



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ – NANCY 1

Présentée par **Laurence DUPONT-LECLERCQ**

pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ – NANCY I

Spécialité :

Chimie et Physico-Chimie Moléculaire

ÉTUDE CINÉTIQUE ET THERMODYNAMIQUE DE RÉACTIONS D'ÉCHANGE DE PROTONS ET DE COMPLEXATION DE CATIONS MÉTALLIQUES EN MILIEU MICELLAIRE

Thèse soutenue publiquement le vendredi 3 juillet 2009 à Nancy

Composition du jury :

Rapporteurs	G. Cote	Professeur-École Nationale Supérieure de Chimie de Paris
	V. Peyre	Maître de Conférences HDR-Université Pierre et Marie Curie, Paris VI
Examineurs	L. Dupont	Professeur-Université de Reims Champagne-Ardenne
	B. Henry	Professeur-Université Henri Poincaré, Nancy I (Directeur de thèse)
	P. Rubini	Professeur-Université Henri Poincaré, Nancy I (Directeur de thèse)
	S. Giroux	Maître de Conférences-Université Henri Poincaré, Nancy I (Encadrant)
Invité	Professeur J.-J. Delpuech	

À Arnaud

Abréviations et grandeurs physiques usuelles

Abréviations

ADN	Acide désoxyribonucléique
Ala–Gly–Ha	Pseudopeptide Alanine–Glycine–Histamine
Ala–Gly–His	Pseudopeptide Alanine–Glycine–Histidine
APG	Alkylpolyglucosides
ARN	Acide ribonucléique
ATP	Adénosine triphosphate
B58	Brij 58
C ₃ T	Dérivé propylamide-tartrique (sans distinction de forme acido-basique)
C ₃ TH	Acide propylamide-tartrique
C ₃ T [−]	Ion propylamide-tartrate
C ₈ C	Acide octanoïque (sans distinction de forme acido-basique)
C ₈ CH	Acide octanoïque
C ₈ C [−]	Ion octanoate
C ₈ T	Dérivé octylamide-tartrique (sans distinction de forme acido-basique)
C ₈ TH	Acide octylamide-tartrique
C ₈ T [−]	Ion octylamide-tartrate
CMC	Concentration micellaire critique
CPE	Cloud point extraction (Extraction par point de trouble)

DMDECA	Ion <i>N</i> -diméthyldécylammonium
DMDODA	Ion <i>N</i> -diméthylododécylammonium
DMOA	Ion <i>N</i> -diméthyl-octylammonium
DNMR	Dynamic Nuclear Magnetic Resonance (Résonance magnétique nucléaire dynamique)
ESI-MS	Electrospray ionisation-Mass spectrometry (Spectrométrie de masse à ionisation électrospray)
Gly-Gly-Ha	Pseudopeptide Glycine-Glycine-Histamine
Gly-Gly-His	Pseudopeptide Glycine-Glycine-Histidine
HLB	Balance Hydrophile/Lipophile
IR	Infrarouge
LM-MEUF	Ligand Modified Micellar Enhanced-Ultrafiltration
MDODA	Ion <i>N</i> -méthylododécylammonium
MEUF	Micellar Enhanced-Ultrafiltration
RMN	Résonance magnétique nucléaire
TX100	Triton X100
UV-visible	Ultraviolet-visible

Grandeurs physiques usuelles

A	Absorbance
ΔA	Dichroïsme circulaire
ϵ	Coefficient d'absorption molaire
ϵ_0	Permittivité électrique du vide
ϵ_{eau}	Constante diélectrique de l'eau
e	Charge élémentaire
I	Force ionique

k	Constante de Boltzmann
K_e	Constante d'autoprotolyse de l'eau
κ	Viscosité dynamique
λ	Longueur d'onde
ν	Fréquence
N_A	Nombre d'Avogadro
σ	Nombre d'onde
T	Température
$[i]$	Concentration d'une espèce i exprimée par rapport au volume total
(i)	Concentration d'une espèce i exprimée par rapport au volume d'une phase spécifique

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été menés au sein de l'Unité Mixte de Recherche CNRS-UHP Structure et Réactivité des Systèmes Moléculaires Complexes dirigée au cours de ces trois années de doctorat par le Professeur Yves Chapleur puis par le Professeur Yves Fort. Je tiens à les remercier tous deux pour m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire.

Je souhaite tout d'abord remercier Monsieur Gérard Cote, Professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris qui m'a fait l'honneur d'accepter la double fonction de président du jury et de rapporteur de cette thèse. J'exprime toute ma gratitude à Madame Véronique Peyre, Maître de Conférences à l'université Paris VI pour avoir bien voulu rapporter cette thèse et pour tous les échanges scientifiques enrichissants que nous avons eus dans un climat toujours très convivial. Je tiens à adresser tous mes remerciements à Monsieur Laurent Dupont, Professeur à l'Université de Reims Champagne-Ardenne pour avoir examiné ce travail. Enfin, je souhaite remercier plus spécialement le Professeur Jean-Jacques Delpuech à la fois pour sa participation au jury de thèse en tant que membre invité et pour la disponibilité et la patience dont il a fait preuve pour me transmettre son expérience et ses connaissances dans le domaine du transfert protonique.

Je souhaite adresser mes plus sincères remerciements à mes deux directeurs de thèse, les Professeurs Patrice Rubini et Bernard Henry, pour avoir suivi ces travaux au cours de ces trois années. Une co-direction de thèse implique deux styles d'encadrement différents qui se sont révélés très complémentaires aussi bien dans l'approche scientifique des phénomènes que dans l'approche relationnelle. Un remerciement spécial à Monsieur Henry pour m'avoir « supportée » au quotidien au laboratoire malgré les hauts et les bas relatifs aux manip et...aux défaites du racing !

Au laboratoire, une autre personne m'a non seulement « supportée » quotidiennement mais aussi encadrée, encouragée, soutenue et transmis bien plus que son impressionnante culture scientifique et générale : Sébastien Giroux, Maître de conférences à l'UHP et à l'IUFM de

Lorraine. Sans vous, cette thèse n'aurait jamais eu lieu et sans vous, je n'aurais jamais su ce qu'est le véritable travail en équipe. J'espère qu'on sera amené à vivre ENSEMBLE encore de nombreux moments professionnels et amicaux !

L'ambiance conviviale de travail au sein du groupe C2M2 ne serait pas la même sans les trois autres titulaires de l'équipe : Delphine, Katalin et Stéphane. Un grand merci Delphine pour tous les échanges que nous avons eus au sujet des enseignements, de la RMN mais aussi de plein d'autres sujets non professionnels qui ont rendu le quotidien plus gai ! Un grand köszönöm Katalin pour m'avoir fait partager ton expérience scientifique et pour m'avoir soutenue durant les moments difficiles des auditions et de la rédaction ! Enfin, un grand merci Stéphane pour votre ingéniosité et vos connaissances sans faille...j'espère m'être un peu améliorée en informatique durant ces trois années !

Je souhaiterais, au-delà de l'équipe C2M2 remercier toutes les personnes avec qui j'ai pu être amenée à travailler et notamment le Professeur Christine Gérardin, Andreea, Attila, Madame Bazard, Éric, Jean-Louis, Ludwig, Nico, Pascal et Tamás. Je ne saurais oublier tous les stagiaires qui ont, par leurs contributions respectives, fait avancer ce travail : Audrey, Boukhary, Catherine, Leïla, Rudy et ZhuZhu. Je tiens à remercier également Mehdi Yemloul et François Dupire des services communs de RMN et de spectrométrie de masse qui ont toujours fait preuve de disponibilité et de professionnalisme. Dans le cadre de mes enseignements, un grand merci à Alix, Arnaud, Christie, Christophe, Jean-Luc et Marie-Do qui ont su conforter mon goût pour la transmission des connaissances et me faire partager leur solide expérience.

Enfin, je tiens à remercier tous mes amis : de Valenciennes à Cachan puis de Cachan à Metz, je conclus un parcours de 10 années d'études qui auront été jalonnées de bien belles rencontres.

Pour finir, je souhaite remercier du fond du cœur ma famille car au-delà de mes activités professionnelles, mes plus belles fonctions restent celles d'épouse, de fille et de belle-fille, de sœur et de belle-sœur, de marraine et de « tata ».

Introduction générale	9
Chapitre 1 Cinétiques de transfert protonique en milieu micellaire	20
1. 1 <i>Introduction</i>	20
1. 2 <i>Généralités.....</i>	22
1. 2. 1 Les réactions de transfert protonique.....	22
1. 2. 2 La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire dynamique (DNMR)	29
1. 3 <i>Études en « conditions monomères »</i>	33
1. 3. 1 Étude du chlorure de diméthyl-octylammonium (DMOA).....	33
1. 3. 2 Étude du chlorure de méthyl-dodécylammonium (MDODA)	35
1. 4 <i>Études en « conditions micellaires ».....</i>	40
1. 4. 1 Caractéristiques spécifiques du milieu micellaire	40
1. 4. 2 Développement d'une nouvelle méthode de détermination de CMC	44
1. 4. 3 Formulation générale de la loi de vitesse de transfert protonique.....	50
1. 5 <i>Conclusion générale du chapitre</i>	60
Chapitre 2 Équilibres acido-basiques en milieu micellaire.....	62
2. 1 <i>Introduction</i>	62
2. 2 <i>Présentation des tartramides</i>	63
2. 2. 1 Historique, structure et nomenclature.....	63
2. 2. 2 Synthèse	65
2. 2. 3 Propriétés tensioactives	66
2. 3 <i>Propriétés acido-basiques dans l'eau</i>	68
2. 3. 1 Fonction acide carboxylique.....	68
2. 3. 2 Fonction amide	70
2. 3. 3 Conclusion.....	88
2. 4 <i>Propriétés acido-basiques en présence de micelles non ioniques.....</i>	89
2. 4. 1 Résultats expérimentaux.....	89
2. 4. 2 Description du modèle d'interprétation	97
2. 4. 3 Résultats	103
2. 4. 4 Discussion	109
2. 4. 5 Conclusion.....	114
2. 5 <i>Conclusion générale du chapitre</i>	115

Chapitre 3 Équilibres de complexation en milieu micellaire.....	116
3. 1 Introduction	116
3. 2 Généralités.....	117
3. 2. 1 Intérêt des études de complexation en milieu micellaire	117
3. 2. 2 Propriétés complexantes des tartramides.....	119
3. 3 Complexation du Cu(II) dans l'eau par le ligand propylamide-tartrique.....	120
3. 3. 1 Étude pH-métrique	120
3. 3. 2 Confirmation de la formation de dimères par spectrométrie de masse.....	123
3. 3. 3 Étude spectroscopique	124
3. 3. 4 Conclusion.....	136
3. 4 Complexation du Cu(II) en présence de micelles non ioniques	137
3. 4. 1 Système Cu(II)–dérivé propylamide-tartrique–B58	137
3. 4. 2 Système Cu(II)–dérivé octylamide-tartrique–B58.....	141
3. 4. 3 Discussion	146
3. 4. 4 Confirmation des sites de solubilisation des complexes par expériences d'ultrafiltration micellaire	150
3. 4. 5 Conclusion.....	155
3. 5 Conclusion générale du chapitre	157
Chapitre 4 Application : extraction micellaire de cations	158
4. 1 Introduction	158
4. 2 Généralités.....	160
4. 2. 1 L'extraction par point de trouble	160
4. 2. 2 L'ultrafiltration micellaire	163
4. 3 LM–MEUF : étude de la sélectivité du système extractant ligand octylamide-tartrique–B58.....	167
4. 3. 1 Choix du système Ni(II)/Cu(II)	167
4. 3. 2 Complexation du Ni(II) par le ligand octylamide-tartrique en présence de micelles de B58.	168
4. 3. 3 Extraction du Ni(II) par LM–MEUF : influence du pH	174
4. 3. 4 Séparation Cu(II)/Ni(II) par LM–MEUF.....	177
4. 3. 5 Conclusion.....	180
4. 4 Extraction micellaire à l'aide de micelles complexantes.....	181
4. 4. 1 Présentation de la méthode et choix du tensioactif complexant	181
4. 4. 2 Extraction du Cu(II) par des micelles d'alkylpolyglucosides (APG)	185
4. 4. 3 Extraction du Ni(II) par des micelles d'alkylpolyglucosides (APG).....	191
4. 4. 4 Conclusion.....	192
4. 5 Conclusion générale du chapitre et perspectives.....	192

