface Sci.*, 1988, **125**, 627-633.
111. R. Palepu, H. Gharibi, D. M. Bloor and E. Wynjones, *Langmuir*, 1993, **9**, 110-112.
112. C. C. Ruiz, J. A. Molina-Bolivar, J. Aguiar, G. MacIsaac, S. Moroze and R. Palepu, *Langmuir*, 2001, **17**, 6831-6840.
113. A. Wolfson and C. Dlugy, *Chem. Pap.*, 2007, **61**, 228-232.
114. A. Wolfson, C. Dlugy and Y. Shotland, *Environ. Chem. Lett.*, 2007, **5**, 67-71.
115. A. Karleskind, *Manuel des corps gras*, Lavoisier Ed, Vol 1, 1992.
116. J. W. McBain, *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 1636-1640.
117. J. W. McBain and C. S. Salmon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1920, **42**, 426-460.
118. M. Benrraou, B. L. Bales and R. Zana, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 13432-13440.
119. B. L. Bales, K. Tiguida and R. Zana, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 14948-14955.
120. R. Zana, M. Benrraou and B. L. Bales, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 18195-18203.
121. R. Zana, J. Schmidt and Y. Talmon, *Langmuir*, 2005, **21**, 11628-11636.
122. R. Zana, *Langmuir*, 2004, **20**, 5666-5668.
123. M. Dubois, B. Deme, T. Gulik-Krzywicki, J.-C. Dedieu, C. Vautrin, S. Desert, E. Perez and T. Zemb, *Nature*, 2001, **411**, 672-675.
124. T. Zemb, M. Dubois, B. Demé and T. Gulik-Krzywicki, *Science*, 1999, **283**, 816-819.
125. P. Terech, N. M. Sangeetha, B. Deme and U. Maitra, *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**, 12270-12276.
126. E. Sackmann and R. Lipowsky, *Structure and dynamics of membranes*, North-Holland, Amsterdam, 1995.
127. Y. Pouilloux, S. Abro, C. Vanhove and J. Barrault, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 1999, **149**, 243-254.
128. Y. Pouilloux, S. Metayer and J. Barrault, *Comptes Rendus Acad. Sci. Ser. II C*, 2000, **3**, 589-594.
129. C. Otero, J. A. Arcos, M. A. Berrendero and C. Torres, *J. Mol. Catal. B-Enzym.*, 2001, **11**, 883-892.
130. K. Hill and O. Rhode, *Fett-Lipid*, 1999, **101**, 25-33.
131. E. Kaler, A. Murthy, B. Rodriguez and J. Zasadzinski, *Science*, 1989, **245**, 1371-1374.
132. M. Mao, J. B. Huang, B. Y. Zhu and J. P. Ye, *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, **106**, 219-225.
133. M. Villeneuve, S. Kaneshina, T. Imae and M. Aratono, *Langmuir*, 1999, **15**, 2029-2036.
134. A. Shioi and T. A. Hatton, *Langmuir*, 2002, **18**, 7341-7348.
135. E. Marques, A. Khan, M. D. Miguel and B. Lindman, *Journal of Physical Chemistry*, 1993, **97**, 4729-4736.
136. R. A. Salkar, D. Mukesh, S. D. Samant and C. Manohar, *Langmuir*, 1998, **14**, 3778-3782.