Chapitre 5 Partie expérimentale	196
5. 1 <i>Produits</i>	196
5. 2 <i>Caractérisation des micelles : études structurales</i>	198
5. 2. 1 Mesures de concentrations micellaires critiques	198
5. 2. 2 Mesures de nombres d'agrégation (N_{ag}) et de taille de micelles	205
5. 3 <i>Étude du milieu micellaire par résonance magnétique nucléaire (RMN)</i>	208
5. 3. 1 RMN appliquée à l'étude du transfert protonique	208
5. 3. 2 Mesures de coefficients d'auto-diffusion	212
5. 4 <i>Étude de la complexation en milieu micellaire</i>	215
5. 4. 1 Potentiométrie-pH-métrie	215
5. 4. 2 Spectroscopie UV-visible	220
5. 4. 3 Dichroïsme circulaire	223
5. 4. 4 Spectrométrie de masse avec ionisation électrospray (ESI-MS)	225
5. 5 <i>Extraction micellaire de cations couplée à l'ultrafiltration</i>	226
5. 5. 1 Ultrafiltration frontale	226
5. 5. 2 Spectroscopie d'absorption atomique	229
Conclusion générale	231
Annexe 1 Structure et nomenclature des tensioactifs cités dans ce manuscrit	237
Annexe 2 Résonance magnétique nucléaire dynamique (DNMR) : théorie et traitement par le programme ECHGN	240
Annexe 3 Développement des lois cinétiques par analogie avec la polymérisation	255
Annexe 4 Synthèse des tartramides	257
Annexe 5 Table des illustrations	259
Bibliographie	268

Introduction générale

Introduction générale

Les travaux réalisés au sein du laboratoire s'inscrivent dans la compréhension, aussi bien d'un point de vue cinétique que thermodynamique, des réactions d'échange de protons et de complexation de cations. Ces études sont menées dans un but fondamental d'interprétation des phénomènes, mais aussi pour contribuer au développement d'applications dans les domaines de l'extraction ou des mimes biologiques. Il est établi que les données cinétiques et thermodynamiques dépendent profondément du milieu dans lequel le système est étudié. Nous nous proposons, dans le cadre de ces travaux, de mener nos études en présence de systèmes moléculaires organisés, qui permettent d'associer en une phase homogène les propriétés de l'eau et des milieux organiques.

A. Des tensioactifs aux systèmes moléculaires organisés

Les tensioactifs ou agents de surface sont des molécules d'origine naturelle ou synthétique possédant d'une part, un groupement à caractère hydrophobe ou lipophile et, d'autre part, un groupement à caractère hydrophile (aussi appelé tête polaire) comme illustré en Figure I – 1. Ces molécules sont dites amphiphiles.

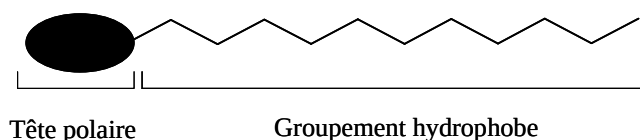


Figure I – 1 : Représentation schématique d'une molécule amphiphile.

Il est possible de classer les tensioactifs selon la charge portée par leur tête polaire. Il existe ainsi quatre grandes classes de tensioactifs : les tensioactifs anioniques, les tensioactifs non

ioniques, les tensioactifs cationiques et les tensioactifs zwitterioniques. Des exemples pour chaque classe de tensioactifs sont présentés en Figure I – 2. L'Annexe 1 de ce manuscrit récapitule tous les tensioactifs étudiés ou cités dans le cadre de ce travail.

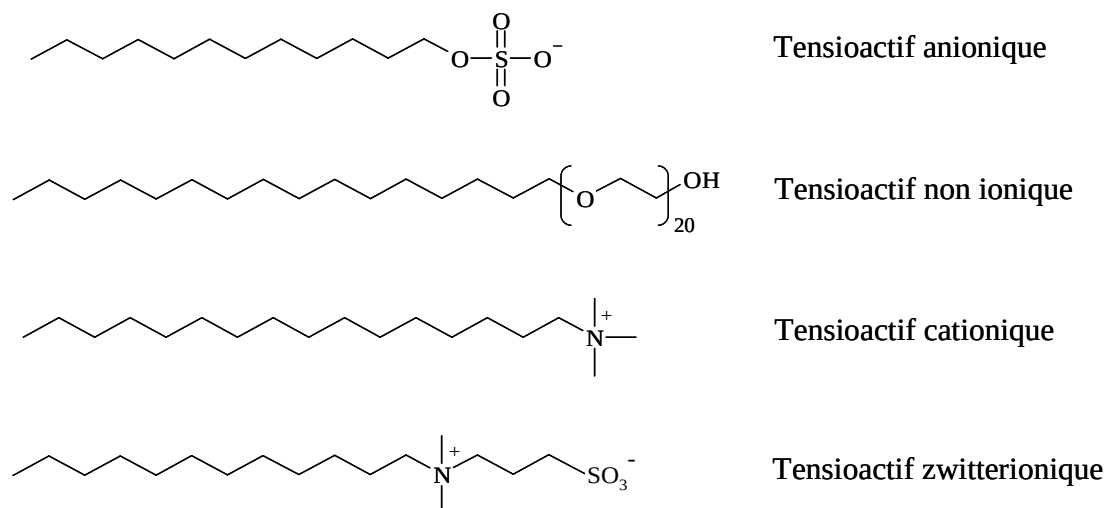


Figure I – 2 : Les différentes classes de tensioactifs illustrées par quelques exemples.

Les molécules amphiphiles présentent la propriété de s'organiser spontanément dans l'eau ou dans des solvants structurés pour former des systèmes moléculaires organisés dont la diversité est illustrée en Figure I – 3. Les micelles sphériques constituent les organisations les plus simples et sont caractérisées par la concentration micellaire critique, notée CMC (en mol.L⁻¹), qui correspond à la concentration au-delà de laquelle les micelles existent dans le milieu et par le nombre d'agrégation, noté N_{ag}, qui correspond au nombre moyen de molécules tensioactives par micelles.

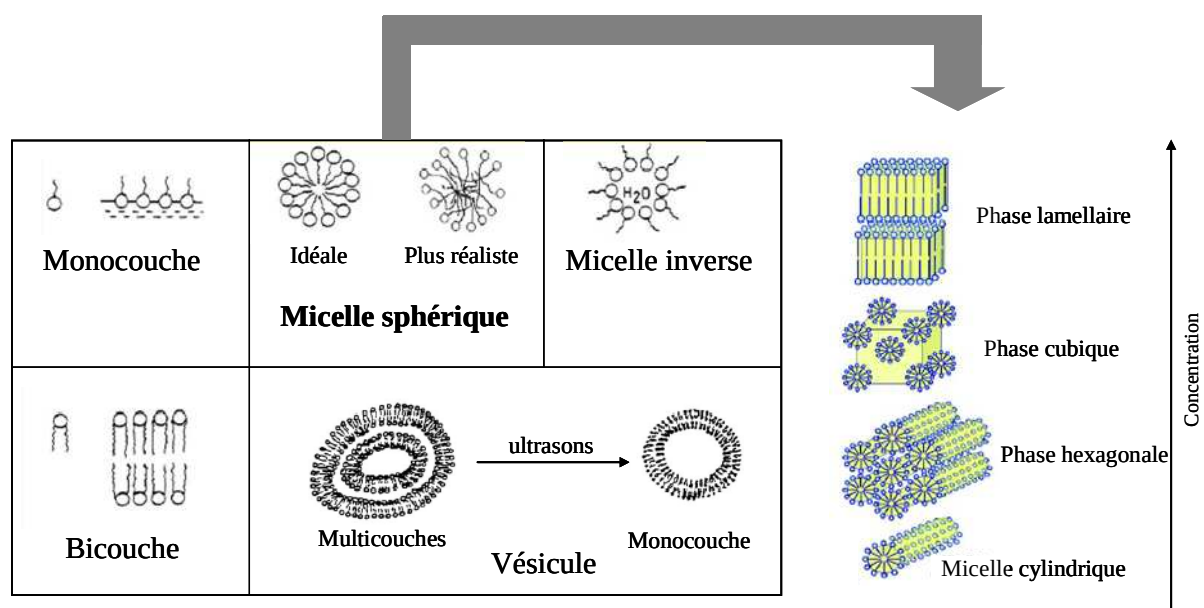


Figure I – 3 : Diversité des systèmes moléculaires organisés formés à partir de tensioactifs.

B. Intérêts des systèmes moléculaires organisés

Les tensioactifs constituent une famille de molécules d'un intérêt économique incontestable, comme en témoigne le volume de production européen qui s'élevait à plus de trois millions de tonnes pour l'année 2007. Le Tableau I – 1 présente la répartition de cette production européenne en fonction des différentes classes de tensioactifs.

Classes de tensioactifs	Volume de production en Europe (10 ³ tonnes)
Anioniques	1215
Non ioniques	1447
Cationiques	252
Zwitterioniques	91
Total	3005

Tableau I – 1 : Répartition des différentes classes de tensioactifs en Europe en 2007.
(Statistiques CESIO 2007) ¹

¹ www.cefic.be/cesio/

Les domaines d'application des tensioactifs sont multiples. Ils jouent soit le rôle de matière première de base pour la formulation de produits détergents et cosmétiques, soit de produits auxiliaires dans les procédés de fabrication de l'industrie textile, des métaux, du cuir, du pétrole, etc. Principalement, on distingue trois grands secteurs d'activités : ceux de la détergence, de la cosmétique et des usages industriels. Ces secteurs n'ont pas tous le même poids en terme de volumes d'application, comme illustré dans le Tableau I – 2.

Applications	Volume mondial de production (10^3 tonnes)	Pourcentage
Détergence ménagère	6160	56%
Marché des industries techniques et agricoles	2970	27%
Détergence industrielle	990	9%
Hygiène corporelle et cosmétique	880	8%

Tableau I – 2 : Segmentation du marché mondial des tensioactifs suivant les débouchés d'après la référence [1].

La mise au point et le perfectionnement de ces débouchés à l'échelle industrielle nécessitent un aller-retour permanent entre les applications et l'aspect fondamental de compréhension des comportements macroscopiques observés, induits par les propriétés d'auto-organisation de ces molécules amphiphiles [2]. Aussi, l'étude des systèmes moléculaires organisés est devenu un domaine de recherche de premier ordre, comme l'illustre l'attribution du prix Nobel à Jean-Marie Lehn en 1987 et Pierre-Gilles de Gennes en 1991.

C. Réactivité en présence de systèmes moléculaires organisés

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux systèmes moléculaires organisés en tant que milieux réactionnels de choix. Ce domaine de recherche connaît un essor considérable depuis quelques années car le recours aux systèmes moléculaires organisés permet de réaliser des réactions très diverses dans des milieux à 99% aqueux [3]. Ceci représente un avantage incontestable dans l'optique de développer une chimie respectueuse de l'environnement [4], d'autant plus si les tensioactifs utilisés sont biodégradables et biocompatibles. Cet intérêt peut être illustré dans deux domaines : le domaine de la synthèse organique, d'une part, et le domaine de l'extraction, d'autre part.

Dans le domaine de la synthèse organique, des réactions très diverses ont été étudiées en présence de systèmes moléculaires organisés [5-7]. Afin d'illustrer ces travaux, les trois exemples ci-dessous ont été choisis en fonction du système moléculaire organisé mis en œuvre et présenté en Figure I – 3.

▪ Réaction d'hydrolyse des phosphoesters en milieu micellaire [8] :

Cette réaction est d'une grande importance d'un point de vue biologique puisqu'elle intervient dans les mécanismes de réparation de l'ADN et de l'ARN [9]. L'hydrolyse de la liaison phosphoester, très stable cinétiquement à pH physiologique, est réalisée grâce à l'action d'enzymes. Pour mimer cette catalyse enzymatique, des réactions d'hydrolyse de phosphoesters modèles sont étudiées. La réaction présentée en Figure I – 4 en constitue un exemple.

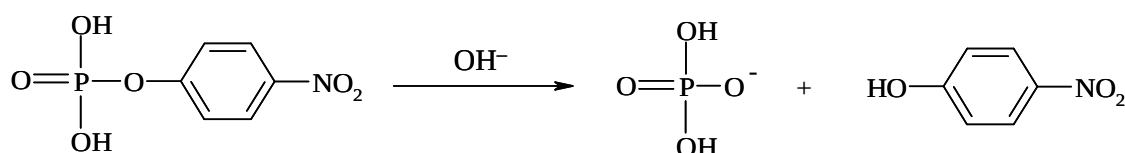


Figure I – 4 : Réaction modèle d'hydrolyse des phosphoesters.