137. M. Bergstrom and J. S. Pedersen, *Langmuir*, 1998, **14**, 3754-3761.
138. M. Bergstrom, J. S. Pedersen, P. Schurtenberger and S. U. Egelhaaf, *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, **103**, 9888-9897.
139. A. Pasc-Banu, R. Stan, M. Blanzat, E. Perez, I. Rico-Lattes, A. Lattes, T. Labrot and R. Oda, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, 2004, **242**, 195-201.
140. M. Blanzat, E. Perez, I. Rico-Lattes, D. Prome, J. C. Prome and A. Lattes, *Langmuir*, 1999, **15**, 6163-6169.
141. J.-P. Douliez, L. Navailles and F. Nallet, *Langmuir*, 2006, **22**, 622-627.
142. J. C. Hao, W. M. Liu, G. Y. Xu and L. Q. Zheng, *Langmuir*, 2003, **19**, 10635-10640.
143. Y. L. Lee, Y. C. Yang and Y. J. Shen, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 4662-4667.
144. J. M. Gebicki and M. Hicks, *Nature*, 1973, **243**, 232-234.
145. W. Hargreaves and D. W. Deamer, *Biochemistry*, 1978, **17**, 3759-3768.
146. K. Morigaki and P. Walde, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2007, **12**, 75-80.
147. K. Morigaki, P. Walde, M. Misran and B. H. Robinson, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2003, **213**, 37-44.
148. H. Fukuda, A. Goto, H. Yoshioka, R. Goto, K. Morigaki and P. Walde, *Langmuir*, 2001, **17**, 4223-4231.
149. S. A. Stevenson and G. J. Blanchard, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 13005-13010.
150. P. Walde, R. Wick, M. Fresta, A. Mangone and P. L. Luisi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 11649-11654.
151. C. L. Apel, D. W. Deamer and M. N. Mautner, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*, 2002, **1559**, 1-9.
152. K. Golemanov, N. D. Denkov, S. Tcholakova, M. Vethamuthu and A. Lips, *Langmuir*, 2008, **24**, 9956-9961.
153. P. Walde, R. Wick, M. Fresta, A. Mangone and P. L. Luisi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 11649-11654.
154. E. Blochliger, M. Blocher, P. Walde and P. L. Luisi, *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, **102**, 10383-10390.
155. W. Helfrich, *Z Naturforsch*, 1973, **28**, 693-703.
156. S. E. Friberg, A. J. I. Ward and D. W. Larsen, *Langmuir*, 1987, **3**, 735-737.
157. L. M. Zhai, J. Y. Zhang, Q. X. Shi, W. J. Chen and M. Zhao, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, **284**, 698-703.
158. Y. Nakahara, T. Kida, Y. Nakatsuji and M. Akashi, *Langmuir*, 2005, **21**, 6688-6695.
159. K. P. Ananthapadmanabhan, E. D. Goddard, N. J. Turro and P. L. Kuo, *Langmuir*, 1985, **1**, 352-355.
160. B. Novales, L. Navailles, M. Axelos, F. Nallet and J. P. Douliez, *Langmuir*, 2008, **24**, 62-68.
161. M. Kumar, B. P. Tripathi, A. Saxena and V. K. Shahi, *Electrochim. Acta*, 2009, **54**, 1630-1637.
162. T. Shimizu, M. Masuda and H. Minamikawa, *Chemical Review*, 2005, **105**, 1401-1443.
163. H. Zhu, G. John and B. Wei, *Chemical and Physics Letters*, 2005, **405**, 49-52.
164. M. Blanzat, S. Massip, V. Speciale, E. Perez and I. Rico-Lattes, *Langmuir*, 2001, **17**, 3512-3514.
165. S. Kamiya, H. Minamikawa, H. J. Jong, Y. Bo, M. Mitsutoshi and T. Shimizu, *Langmuir*, 2005, **21**, 743-750.
166. M. Masuda and T. Shimizu, *Langmuir*, 2004, **20**, 5969-5977.
167. J.-P. Douliez, L. Lavenant and D. Renard, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, **266**, 477-480.

168. M. S. Spector, K. R. K. Easwaran, G. Jyothi, J. V. Selinger, A. Singh and J. M. Schnur, *PNAS*, 1996, **93**, 12943-12946.
169. M. S. Spector, J. V. Selinger and J. M. Schnur, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 8533-8539.
170. M. S. Spector, J. V. Selinger, A. Singh, J. M. Rodriguez, R. R. Price and J. M. Schnur, *Langmuir*, 1998, **14**, 3493-3500.
171. M. S. Spector, C. E. Price and J. M. Schnur, *Advanced materials*, 1999, **11**, 337-340.
172. S. Pakhomov, R. P. Hammer, B. K. Mishra and B. N. Thomas, *PNAS*, 2003, **100**, 3040-3042.
173. J. V. Selinger, M. S. Spector and J. M. Schnur, *Journal of physical Chemistry*, 2001, **105**, 7157-7169.
174. U. Seifert, J. Shillcock and P. Nelson, *Physical review Letters*, 1996, **77**, 5237-5240.
175. A. L. Fameau, B. Houinsou-Houssou, B. Novales, L. Navailles, F. Nallet and J. P. Douliez, *J. Colloid Interface Sci.*, 2010, **341**, 38-47.
176. J.-P. Douliez, C. Gaillard, L. Navailles and F. Nallet, *Langmuir*, 2006, **22**, 2942-2945.
177. J.-P. Douliez, B. Pontoire and C. Gaillard, *ChemPhysChem*, 2006, **7**, 2071-2073.
178. C. Gaillard, B. Novales, F. Jérôme and J.-P. Douliez, *Chemistry of Materials*, 2008, **20**, 1206-1208.
179. J. Penfold, E. Staples, I. Tucker and P. Cummins, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, **185**, 424-431.
180. P. Terech and Y. Talmon, *Langmuir*, 2002, **18**, 7240-7244.
181. G. Friedel, *Ann. Phys*, 1922, **18**, 273.
182. I. Danielson, *Lyotropic Liquid Crystals*, American Chemical Society: Washington DC, 1976.
183. D. Varade, K. Aramaki and C. Stubenrauch, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, 2008, **315**, 205-209.
184. K. Binnemans, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 4148-4204.
185. X. Auvray, T. Perche, C. Petipas, R. Anthore, M. J. Marti, I. Rico and A. Lattes, *Langmuir*, 1992, **8**, 2671-2679.
186. X. Auvray, T. Perche, R. Anthore, C. Petipas, I. Rico and A. Lattes, *Langmuir*, 1991, **7**, 2385-2393.
187. X. Auvray, C. Petipas, R. Anthore, I. Rico and A. Lattes, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 7458-7464.
188. T. Warnheim, A. Jonsson and M. Sjöberg, *Progr Colloid Polym Sci*, 1990, **82**, 271-279.
189. A. J. I. Ward and S. E. Friberg, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.*, 1989, **198**, 91-COLL.
190. S. E. Friberg, Y. C. Liang and F. E. Lockwood, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 1987, **8**, 407-422.
191. X. Auvray, R. Anthore, C. Petipas, I. Rico and A. Lattes, *Comptes Rendus De L Academie Des Sciences Serie Ii*, 1988, **306**, 695-698.
192. H. D. Dorfler and A. Senst, *Colloid Polym. Sci.*, 1993, **271**, 173-189.
193. N. Moucharafieh and S. E. Friberg, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1979, **49**, 231-238.
194. J. Davis, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*, 1983, **737**, 117-171.
195. K. Gawrisch and L. L. Holte, *Chemistry and Physics of Lipids*, 1996, **81**, 105-116.
196. V. Berejnov, V. Cabuil, R. Perzynski and Y. Raikher, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 7132-7138.
197. S. E. Friberg and P. Liang, *Colloid Polym. Sci.*, 1986, **264**, 449-453.
198. A. K. Davies, E. J. Land, S. Navaratnam, B. J. Parsons and G. O. Phillips, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1979, **75**, 22.