Cette réaction peut être catalysée en présence de micelles cationiques de bromure de *n*-hexadécyltriméthylammonium et de complexes métalliques de Cu(II), Zn(II), Ni(II) ou

Co(II). Pour former ces complexes, plusieurs ligands ont été étudiés [5, 7, 10, 11] ; dans le cas du ligand 6-(*n*-dodécyloxyméthyl)-2-(hydroxyméthyl)pyridine présenté en Figure I – 5 , des constantes de vitesse comprises entre 15 et $70 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ont été mesurées, alors que la même réaction réalisée en absence de micelles et de complexes présente une constante de réaction égale à $1,1 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$.

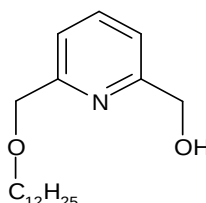


Figure I – 5 : Ligand 6-(*n*-dodécyloxyméthyl)-2-(hydroxyméthyl)pyridine.

▪ Réaction d'oxydation de l'acide linoléique en présence de **micelles inverses** [6] :

L'oxydation de l'acide linoléique à l'aide de l'enzyme lipoxygénase du soja a été réalisée en présence de micelles inverses de tensioactifs particuliers à deux têtes polaires (bolaformes) dérivées de carbohydrates (présentés en Figure I – 6).

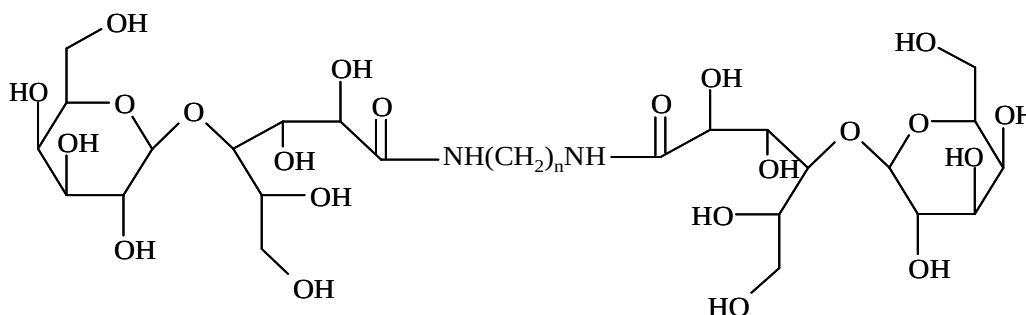


Figure I – 6 : Tensioactif bolaforme utilisé pour la formation de micelles inverses.

L'utilisation des enzymes en synthèse organique est un défi pour les chimistes organiciens du fait de la différence de solubilité des enzymes et des substrats. Les micelles inverses permettent dans leur cœur aqueux la dissolution des enzymes, tandis que la phase continue sert de solvant aux substrats.

▪ Réaction d'élimination de Kemp en présence de **vésicules** [12]:

Une réaction d'élimination de Kemp sur le 5-nitro-1,2-benzisoxazole a été réalisée en présence de vésicules formées par des tensioactifs bicaténaires (deux chaînes grasses

amphiphiles) et des tensioactifs non ioniques (alcools gras ou tensioactifs dérivés de carbohydrates).

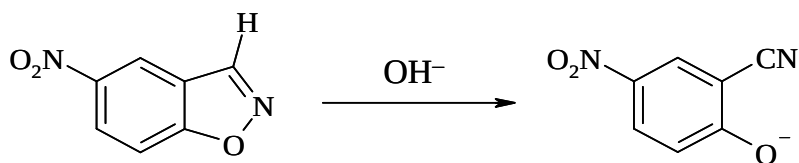


Figure I – 7 : Elimination de Kemp en présence de vésicules.

Les vésicules, de même que les micelles sont fréquemment utilisées comme systèmes modèles des membranes biologiques [13, 14].

Dans le domaine de l'extraction, les systèmes moléculaires organisés sont utilisés pour développer des alternatives à l'extraction liquide-liquide ne nécessitant pas le recours aux solvants organiques souvent inflammables, toxiques et de coût élevé. L'extraction micellaire de cations ou de polluants organiques constitue un domaine de recherche très actif. Son efficacité a été prouvée dans des domaines d'applications variés tels que l'extraction de polluants organiques [15-19] et de cations métalliques [15, 16, 20-24] dans le domaine de la dépollution des eaux ou du traitement des déchets nucléaires [25-30]. Le cœur hydrophobe des micelles mime le rôle du solvant organique dans un procédé d'extraction liquide-liquide classique. En effet, bien que les solutions micellaires soient transparentes, elles peuvent être considérées comme pseudo-biphasiques : on distingue ainsi la phase aqueuse de la pseudophase micellaire formée par les micelles [31].

Aussi bien pour les applications en synthèse organique que pour les études d'extraction, de profondes modifications de la réactivité sont observées en présence de systèmes moléculaires organisés. Ainsi, la réaction d'hydrolyse des phosphoesters présentée en Figure I – 4 est considérablement accélérée en présence de micelles cationiques et de complexes de cations métalliques dont la structure varie en fonction de la nature du tensioactif utilisé [5]. En ce qui concerne l'élimination de Kemp présentée en Figure I – 7, la réaction est 65 fois plus rapide en présence de vésicules, ce qui a été expliqué par une concentration en ions hydroxyde élevée en pseudophase micellaire [5]. Enfin, dans le domaine de l'extraction micellaire de cations, des modifications des rendements d'extraction sont observées par

variation de paramètres tels que le pH, le rapport extractant sur métal ou l'hydrophobie de l'extractant [3].

D. Objectifs de ce travail

Ces exemples illustrent les profondes modifications des caractéristiques thermodynamiques et cinétiques des réactions quand elles sont réalisées en présence de systèmes moléculaires organisés. Ainsi, dans le cadre de ces travaux, nous nous sommes concentrés sur l'étude, à la fois d'un point de vue cinétique et thermodynamique, des réactions **d'échange de protons et de cations métalliques en milieu micellaire** ; ces réactions étant d'un grand intérêt à la fois fondamental, puisqu'elles interviennent dans de nombreux processus biologiques et synthèses organiques, et appliqué, puisqu'elles sont mises en jeu dans les procédés d'extraction micellaire de cations.

Les systèmes étudiés dans ce manuscrit peuvent être distingués en deux catégories :

- Première catégorie : le réactif étudié s'auto-organise spontanément en phase aqueuse pour former les micelles,
- Seconde catégorie : le réactif étudié ne s'auto-organise pas spontanément en phase aqueuse. Dans ce cas, l'addition d'un tensioactif est nécessaire afin d'assurer la présence de micelles dans le milieu.

Ces deux catégories sont illustrées en Figure I – 8.

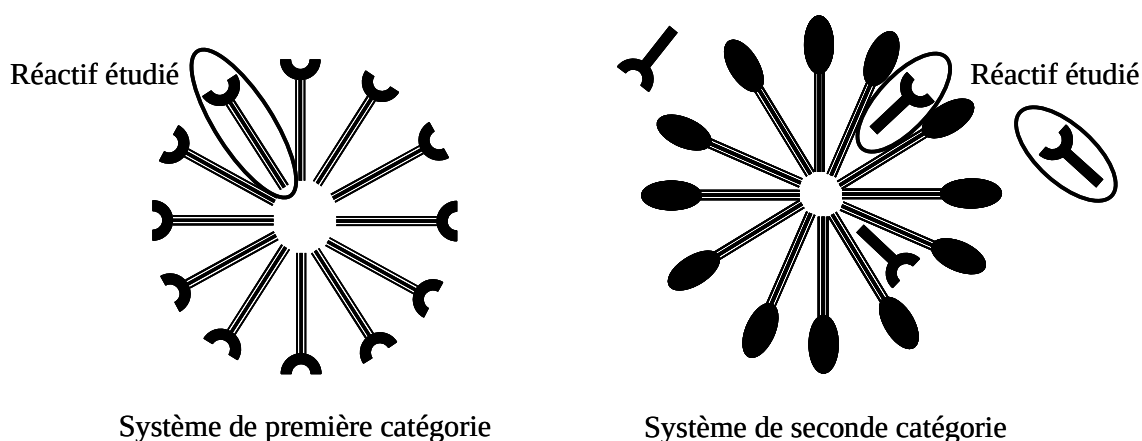


Figure I – 8 : Présentation des deux catégories de systèmes micellaires considérées dans cette étude.

En ce qui concerne la première catégorie de systèmes, plusieurs études sont présentées dans la littérature pour caractériser les modifications des constantes d'acidité (notées K_a) de molécules tensioactives micellisées [32-34]. Cependant, très peu de travaux ont été menés afin de caractériser les cinétiques d'échange protonique sur des molécules organisées en micelles. En effet, les modèles cinétiques proposés dans la littérature se rapportent à la seconde catégorie de systèmes présentée ci-dessus, à savoir un réactif solubilisé en pseudophase micellaire [10, 13, 35]. Nous nous proposons donc d'étudier les réactions d'échange protonique sur des amines grasses amphiphiles susceptibles de s'auto-organiser en micelle.

En ce qui concerne la seconde catégorie de systèmes, plusieurs études ont été menées pour étudier les cinétiques de réactions, notamment dans le cas des réactions de complexation de cations métalliques en milieu micellaire [35-37]. D'un point de vue thermodynamique, des modifications de pK_a en milieu micellaire ont été décrites [32, 38-49] mais très peu de données sont disponibles concernant les propriétés thermodynamiques des réactions de complexation en milieu micellaire [50, 51]. Ces données nous paraissent essentielles pour optimiser les procédés d'extraction micellaire et rationaliser les évolutions de rendements observées en fonction du pH, du rapport extractant sur métal ou de l'hydrophobie de l'extractant.

E. Structure du manuscrit

Dans l'ensemble des études menées dans ce travail, nous nous efforcerons d'établir une comparaison entre les caractéristiques thermodynamiques ou cinétiques dans l'eau et en présence de micelles.

Le Chapitre 1 de ce manuscrit sera consacré à l'étude des **cinétiques de transfert protonique** sur des amines grasses amphiphiles. Les principales problématiques soulevées dans ce chapitre sont les suivantes : les cinétiques de transfert protonique sont-elles modifiées lorsque les amines grasses sont micellisées ? Si tel est le cas, quel modèle cinétique permet de rendre compte des observations expérimentales ? Quels facteurs caractéristiques du milieu

micellaire influencent l'échange du proton ? Comment mettre à profit ces études pour caractériser le milieu micellaire ? Pour mener ces travaux, nous avons utilisé comme méthode d'investigation la résonance magnétique nucléaire dynamique en adaptant les analyses au milieu micellaire.

Les Chapitre 2 et Chapitre 3 de ce manuscrit sont consacrés à l'étude des **propriétés thermodynamiques** d'un système constitué de micelles non ioniques, de cations métalliques et d'une famille de ligands originaux, les acides alkylamide-tartriques [52] dont la structure est présentée en Figure I – 9.

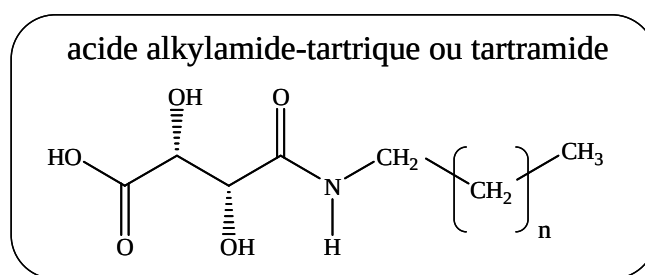


Figure I – 9 : Structures des acides alkylamide-tartriques.

Dans un premier temps (Chapitre 2), nous étudierons les **propriétés acido-basiques** des acides alkylamide-tartriques dans l'eau puis en présence de micelles. Les problématiques abordées dans le cadre de ces études sont les suivantes : les constantes d'acidité des acides alkylamide-tartriques sont-elles modifiées en présence de micelles non ioniques ? Si tel est le cas, est-il possible de développer un modèle permettant de décrire les évolutions de pK_a observées ? Comment relier les modifications de pK_a à l'incorporation des molécules dans les micelles ? Est-il possible d'obtenir des informations sur les sites de solubilisation ? Pour mener ces études, une réflexion sur la mesure de pH en milieu micellaire sera réalisée.

Dans un deuxième temps (Chapitre 3), connaissant les propriétés acido-basiques des acides alkylamide-tartriques en présence de micelles non ioniques, nous étudierons leurs **propriétés de complexation** vis-à-vis du cation Cu(II). Les questions soulevées dans ce chapitre sont les suivantes : les constantes de formation des complexes de Cu(II) sont-elles modifiées en présence de micelles non ioniques ? Si tel est le cas, les complexes sont-ils incorporés dans les micelles ? En quoi cette incorporation modifie-t-elle la structure des

complexes ? Pour ces travaux, des analyses pH-métriques, spectroscopiques et d'extraction micellaire seront réalisées et confrontées.

Dans le cadre du Chapitre 4, nous illustrerons l'intérêt de ces études de réactivité en milieu micellaire dans le domaine de **l'extraction de cations**. Pour ce faire, le système extractant de seconde catégorie (Figure I – 8) composé d'acide alkylamide-tartrique et de micelles non ioniques sera utilisé pour extraire les cations Cu(II) et Ni(II), d'une part, et un système de première catégorie (Figure I – 8), constitué de micelles complexantes de tensioactifs dérivés de carbohydrates, sera étudié pour l'extraction de Cu(II), d'autre part. Les enjeux de ces études sont les suivants : l'extraction micellaire de cation, par ces systèmes, est-elle efficace ? Quels facteurs influencent l'efficacité de l'extraction ? Quelle est la sélectivité des systèmes extractants étudiés ? Peut-on prévoir à partir des études thermodynamiques les rendements d'extraction ? Comment mettre au point une méthode applicable à grande échelle (faible coût et respect environnemental) ?

Le Chapitre 5 présente les différentes techniques expérimentales mises en œuvre dans ce travail. Quatre annexes citées au fil du texte ainsi qu'une table des illustrations et une liste de références bibliographiques sont proposées en fin de manuscrit afin de compléter et d'illustrer les développements.

Chapitre 1

Cinétiques de transfert protonique en milieu micellaire

Chapitre 1

Cinétiques de transfert protonique en milieu micellaire

1. 1 Introduction

En présence de systèmes moléculaires organisés en solution aqueuse, une réaction chimique peut être accélérée ou ralentie, en comparaison avec cette même réaction réalisée dans l'eau. Ce phénomène est connu depuis longtemps [53] et a donné lieu à de nombreuses études [5, 10, 35]. Le Tableau 1-1 illustre, par exemple, l'accélération de la réaction de décarboxylation de l'ion 6-nitro-benzisoxazole-3-carboxylate en présence de micelles cationiques et non ioniques.

Tensioactif	k_{relative}
NP-24	65
DTAB	70
CTAB	95

Tableau 1-1 : Rapport des constantes de vitesse en présence de tensioactifs et dans l'eau, noté k_{relative} de la réaction de décarboxylation du 6-nitro-benzisoxazole-3-carboxylate.
Valeurs issues de la référence [35]. Une description des tensioactifs cités dans ce tableau est proposée en Annexe 1.

L'étude des cinétiques de réactions en milieux moléculaires organisés est d'une grande importance pour [53] :

- identifier les facteurs qui influencent la vitesse d'une réaction organique,
- explorer l'utilité du milieu micellaire en synthèse, comme alternative verte à l'utilisation de solvants organiques,
- participer à la compréhension des réactions enzymatiques dans la mesure où les micelles constituent des mimes de systèmes biologiques.

On peut distinguer trois grandes catégories d'études cinétiques en présence de micelles :

- dans le premier cas, le réactif est amphiphile et forme des micelles dans le milieu (système de première catégorie, Figure I – 8 page 16),
- dans le deuxième cas, les micelles ne participent pas directement à la réaction mais jouent le rôle de micro-réacteurs (système de seconde catégorie, Figure I – 8 page 16),
- dans le troisième cas, la micelle possède des groupements catalytiques et agit comme un catalyseur de la réaction.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes placés dans le premier cas en utilisant des réactifs susceptibles de s'auto-organiser dans le milieu en micelles. Nous avons choisi d'étudier la cinétique d'une famille de réaction d'un grand intérêt biologique : les réactions de transfert protonique.

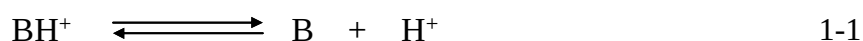
Ce chapitre sera constitué de trois parties : une première partie consacrée à la présentation des réactions de transfert protonique, des systèmes étudiés et de l'outil utilisé pour les études cinétiques (la résonance magnétique nucléaire dynamique) ; une deuxième partie consacrée à l'étude des transferts protoniques en « conditions monomères », c'est-à-dire en absence de micelles et une troisième partie consacrée à l'étude des transferts protoniques en « conditions micellaires ».

1. 2 Généralités

1. 2. 1 Les réactions de transfert protonique

a) Définition

Un acide faible organique est soumis à une réaction de déprotonation / reprotonation, appelé transfert protonique (Équation 1-1), dont la vitesse dépend de la concentration en ions H^+ (et donc du pH).



Les cinétiques de transfert protonique ont été étudiées en solutions aqueuses pour des acides faibles de natures différentes : des amines [54-57], des amides [13], des alcools et phénols [56], des sulfures [58], des sels de phosphonium [59] ou encore des composés acétyléniques [60]. Ces études cinétiques de transfert protonique sont d'un grand intérêt en biologie. En effet, les réactions de transfert protonique jouent un rôle clé dans de nombreux processus du vivant tels que la respiration cellulaire dans les mitochondries et les bactéries, la production photo-induite d'ATP et de nombreuses catalyses biochimiques [61]. La détermination du mécanisme de diffusion du proton à la surface des membranes est source de nombreuses études à la fois théoriques et expérimentales [62, 63]. L'enjeu est de déterminer les contributions relatives de la diffusion tridimensionnelle dans le milieu et de la diffusion bidimensionnelle à la surface des enzymes et des membranes [64, 65].

Les micelles constituent d'intéressants mimes des membranes biologiques car les têtes polaires dans de tels édifices sont très proches. Or, les surfaces des protéines et des membranes sont elles-mêmes ponctuées de sites accepteurs de protons distants de quelques Ångström [66]. En outre, la structure d'une micelle est proche de celle d'une protéine avec des motifs hydrophiles à la surface et un cœur hydrophobe [13]. Dans le but de nous intéresser aux facteurs électrostatiques, il convient de travailler avec des micelles ioniques.

b) Présentation des sels d'ammonium amphiphiles étudiés

Pour réaliser cette étude de transfert protonique en conditions micellaires, notre choix s'est porté sur quatre sels de *N*-méthylammonium amphiphiles commerciaux : les chlorures de *N*-diméthyl-octylammonium (DMOA), de *N*-diméthyl-décylammonium (DMDECA), de *N*-diméthyl-dodécylammonium (DMDODA) et de *N*-méthyl-dodécylammonium (MDODA). Les structures chimiques de ces quatre sels sont présentées en Figure 1-1.

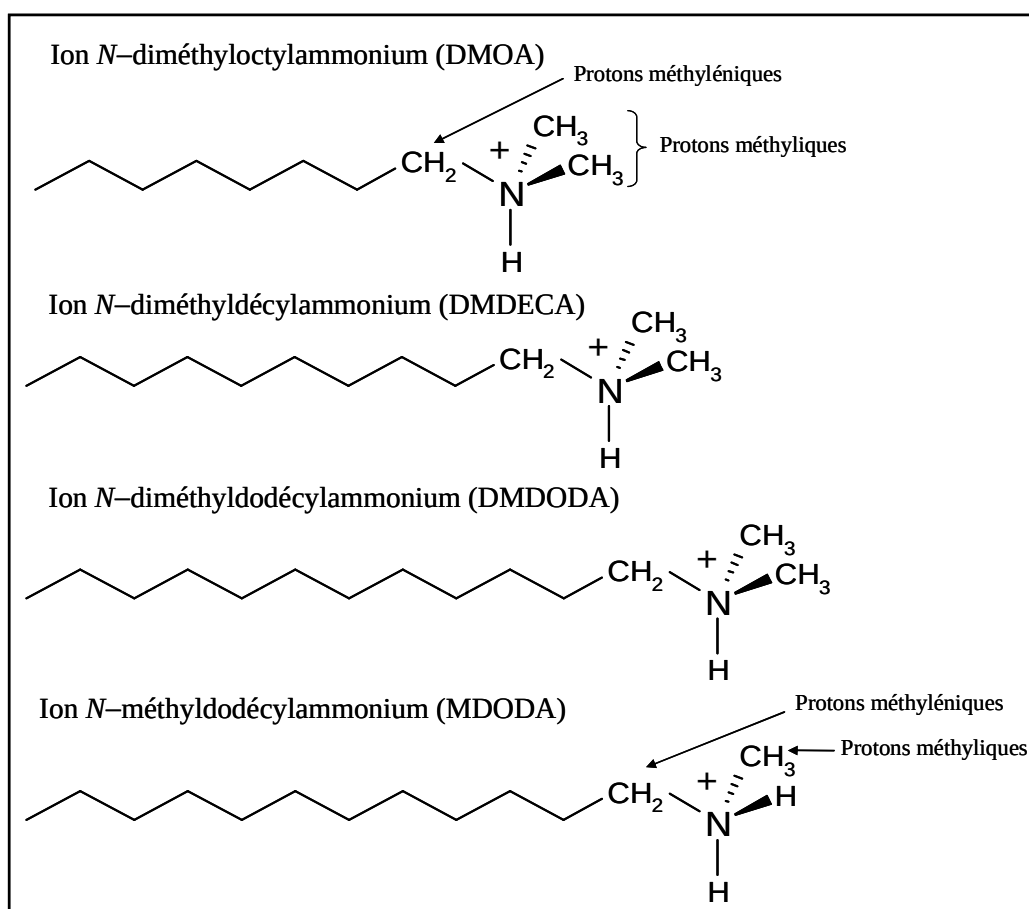


Figure 1-1 : Structures des 4 sels d'ammonium amphiphiles étudiés.

Ces sels d'ammonium sont des acides faibles dans l'eau, notés BH^+ . Ils sont susceptibles de subir une réaction de transfert protonique, conduisant à la formation d'une base conjuguée amine, notée B. Les constantes d'acidité, notées K_{BH} , des couples BH^+/B sont présentées dans le Tableau 1-2, sous la forme de $\text{p}K_{\text{BH}}$. Les $\text{p}K_{\text{BH}}$ pour le DMOA et le DMDECA ont été mesurés expérimentalement par dosages acido-basiques à 25,0°C.

	pK_{BH}
DMOA	9,86
DMDECA	9,75
DMDODA	9,78 [67]
MDODA	10,78 [67]

Tableau 1-2 : Constantes d'acidité des couples BH^+/B relatives aux ammoniums amphiphiles étudiés.

La mesure expérimentale des pK_{BH} est rendue très délicate dans le cas des sels d'ammonium à chaînes grasses (en particulier pour les DMDODA et MDODA), du fait de la faible solubilité des amines dans l'eau. C'est pourquoi, nous avons eu recours à un programme de simulation [67]. Les valeurs sont en bon accord avec les valeurs de la littérature pour des amines à chaînes plus courtes : $pK_{BH} = 9,80$ pour le couple ion diméthylbutylammonium / diméthylbutylamine [68] et $pK_{BH} = 10,85$ pour le couple ion méthylbutylammonium / méthylbutylamine [69].

Outre ces propriétés acido-basiques, ces molécules présentent, de part leur structure amphiphile, la propriété de s'auto-organiser dans le milieu en micelles. Quelques valeurs de CMC et de nombres d'agrégation (notés N_{ag}) caractéristiques de sels d'ammonium amphiphiles sont présentées dans le Tableau 1-3.

Nous nous sommes proposés de comparer les vitesses de transfert protonique de ces sels d'ammonium en « conditions monomères », c'est-à-dire en dessous de leur CMC et en « conditions micellaires », afin d'étudier l'effet de cette organisation micellaire sur les mécanismes de transfert protonique et d'identifier les facteurs spécifiques au milieu micellaire influençant le transfert du proton. Pour ce faire, nous nous sommes basés sur les lois cinétiques de transfert protonique en solution aqueuse, établies précédemment sur des amines à chaînes courtes.