199. L. Levy, T. N. Tozer, L. D. Tuck and D. B. Loveland, *J. Med. Chem.*, 1972, **15**, 898.
200. J.-P. Douliez, *Langmuir*, 2004, **20**, 1543-1550.
201. B. Novales, L. Navailles, M. Axelos, F. Nallet and J.-P. Douliez, *Langmuir*, 2008, **24**, 62-68.
202. J. Fan, S. W. Boettcher, C. K. Tsung, Q. Shi, M. Schierhorn and G. D. Stucky, *Chemistry of Materials*, 2008, **20**, 909-921.
203. F. Caruso, Y. Wang and A. Yu, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.*, 2005, **229**, 545-COLL.
204. A. Karam, Y. L. Gu, F. Jerome, J. P. Douliez and J. Barrault, *Chem. Commun.*, 2007, 2222-2224.
205. A. Imhof and D. J. Pine, *Nature*, 1997, **389**, 948-951.
206. J. Y. Fang, T. L. Hwang and Y. L. Huang, *Curr. Nanosci.*, 2006, **2**, 55-70.
207. C. Washington, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 1996, **20**, 131-145.
208. J-M Aubry and H. Sebag, *Formulation cosmétique: Matières premières, concepts et procédés innovants*, 2006.
209. O. Glatter and O. Kratky, *Small Angle Neutron Scattering*, Academic Press, London, 1982.
210. J. Seelig, *Quart. Rev. Biophys.*, 1977, **10**, 353-418.
211. W. E. M. Gloor, B.H ; Ulrich, R.D, *Ind.Eng.Chem.*, 1950, **42**, 2150.
212. T. M. Mizoroki, K ; Ozaki, A, *Bull.Chem.Soc.Jpn*, 1971, **44**, 581.
213. R. F. N. Heck, J.P.Jr, *J.Org.Chem.*, 1972, **37**, 2320.
214. K. Itami, K. Mitsudo, T. Kamei, T. Koike, T. Nokami and J. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 12013-12014.
215. K. Itami, M. Mineno, N. Muraoka and J. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 11778-11779.
216. K. Itami, K. Tonogaki, Y. Ohashi and J. Yoshida, *Org. Lett.*, 2004, **6**, 4093-4096.
217. K. Itami, Y. Ohashi and J. Yoshida, *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 2778-2792.
218. K. Itami, T. Nokami, Y. Ishimura, K. Mitsudo, T. Kamei and J. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 11577-11585.
219. K. Tonogaki, K. Soga, K. Itami and J. I. Yoshida, *Synlett*, 2005, 1802-1804.
220. P. Nilsson, M. Larhed and A. Hallberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 8217-8225.
221. G. Zou, W. Huang, Y. J. Xiao and J. Tang, *New J. Chem.*, 2006, **30**, 803-809.
222. S. B. Park and H. Alper, *Org. Lett.*, 2003, **5**, 3209-3212.
223. V. Calo, A. Nacci, A. Monopoli, L. Lopez and A. di Cosmo, *Tetrahedron*, 2001, **57**, 6071-6077.
224. T. Sugihara, M. Takebayashi and C. Kaneko, *Tetrahedron Lett.*, 1995, **36**, 5547-5550.
225. M. MorenoManas, M. Perez and R. Pleixats, *Tetrahedron Lett.*, 1996, **37**, 7449-7452.
226. X. Xu, P. Liu, S. H. Li, P. Zhang and X. Y. Wang, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2006, **88**, 217-223.
227. J. J. E. Hardy, S. Hubert, D. J. Macquarrie and A. J. Wilson, *Green Chem.*, 2004, **6**, 53-56.
228. K. R. Reddy, N. S. Kumar, P. S. Reddy, B. Sreedhar and M. L. Kantam, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 2006, **252**, 12-16.
229. A. Svennebring, P. Nilsson and M. Larhed, *J. Org. Chem.*, 2004, **69**, 3345-3349.
230. L. Botella and C. Najera, *Tetrahedron Lett.*, 2004, **45**, 1833-1836.
231. L. Botella and C. Najera, *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 4360-4369.
232. B. Z. Yuan, Y. Y. Pan, Y. W. Li, B. L. Yin and H. F. Jiang, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **49**, 4054-4058.
233. Y. Liang and J. H. Li, *Chin. J. Org. Chem.*, 2005, **25**, 147-151.
234. Y. Zheng, X. Chen and Y. Chen, *Chem. Rev*, 2008, **108**, 5253.

235. F. Churruca, R. SanMartin, I. Tellitu and E. Dominguez, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 5925-5929.
236. R. J. Bonilla, B. R. James and P. G. Jessop, *Chem. Commun.*, 2000, 941-942.
237. S. E. Hunter, C. E. Ehrenberger and P. E. Savage, *J. Org. Chem.*, 2006, **71**, 6229-6239.
238. S. E. Hunter and P. E. Savage, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, **42**, 290-294.
239. M. McCarthy, H. Stemmer and W. Leitner, *Green Chem.*, 2002, **4**, 501-504.
240. R. X. Liu, H. Y. Cheng, Q. Wang, C. Y. Wu, J. Ming, C. Y. Xi, Y. C. Yu, S. X. Cai, F. Y. Zhao and M. Arai, *Green Chem.*, 2008, **10**, 1082-1086.
241. D. J. Heldebrant and P. G. Jessop, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 5600-5601.
242. M. T. Reetz and W. Wiesenhofer, *Chem. Commun.*, 2004, 2750-2751.
243. Z. Hou, N. Theyssen, A. Brinkmann and W. Leitner, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 2005, **44**, 1346-1349.
244. J. Q. Wang, F. Cai, E. Wang and L. N. He, *Green Chem.*, 2007, **9**, 882-887.
245. H. Sovova, J. Jez and M. Khachatryan, *Fluid Phase Equilib.*, 1997, **137**, 185-191.
246. M. Aresta, A. Dibenedetto, F. Nocito and C. Pastore, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 2006, **257**, 149-153.
247. J. George, Y. Patel, S. M. Pillai and P. Munshi, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 2009, **304**, 1-7.
248. W. G. Schultz and J. M. Randall, *Food Technology*, 1970, **24**, 1282.
249. E. Stahl and E. Schutz, *Planta Med*, 1980, **40**, 12.
250. J. Chrastil, *J. Phys. Chem*, 1982, **86**, 3016.
251. Y. Adachi and B. C. Lu, *Fluid Phase Equilib.*, 1983, **14**, 147.
252. U. Plocker, H. Knapp and J. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev*, 1978, **17**, 324.
253. C. J. Li, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 3095-3165.
254. D. Astruc, F. Lu and J. R. Aranzaes, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 2005, **44**, 7852-7872.
255. U. M. Lindstrom, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 2751-2771.