	CMC (en mol.L ⁻¹)	N _{ag}
Bromure de triméthyl-octylammonium	0,280 [70]	25 [70]
Bromure de triméthyl-décylammonium	6,63×10 ⁻² [70]	38 [70]
Bromure de triméthyl-dodécylammonium	1,46×10 ⁻² [70]	49 [70]
Chlorure de diméthyl-dodécylammonium (DMDODA)	1,54×10 ⁻² [71]	75 [71]
Chlorure de méthyl-dodécylammonium (MDODA)	1,5×10 ⁻² [71]	84 [71]

Tableau 1-3 : CMC et N_{ag} de quelques sels d'ammonium amphiphiles. Valeurs mesurées à 25°C.

c) Mécanisme et lois cinétiques des réactions de transfert protonique en « conditions monomères »

La connaissance des mécanismes de transfert protonique sur des amines à chaînes courtes a été initiée par les travaux de Grunwald *et al.* [54-56] qui ont utilisé comme outil d'investigation la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire dynamique, qui sera décrite dans le prochain paragraphe. Pour obtenir des informations sur les cinétiques de transfert protonique avec cet outil, les expériences doivent être réalisées entre pH = 3 et 5. Ces conditions de pH impliquent que la base conjuguée B est en très faible quantité dans le milieu et que la déprotonation de BH⁺ est l'étape lente et mesurable, suivie d'une reprotonation rapide et non mesurable, achevant ainsi l'échange de proton. L'étape déterminante est donc la déprotonation. Ce sont les concentrations des bases attaquantes qui contrôleront la vitesse d'échange, et non celle d'ions H₃O⁺ comme on aurait pu le croire a priori. Le pH intervient néanmoins en contrôlant à son tour les concentrations des bases attaquantes : un pH croissant

correspondra ainsi à une augmentation de la concentration en base attaquante et, par conséquent, à une augmentation de la vitesse d'échange protonique. On passera ainsi en augmentant le pH d'une zone d'échange lent à une zone d'échange rapide. Les bases attaquantes présentes en solution sont, en l'absence d'addition d'un tampon ou d'un cosolvant : H_2O , OH^- et B . Le mécanisme de transfert est représenté en Figure 1-2, où k_{OH} , k_{B} et $k_{\text{H}_2\text{O}}$ représentent les constantes de vitesse des réactions de déprotonation par action de OH^- , B ou H_2O .

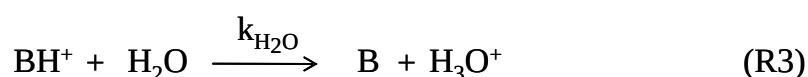
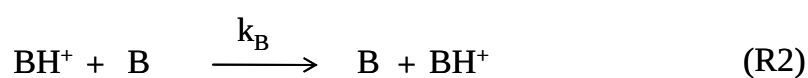
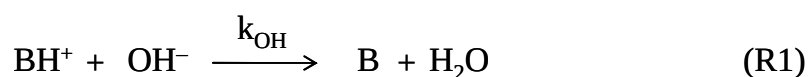


Figure 1-2 : Mécanismes de transfert protonique en « conditions monomères ».

On définit la fréquence d'échange protonique k_{NH} (s^{-1}) suivant l'Équation 1-2 :

$$k_{\text{NH}} = \frac{1}{[\text{BH}^+]} \times \frac{d[\text{BH}^+]}{dt} \quad 1-2$$

D'après la Figure 1-2, en supposant que chaque étape constitue un acte élémentaire, k_{NH} peut s'exprimer en fonction de k_{OH} , k_{B} et $k_{\text{H}_2\text{O}}$ suivant l'Équation 1-3.

$$k_{\text{NH}} = k_{\text{H}_2\text{O}} + k_{\text{OH}}[\text{OH}^-] + k_{\text{B}}[\text{B}] \quad 1-3$$

k_{NH} peut s'exprimer à partir de l'Équation 1-3, en fonction de la constante d'acidité du couple (BH^+/B), notée K_{BH} et de la concentration C que nous considérerons, dans des conditions de pH comprises entre $\text{pH} = 3$ et 5 , très proche de la concentration en BH^+ . L'expression obtenue est présentée en Équation 1-4. Dans cette expression et dans l'ensemble de ce chapitre, on raisonnera en concentrations et non pas en activités.

$$k_{\text{NH}} = k_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{(k_{\text{OH}}K_{\text{e}} + k_{\text{B}}K_{\text{BH}}C)}{[\text{H}^+]} \quad 1-4$$

où K_{e} est la constante d'autoprotolyse de l'eau.

La détermination des constantes cinétiques k_{OH} , k_B et k_{H_2O} peut donc se faire en deux étapes :

- une étude à pH variable et à concentration C constante doit conduire à un graphe linéaire de k_{NH} en fonction de $\frac{1}{[H^+]}$, avec une ordonnée à l'origine égale à k_{H_2O} et une pente k_H telle que :

$$k_H = k_{OH}K_e + k_B K_{BH} C \quad 1-5$$

- cette étude, répétée pour plusieurs concentrations C , doit conduire à des valeurs d'ordonnées à l'origine constantes (k_{H_2O}) et des valeurs de pentes k_H fonction linéaire de C . Le tracé de k_H en fonction de C conduit à une droite de pente $k_B K_{BH}$ et d'ordonnée à l'origine $k_{OH} K_e$.

Nous avons pris soin de choisir comme contre-ions du sel d'ammonium, l'ion Cl^- , qui est peu nucléophile et qui ne participe pas, par conséquent, à l'attaque basique.

Ces lois cinétiques seront utilisées pour l'exploitation des mesures en « conditions monomères ». En « conditions micellaires », il faudra tenir compte de certaines caractéristiques spécifiques susceptibles de modifier les lois cinétiques présentées ci-dessus.

d) Caractéristiques spécifiques du milieu micellaire pouvant influencer les cinétiques de transfert protonique

Le milieu micellaire présente des caractéristiques spécifiques qui peuvent influencer de manière significative les phénomènes de transferts protoniques. Ainsi, on peut noter :

- **Des facteurs électrostatiques importants :** la micelle cationique repousse les particules chargées positivement, minimisant ainsi leur rôle dans le schéma cinétique, par ralentissement de leur approche. C'est le cas :
 - des ions H_3O^+ et BH^+ , qui pourraient être fortement désactivés en tant qu'espèces reprotonantes de la micelle,

- des interactions intermicellaires elles-mêmes, ce qui, joint à la faible mobilité des micelles (par rapport à des monomères ou des ions minéraux), élimine une contribution significative des chocs intermicellaires comme mode de reprotonation.

Inversement, la micelle cationique attire les particules chargées négativement, augmentant ainsi leur rôle éventuel dans le schéma cinétique. C'est le cas des ions OH^- qui, quoique peu nombreux, peuvent participer en tant qu'espèce déprotonante de la micelle.

- **Un facteur de densification** : dans la couronne hydrophile, la concentration des têtes ammonium est élevée (de l'ordre de quelques moles par litre), ce qui peut favoriser le transfert de proton de tête ammonium à tête ammonium.
- **Une dynamique micellaire** rapide échangeant les monomères avec leurs homologues contenus dans la micelle [70], du type :

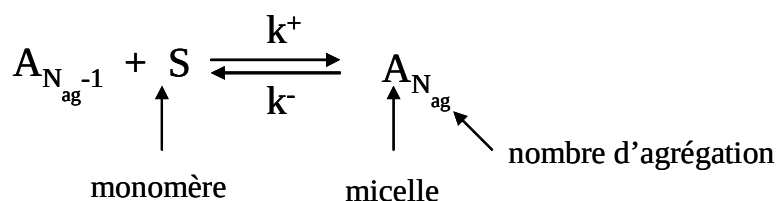


Figure 1-3 : Équilibre de dynamique micellaire.

avec $k^+ \approx 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ et $k^- = k^+ \cdot \text{CMC}$ [70]. Ce phénomène de transport pourra intervenir dans la cinétique de transfert protonique micellaire, en injectant ou rejetant respectivement des monomères basiques B dans la couronne hydrophile de la micelle.

Intéressons-nous à présent à la technique de mesure de k_{NH} : la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire dynamique.

1. 2. 2 La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire dynamique (DNMR)

a) La fenêtre spectrale

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire dynamique est un outil d'étude cinétique très puissant à condition que les phénomènes étudiés présentent des vitesses compatibles avec l'échelle de temps RMN ($1\text{--}30\text{ s}^{-1}$) : c'est le cas pour des réactions d'échange de ligands et de transfert protoniques inter et intramoléculaires [72]. Forts de l'expérience du laboratoire dans ce domaine, grâce aux nombreuses études menées par le professeur Delpuech, nous avons choisi d'utiliser cette technique pour étudier les cinétiques de transfert protonique en « conditions monomères » et en « conditions micellaires ». La compatibilité des vitesses d'échange de proton avec l'échelle de temps RMN est obtenue par variation de pH. En effet, en faisant varier le pH, on peut voir se déformer les spectres des protons méthyléniques et méthyliques des sels d'ammonium amphiphiles (Figure 1-1) comme représenté en Figure 1-4 et Figure 1-5.

En milieu acide, l'échange du proton de la fonction amine est arrêté, le signal des protons méthyliques des sels diméthylés (DMOA, DMDECA, DMDODA) s'assimile à un cas AX et prend la forme d'un doublet. À partir de $\text{pH} = 3$, l'échange s'accélère et on observe la coalescence des deux raies du doublet, puisque le couplage avec le proton NH disparaît. À partir de $\text{pH} = 5$, l'échange devient rapide et on n'observe plus qu'un singulet. De même, le spectre des protons méthyléniques pour les sels diméthylés passe d'un cas AX_2M (triplet dédoublé) en échange arrêté à un cas AX_2 (triplet) en échange rapide.

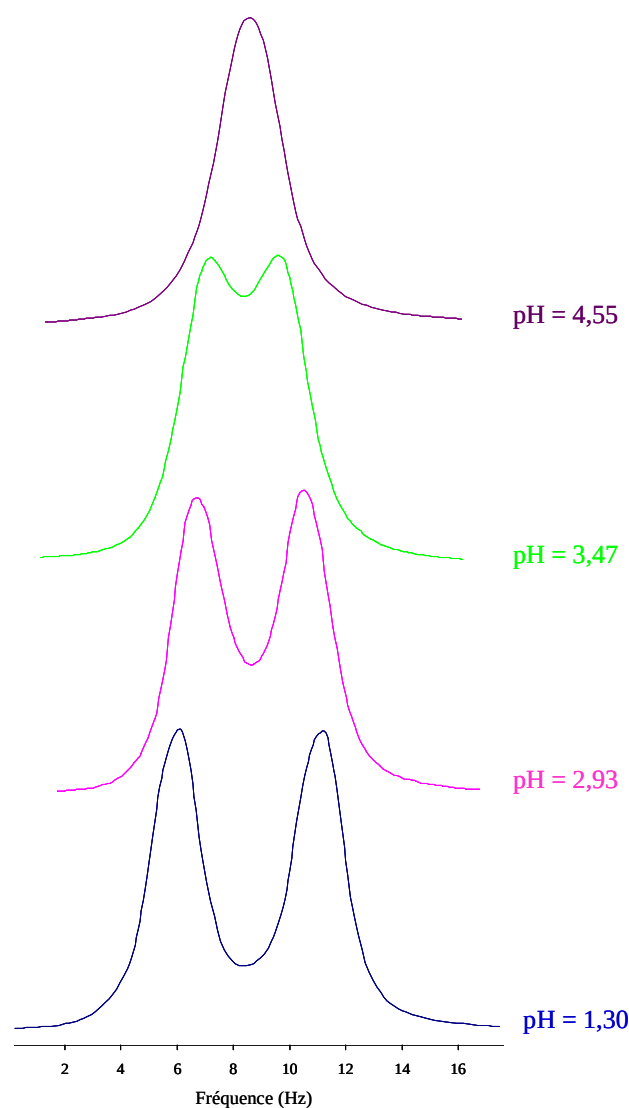


Figure 1-4 : Déformation en fonction du pH des spectres des protons méthyliques du DMOA en « conditions monomères ».
Spectres enregistrés à 400 MHz, T = 25°C, [DMOA] = 0,25 mol.L⁻¹.

En ce qui concerne le sel méthylé, MDODA, en milieu acide, le signal des protons méthyliques s'assimile à un cas AX₂ (triplet). À partir de pH = 3, l'échange s'accélère et on observe la coalescence du signal en un singulet, puisque le couplage avec les protons NH disparaît. De même, le spectre des protons méthyléniques passe d'un cas AX₂M₂ à un cas AX₂.

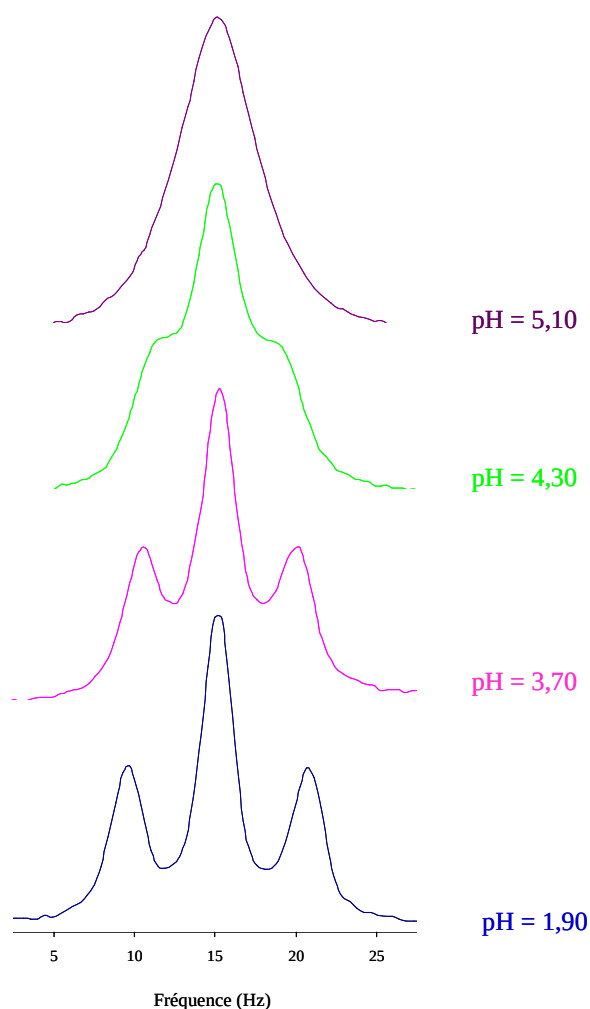


Figure 1-5 : Déformation en fonction du pH des spectres des protons méthyliques du MDODA en « conditions monomères ».
Spectres enregistrés à 400 MHz, $T = 25^{\circ}\text{C}$, $[\text{MDODA}] = 2,2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

La gamme de pH dans laquelle on observe la coalescence des raies est appelée fenêtre spectrale. La fenêtre spectrale est déterminée expérimentalement par balayage en pH et enregistrement de spectres RMN successifs. La donnée de la fenêtre spectrale est d'une grande importance car elle est corrélée avec les vitesses d'échange : plus le transfert de protons est rapide, plus la fenêtre spectrale s'étend entre deux pH bas (en effet, une faible concentration en base suffit à assurer l'échange). Au contraire, plus la fenêtre spectrale s'étend entre deux valeurs de pH élevées, plus le transfert de protons s'effectue lentement (il faut une concentration en base relativement élevée pour que le transfert ait lieu). Une comparaison des fenêtres spectrales pour les sels d'ammonium amphiphiles entre les « conditions monomères » et les « conditions micellaires » est présentée en Tableau 1-4. On

observe un décalage de la fenêtre spectrale vers les bas pH en « conditions micellaires », ce qui prouve l'existence d'une accélération du transfert protonique en « conditions micellaires ».

	Fenêtre spectrale
« Conditions monomères »	pH 3 – pH 5
« Conditions micellaires »	pH 0 – pH 2

Tableau 1-4 : Fenêtres spectrales des sels d'ammonium amphiphiles en « conditions monomères » et en « conditions micellaires ».

b) Mesure des constantes cinétiques de transfert protonique

La fréquence d'échange protonique k_{NH} est déduite de la comparaison de spectres expérimentaux et de spectres théoriques, par ajustement. Les spectres théoriques sont simulés grâce au programme ECHGN développé par le professeur Delpuech. La Figure 1-6 illustre la qualité des ajustements réalisés grâce au programme.

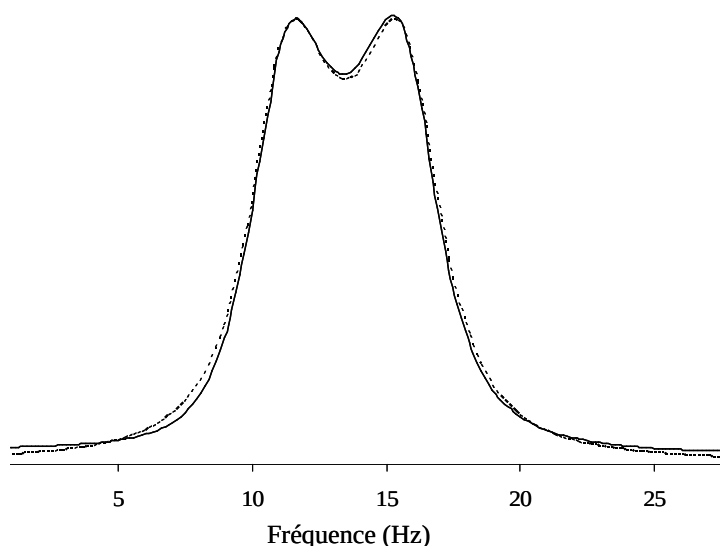


**Figure 1-6 : Modélisation (représentée en pointillés) du spectre expérimental (représenté en ligne pleine) du DMOA en « conditions monomères » par le programme ECHGN.
Spectre enregistré à 400 MHz, T = 25°C, [DMOA] = 0,25 mol.L⁻¹, pH = 3,47.**

Une description détaillée de ce programme et du calcul des spectres RMN dynamiques est présentée en Annexe 2.

Nous allons nous intéresser, dans un premier temps, aux cinétiques de transfert protonique en « conditions monomères », en nous basant sur le schéma mécanistique présenté en Figure 1-2.

1.3 Études en « conditions monomères »

1.3.1 Étude du chlorure de diméthyl-octylammonium (DMOA)

Nous avons mesuré la fréquence d'échange protonique k_{NH} pour cinq concentrations différentes en DMOA : $C = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$, $C = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$, $C = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$, $C = 0,105 \text{ mol.L}^{-1}$ et $C = 0,250 \text{ mol.L}^{-1}$. Pour chaque série, nous avons enregistré les spectres pour au moins dix valeurs de pH variant entre pH = 2 et pH = 6. Dans ces conditions, d'après les valeurs de la littérature présentées en Tableau 1-3, le chlorure de diméthyl-octylammonium se trouve sous forme monomère, non micellisé (en considérant que la CMC varie peu en passant du contre-ion bromure au contre-ion chlorure). Pour chaque concentration C , le tracé de k_{NH} en fonction de $1/[\text{H}^+]$ peut être modélisé par une droite, comme illustré en Figure 1-7.

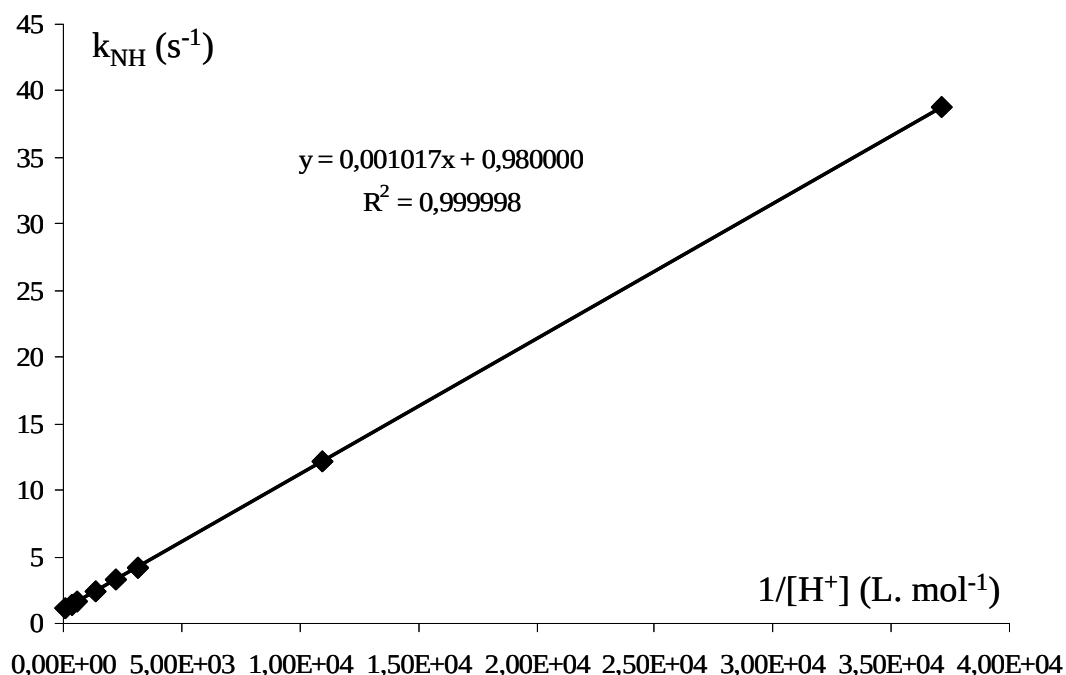


Figure 1-7 : Tracé de k_{NH} en fonction de $1/[\text{H}^+]$ pour le DMOA en « conditions monomères ». $[\text{DMOA}] = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

À partir des ordonnées à l'origine de chaque droite, on mesure une valeur commune k_{H_2O} égale à $0,98 \pm 0,15 \text{ s}^{-1}$ (réaction R3, Figure 1-2). Le tracé des pentes de ces droites, notées k_H , en fonction de C qui conduit à une droite de pente $k_B K_{BH} = 0,0119 \pm 0,0009$ et une ordonnée à l'origine $k_{OH} K_e = 0,000657 \pm 0,000109$ est présenté en Figure 1-8.

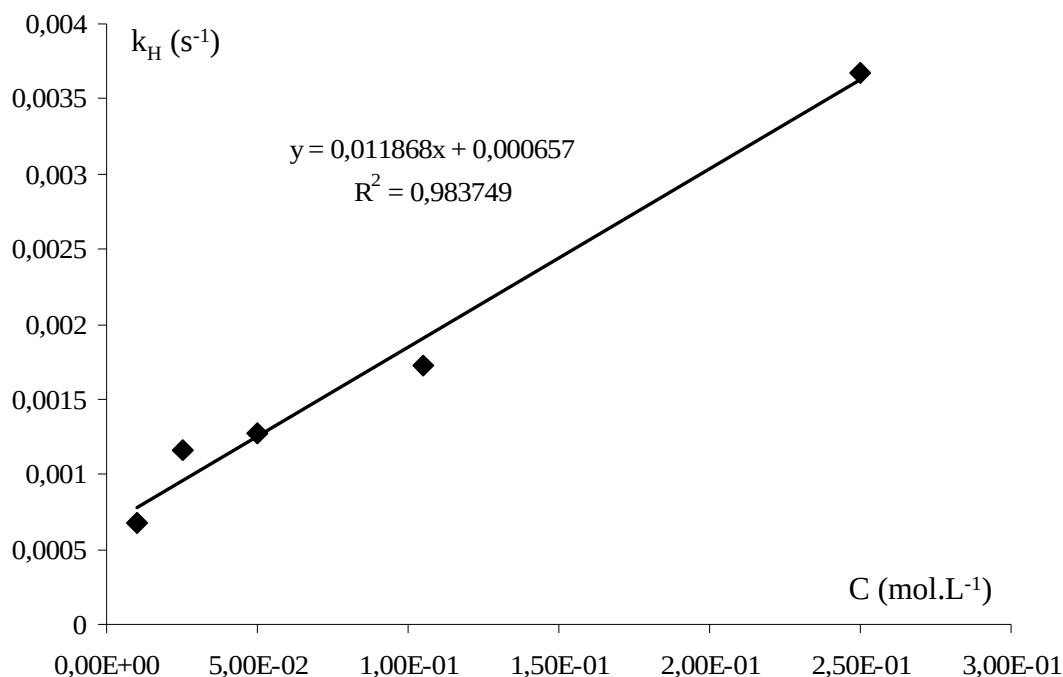


Figure 1-8 : Tracé de k_H en fonction de C pour le DMOA en « conditions monomères ».
T = 25°C.