Edifices supramoléculaires dans le glycérol : Caractérisation et application en catalyse

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du développement durable au travers de l'utilisation du glycérol en tant que solvant. L'objectif est de montrer qu'il peut servir de solvant soit, pour l'obtention d'agrégats de tensioactifs (solvant cohésif) ainsi que d'émulsions au contact d'une phase organique, soit pour la réalisation d'une catalyse dans des conditions peu usuelles (forte température d'ébullition et faible pression de vapeur saturante).

L'objectif de la première partie consiste en l'étude des propriétés d'agrégation en utilisant des acides gras comme tensioactifs. En changeant la nature du contre ion, ces molécules offrent un large polymorphisme d'agrégats. Ainsi, nous décrivons dans le glycérol, l'obtention de micelles, de vésicules ou encore de tubes. Ces assemblages présentent la particularité d'être de plus petite taille comparativement à l'eau. Ces systèmes ont ensuite été utilisés dans la formation de phases cristal liquide ou d'émulsions en présence d'hexadécane.

Dans une deuxième partie, de manière à développer des procédés catalytiques sélectifs dans le glycérol, nous avons synthétisé des agrotensioactifs dérivés de sucres (aminopolysaccharides). Ces derniers sont capables de (i) contourner la faible solubilité des substrats organiques dans le glycérol et de (ii) limiter la réactivité intrinsèque du glycérol, grâce à la formation de domaines hydrophobes. Dans l'une des réactions modèles étudiées (couplage de Heck), il est possible, par effet de température, de contrôler la sélectivité de la réaction ce qui permet d'envisager la synthèse de composés à plus haute valeur ajoutée. L'extraction sélective des produits formés dans le glycérol a ensuite été étudiée en utilisant le CO₂ supercritique puisque la solubilité du glycérol dans ce solvant est relativement faible.

Mots clefs : Développement durable, Acides gras, Glycérol, Auto-assemblage, Emulsions, Catalyse, CO₂ supercritique

Supramolecular assemblies in glycerol : Characterization and catalysis application

This PhD work deals with the use of glycerol as a green and sustainable solvent. The main objective is to show that glycerol can be used as a solvent first, to obtain supramolecular buildings (cohesive solvent) and emulsions using an organic phase and then, to develop a catalysis in unconventional conditions (high boiling point and low vapour pressure).

The first part consists in the study of aggregation properties using fatty acids as surfactants. By changing the nature of the counter-ion, these molecules allow producing various supramolecular assemblies such as micelles, vesicles and even tubes. In glycerol these aggregates show a smaller size compared to water. Those dispersions were then used in the formation of liquid crystal phases and emulsions with hexadecane as the oil component.

In a second part, in order to develop selective catalytic processes in glycerol, we have synthesized new sugar-based surfactants. They are capable to (i) circumvent the low solubility of organic substrates in glycerol and (ii) limit the intrinsic reactivity of glycerol through the formation of hydrophobic domains. In one model reactions studied (Heck coupling), it is possible, by a control of temperature, to change the reaction selectivity. This allows us to envisage the synthesis of more valuable products. The selective extraction of the products formed in glycerol has been studied using supercritical CO₂ mainly because the glycerol is poorly soluble in this solvent.

Keywords: Sustainable chemistry, Fatty acids, Glycerol, Self-assembly, Emulsions, Catalysis, Supercritical carbon dioxide