Connaissant la constante d'acidité associée au couple diméthyl octyl ammonium / diméthyl octyl amine, $K_{BH} = 10^{-9,86}$ (Tableau 1-2), et considérant $K_e = 10^{-14}$ dans les conditions de notre étude, les constantes cinétiques associées aux réactions (R1) et (R2) (Figure 1-2) sont respectivement : $k_{OH} = (6,6 \pm 1,1) \times 10^{10} \text{ s}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $k_B = (8,60 \pm 0,63) \times 10^7 \text{ s}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$. Les résultats sont résumés dans le Tableau 1-5. Les valeurs des constantes cinétiques du DMOA et des sels de méthyl ammonium et de pipérydinium sont du même ordre de grandeur. Ceci montre une faible influence de la longueur de chaîne carbonée liée à l'atome d'azote. En conséquence, nous considérerons dans la suite de notre étude que les valeurs de k_B , k_{OH} et k_{H_2O} sont identiques pour le DMOA, le DMDECA et le DMDODA. Les valeurs de la littérature nous montrent cependant une influence de la substitution de l'azote sur le pK_{BH} de l'amine et sur les constantes cinétiques

(Tableau 1-5). Aussi, une étude similaire pour déterminer les constantes k_B , k_{OH} et k_{H_2O} dans le cas du MDODA est nécessaire.

	pK_{BH}	$k_{H_2O} (s^{-1})$	$k_{OH} (s^{-1}.L.mol^{-1})$	$k_B (s^{-1}.L.mol^{-1})$
$(CH_3)NH_3^+$	10,62	0,90	$3,7 \times 10^{10}$	$9,3 \times 10^8$
$(CH_3)_2NH_2^+$	10,77	0,52	Non mesuré	$7,8 \times 10^8$
$(CH_3)_3NH^+$	9,80	4,00	Non mesuré	$4,0 \times 10^8$
1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridinium	11,25	0	$2,8 \times 10^{10}$	$8,23 \times 10^7$
DMOA	9,86	0,98	$6,6 \times 10^{10}$	$8,60 \times 10^7$
MDODA	10,78	0,11	$6,2 \times 10^{10}$	—

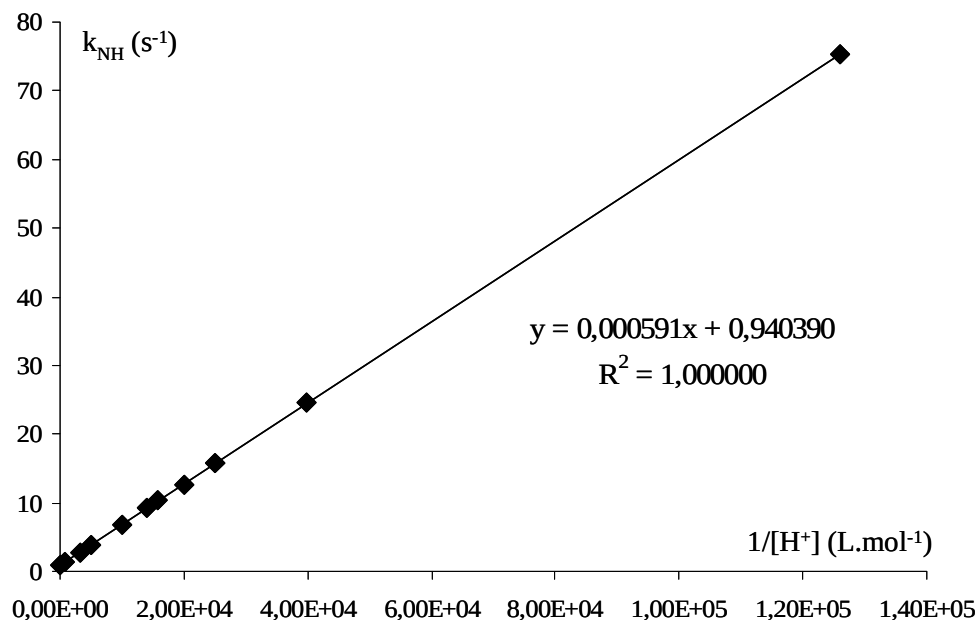
Tableau 1-5 : Paramètres cinétiques et constantes d'acidité en « conditions monomères ».
Les valeurs pour les ions méthyl, diméthyl et triméthylammonium sont issus des travaux de Grunwald [54-56]. Les valeurs pour l'ion pipéridinium sont issus des travaux de Delpuech [73].

1. 3. 2 Étude du chlorure de méthyldodécylammonium (MDODA)

a) Résultats préliminaires

Nous avons mesuré la fréquence d'échange protonique k_{NH} pour quatre concentrations différentes en MDODA : $C = 1,4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $C = 2,2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $C = 4,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $C = 5,7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Pour chaque série, nous avons enregistré les spectres pour au moins dix valeurs de pH variant entre pH = 2 et pH = 6. Les concentrations étudiées sont beaucoup plus faibles que dans le cas du DMOA. En effet, l'allongement de la chaîne carbonée entraîne une diminution de la CMC, qui est décrite dans la littérature comme étant de l'ordre de $1,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ dans le cas du MDODA (Tableau 1-2). Pour chaque concentration, le tracé de k_{NH} en fonction de $1/[H^+]$ peut être modélisé par une droite, comme représenté en Figure 1-9. Contrairement au DMOA, nous avons obtenu des valeurs différentes d'ordonnées à l'origine pour les différentes concentrations C. Cette dispersion des valeurs d'ordonnées à l'origine (comprises entre 0 et 1 suivant la concentration C) illustre un manque de précision

sur cette mesure et donc sur la valeur de k_{H_2O} . Des études supplémentaires sont donc nécessaires pour déterminer k_{H_2O} avec précision.



Les valeurs des pentes k_H sont très faibles et de l'ordre de $6,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ jusqu'à $C = 4,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, puis augmentent considérablement. Il semble donc que des pré-agrégats de MDODA se forment dès $C = 4,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, ce qui provoque une forte augmentation de la constante d'échange protonique. En dessous de cette concentration, la pente de la droite k_H en fonction de C est très faible ; ce qui indique une faible valeur de $k_B K_{BH}$. Ce résultat est cohérent avec la diminution du K_{BH} du sel d'ammonium méthylé par rapport aux sels diméthylés (DMOA, DMDECA, DMDODA), comme indiqué dans le Tableau 1-2. Si on considère $k_B = 7,8 \times 10^8 \text{ s}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ (valeur identique à celle de l'ion diméthylammonium), alors $k_B K_{BH} = 0,013$, ce qui représente une pente trop faible pour être mesurée avec précision dans la gamme de concentrations étudiées (1 à $6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). Cette très faible valeur de pente rend délicate la détermination de k_B . Néanmoins, cette série de mesures nous permet :

- de mesurer la valeur de $k_{OH} = 6,2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$, dans le cas du MDODA. Cette valeur est très proche de celle mesurée pour le DMOA, ce qui prouve que la limite de diffusion est atteinte dans le cas de la réaction (R1) (Figure 1-2) et que la différence d'acidité des deux sels d'ammonium n'influence pas la vitesse de cette réaction de déprotonation.
- de prouver l'existence de pré-agrégats de MDODA pour des concentrations voisines de $4,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, c'est-à-dire plus faibles que les valeurs de CMC rapportées dans la littérature (Tableau 1-3).

Au vu de ces résultats, il apparaît nécessaire, d'une part, de préciser la valeur de k_{H_2O} par des expériences complémentaires et d'autre part, de réaliser des mesures de CMC afin de compléter les données de la littérature qui ne précisent que rarement les conditions de mesure (influence du pH, du contre-ion ...) malgré leur influence potentielle sur les valeurs de CMC.

b) Échange du proton NH

En se plaçant en milieu très acide, les contributions de OH^- et B au transfert protonique deviennent négligeables et la réaction (R3) (Figure 1-2) devient prépondérante. Nous nous sommes placés dans ces conditions pour mesurer la constante cinétique k_{H_2O} , en exploitant la diminution de l'intensité du signal associé au proton NH quand le pH augmente.

En effet, le proton NH s'échange avec l'eau dont nous réalisons la suppression du signal lors de l'enregistrement des spectres RMN (séquence de saturation de l'eau). Comme décrit en Annexe 2, des termes couplés apparaissent dans les équations de Bloch de deux sites en échange. Plus précisément, les aimantations longitudinales M_{z_1} (associée au site 1 : NH) et M_{z_2} (associée au site 2 : H₂O) sont décrites par les Équations 1-6 et 1-7 :

$$\frac{dM_{z_1}}{dt} = \frac{M_{0_1} - M_{z_1}}{T_{11}} - k_{12}M_{z_1} + k_{21}M_{z_2} \quad 1-6$$

$$\frac{dM_{z_2}}{dt} = \frac{M_{0_2} - M_{z_2}}{T_{22}} - k_{21}M_{z_2} + k_{12}M_{z_1} \quad 1-7$$

Dans les conditions d'enregistrement du spectre, l'aimantation du site couplé 2 (H₂O) est maintenue nulle par saturation, d'où $M_{z_2} = 0$. L'Équation 1-6 est donc réduite à :

$$\frac{dM_{z_1}}{dt} = \frac{M_{0_1} - M_{z_1}}{T_{11}} - k_{12}M_{z_1} \quad 1-8$$

L'aimantation stationnaire du site 1 (NH) sera donc :

$$M_{z_1} = M_{0_1} \times \frac{k_{1r}}{k_{1r} + k_{12}} \quad 1-9$$

avec $k_{1r} = \frac{1}{T_{11}}$, l'inverse du temps de relaxation longitudinal du proton NH et $k_{12} = k_{NH}$, la constante d'échange protonique entre l'eau et le proton NH. Le signal du proton NH voit donc son intensité multipliée par un facteur réducteur, noté Réd, défini en Équation 1-10 :

$$\text{Réd} = \frac{1}{1 + \eta} \quad 1-10$$

avec $\eta = k_{NH} \times T_{11}$.

Le programme ECHGN possède une option spécifique permettant de calculer le facteur Réd pour chaque spectre et de remonter ainsi à la valeur de η . Le tracé de η en fonction de $1/[H^+]$ représente une alternative à la méthode précédente pour déterminer k_{H_2O} , connaissant la valeur du temps de relaxation longitudinal du proton NH. En effet, on obtient une droite dont l'expression, dérivée de l'Équation 1-4, est indiquée en Équation 1-11 :

$$\eta = T_{11}k_{H_2O} + \frac{T_{11} \times (k_{OH}K_e + k_B K_{BH}C)}{[H^+]} \quad 1-11$$

La mesure du temps de relaxation longitudinal du proton NH, T_{11} , a été réalisée par des expériences d'inversion récupération dans le cas du MDODA monomère ($C = 2,11 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) : $T_{11} = 2,0 \pm 0,3 \text{ s}$. Des mesures de η ont été réalisées pour une concentration en MDODA de $2,11 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ à pH = 1,95, pH = 2,58, pH = 2,97 et pH = 3,54. Les résultats sont présentés en Figure 1-11.

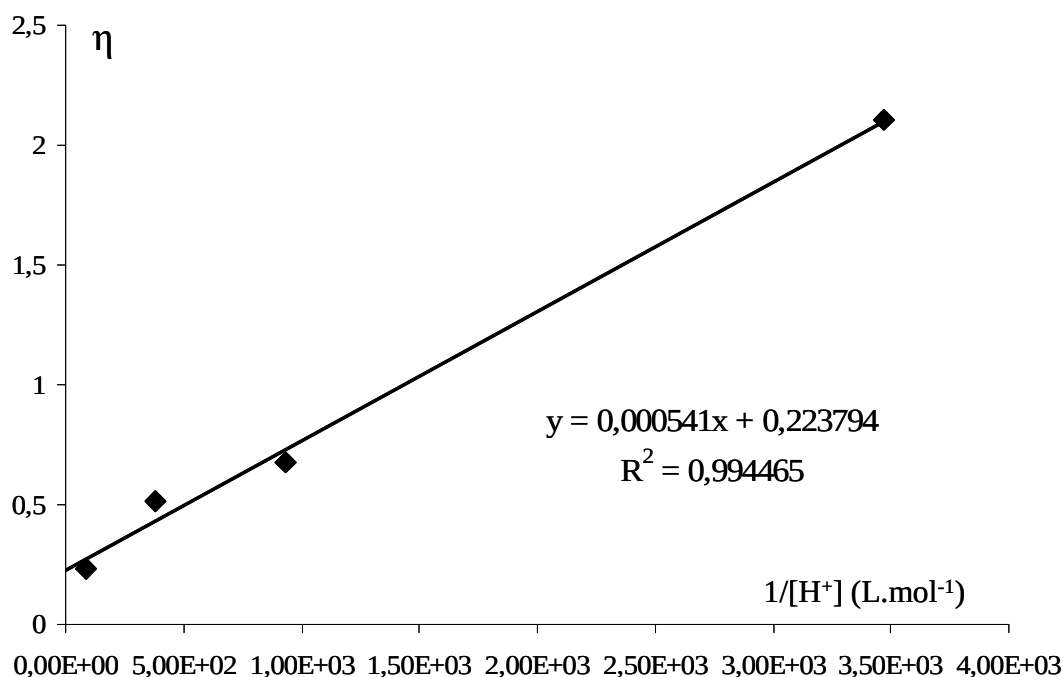


Figure 1-11 : Tracé de η en fonction de $1/[H^+]$ pour le MDODA.
 $C = 2,11 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

L'exploitation de cette droite nous permet de calculer $k_{\text{H}_2\text{O}} = 0,11 \text{ s}^{-1}$, ce qui est conforme avec la loi de Brönsted relative à la baisse d'acidité de l'ammonium quand on passe d'une tête diméthylée à une tête méthylée : une augmentation de $\text{p}K_{\text{BH}}$ d'une unité induit une diminution de $k_{\text{H}_2\text{O}}$ d'un facteur proche de 10 (Tableau 1-5).

Comme précédemment, cette série de mesure ne permet pas de déterminer la valeur de k_{B} . En effet, d'après l'Équation 1-11, la pente, p , de la droite η en fonction de $1/[H^+]$ est : $p = T_{11}(k_{\text{OH}}K_{\text{e}} + k_{\text{B}}K_{\text{BH}}C)$, avec $C = 2,11 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Examinons l'ordre de grandeur des différents termes de p : $k_{\text{OH}}K_{\text{e}} = 6,2 \times 10^{-4}$ et $k_{\text{B}}K_{\text{BH}}C = 3,7 \times 10^{-5}$ (dans l'hypothèse d'une valeur de k_{B} proche de celle de l'ion méthylammonium, Tableau 1-5). La contribution de OH^- à p est donc environ 16 fois supérieure à celle de B. Ainsi, on peut considérer que

$p = T_{11} k_{OH} K_e$ et donc $k_{OH} = 2,7 \times 10^{10} \text{ s}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$. Compte tenu de l'incertitude sur le T_{11} , cette valeur est en bon accord avec la valeur de k_{OH} mesurée précédemment.

Forts de ces données en « conditions monomères », à la fois pour les sels d'ammonium diméthylés et méthylés, nous avons réalisé des études en « conditions micellaires » afin de confirmer l'accélération du transfert protonique mise en évidence par comparaison des fenêtres cinétiques (Tableau 1-4, page 32). Pour ce faire, une adaptation de l'analyse des données RMN a été nécessaire pour tenir compte des spécificités du milieu micellaire.

1. 4 Études en « conditions micellaires »

1. 4. 1 Caractéristiques spécifiques du milieu micellaire

a) RMN dynamique en milieu micellaire

En conditions micellaires ($C > \text{CMC}$), chaque proton méthylique ou méthylénique observé peut appartenir à quatre espèces : l'ammonium monomère ($\text{BH}^+_{\text{mono}}$), l'amine monomère (B_{mono}), l'ammonium micellisé (BH^+_{mic}) ou l'amine micellisée (B_{mic}). Les amines non protonées sont en très faible concentration dans les conditions de pH de l'étude et ne seront donc pas détectées, par défaut de sensibilité. Elles interviennent néanmoins dans le mécanisme d'échange global en tant que bref intermédiaire entre deux déprotonations successives, ce que l'on peut représenter schématiquement en Figure 1-12.

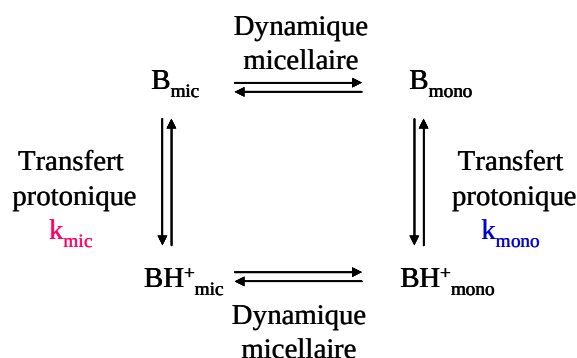


Figure 1-12 : Espèces en échange dans les conditions micellaires.

Du point de vue ordre de grandeur, comme nous l'avons vu précédemment, le transfert protonique peut être amené à l'échelle de temps de la RMN par manipulation de pH. La dynamique micellaire reste, quant à elle, invariablement rapide quelles que soient les conditions (Figure 1-3, page 28). Les couples (B_{mono} , B_{mic}) d'une part, (BH^+_{mono} , BH^+_{mic}) d'autre part, sont donc moyennés dynamiquement et le schéma apparent se réduit à la Figure 1-13.

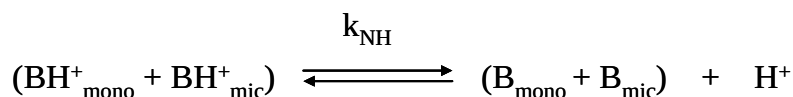


Figure 1-13 : Échange protonique sur espèces moyennées en conditions micellaires.

L'observation RMN porte donc sur une seule espèce moyenne ($BH^+_{\text{mic}} + BH^+_{\text{mono}}$) avec une constante de vitesse globale k_{NH} . Le mélange ($BH^+_{\text{mic}} + BH^+_{\text{mono}}$), en concentration C , est composé :

- d'espèces ammonium monomères BH^+_{mono} en proportion $\frac{\text{CMC}}{C}$, de constante de vitesse de transfert protonique k_{mono} .
- d'espèces ammonium micellisées BH^+_{mic} en proportion $\frac{(C - \text{CMC})}{C}$, de constante de vitesse de transfert protonique k_{mic} .

Le transfert protonique global sur ce mélange aura donc une constante de transfert protonique globale sur chaque espèce BH^+ , micellisée ou non, moyenne pondérée des constantes individuelles k_{mono} et k_{mic} (Équation 1-12).

$$k_{\text{NH}} = k_{\text{mono}} \left(\frac{\text{CMC}}{C} \right) + k_{\text{mic}} \left(\frac{C - \text{CMC}}{C} \right) \quad 1-12$$

À pH constant, les valeurs CMC, k_{mono} et k_{mic} sont constantes. La mesure de k_{NH} en fonction d'une concentration C croissante peut donc fournir k_{mono} et k_{mic} . L'étude expérimentale se fera donc, contrairement à l'étude en « conditions monomères », sur des séries de spectres enregistrées à pH constant et concentration C croissante. Partant de concentrations initiales inférieures à la CMC, la constante mesurée k_{NH} sera égale à k_{mono} . Cette valeur k_{mono} est calculée à partir des constantes cinétiques déterminées en « conditions monomères » (Tableau 1-5). Pour des concentrations très supérieures à la CMC, k_{NH} tendra vers la valeur limite k_{mic} .

b) Un facteur d'accélération considérable

La Figure 1-14 représente le tracé de k_{NH} en fonction de C , réalisé dans le cas du DMDECA à $pH = 0,70$, $pH = 1,00$ et $pH = 1,30$.

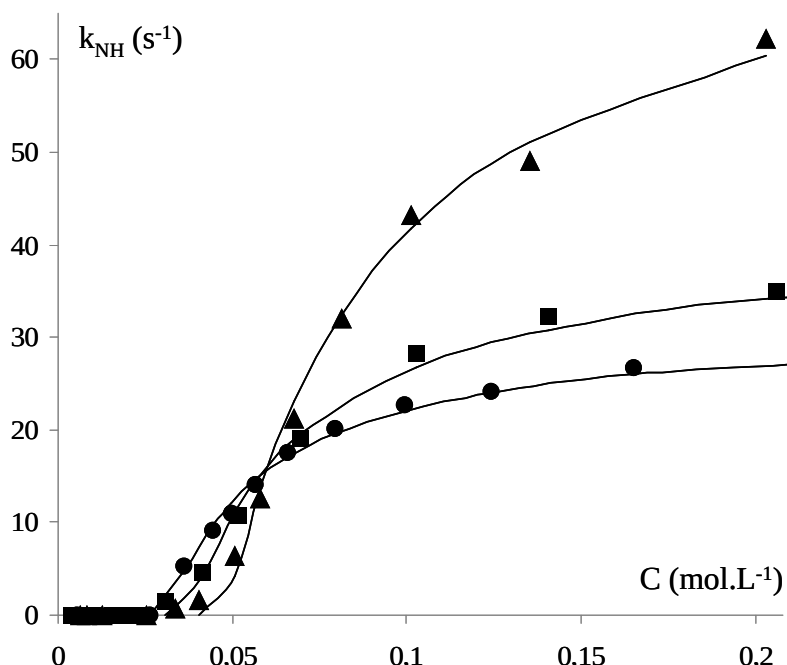


**Figure 1-14 : Constantes cinétiques de transfert protonique du DMDECA mesurées à 25°C, $pH = 0,70$ (●), $pH = 1,00$ (■) et $pH = 1,30$ (▲) en fonction de C .
Les lignes correspondent aux modélisations des résultats expérimentaux d'après l'Équation 1-12.**

La Figure 1-14 montre une rupture entre $k_{NH} = k_{mono}$, pratiquement nul tant que $C < CMC$, et $k_{NH} = k_{mic}$ (valeur asymptotique) de deux ordres de grandeur plus élevée. Le transfert protonique sur les sels d'ammonium amphiphiles étudiés est donc fortement accéléré quand ces molécules s'organisent en micelles, ce qui est conforme aux observations de Menger *et al.* [74]. L'Équation 1-12 permet de modéliser de manière très satisfaisante ces résultats expérimentaux (lignes pleines sur la Figure 1-14) et, connaissant la valeur de k_{mono} , permet de calculer les valeurs de k_{mic} et CMC par une procédure d'ajustement. La Figure 1-14 illustre l'influence du pH sur ces deux grandeurs :

- plus le pH augmente, plus le gain de vitesse est important (k_{mic} élevée),
- plus le pH augmente, plus les concentrations en DMDECA au démarrage de l'accélération sont élevées.

Une étude similaire a été réalisée pour chaque sel d'ammonium amphiphile : les valeurs sont présentées dans le Tableau 1-6.

DMOA			
pH	$k_{mic} (s^{-1})$	CMC cinétique (mol.L ⁻¹)	CMC statique (mol.L ⁻¹)
0,30	8,9	$2,14 \times 10^{-1}$	$1,64 \times 10^{-1}$
0,48	8,4	$2,53 \times 10^{-1}$	$2,34 \times 10^{-1}$
0,70	11,1	$2,40 \times 10^{-1}$	$3,01 \times 10^{-1}$
1,00	16,6	$2,15 \times 10^{-1}$	$2,81 \times 10^{-1}$
1,30	18,9	$2,49 \times 10^{-1}$	$3,15 \times 10^{-1}$
1,60	41,9	$2,73 \times 10^{-1}$	$2,94 \times 10^{-1}$
DMDECA			
0,70	28,5	$2,96 \times 10^{-2}$	$3,24 \times 10^{-2}$
1,00	41,8	$3,70 \times 10^{-2}$	$4,40 \times 10^{-2}$
1,30	79,1	$4,79 \times 10^{-2}$	$4,81 \times 10^{-2}$
DMDODA			
0,50	28,6	$2,4 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-3}$
0,70	40,2	$2,9 \times 10^{-3}$	$3,1 \times 10^{-3}$
0,90	49,5	$3,6 \times 10^{-3}$	$4,2 \times 10^{-3}$
MDODA			
0,46	10,8	$2,4 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-3}$
0,93	14,9	$3,5 \times 10^{-3}$	$2,9 \times 10^{-3}$
1,24	27,0	$5,0 \times 10^{-3}$	$5,3 \times 10^{-3}$
1,41	38,2	$5,7 \times 10^{-3}$	$5,9 \times 10^{-3}$

Tableau 1-6 : Constantes de transfert protonique micellaire (k_{mic}), CMC cinétiques et statiques en fonction du pH pour le DMOA, DMDECA, DMDODA et MDODA. Valeurs mesurées à 25°C.

Des variations de CMC et de k_{mic} avec le pH sont observées pour chaque sel d'ammonium amphiphile. Aussi, des études approfondies concernant d'une part, l'influence du pH sur la CMC et, d'autre part, les mécanismes de transfert protonique spécifiques au milieu micellaire ont été menées.

1. 4. 2 Développement d'une nouvelle méthode de détermination de CMC

a) CMC cinétiques–CMC statiques

Au vu des résultats précédents, nous constatons qu'il est possible de mettre en place une méthode de détermination de CMC basée sur les mesures de constantes cinétiques de transfert protonique. Nous allons, dans un premier temps, comparer cette méthode de mesure de CMC, nommée CMC cinétique, avec la méthode usuelle de mesure de CMC basée sur l'évolution du déplacement chimique en fonction de l'inverse de la concentration en ammonium (CMC statique).

Nous avons réalisé l'enregistrement de séries de spectres RMN à pH constant et à concentrations C variables (de $C < CMC$ à C très supérieure à la CMC) pour chacun des sels d'ammonium : DMOA, DMDECA, DMDODA et MDODA. Ces séries de données ont, dans un premier temps, été traitées du point de vue statique en relevant le déplacement chimique du milieu des deux raies du doublet méthylique (DMOA, DMDECA et DMDODA) ou de la raie centrale du triplet méthylique (MDODA). Le tracé de ce déplacement chimique en fonction de $1/C$ présente une rupture de pente caractéristique de l'auto-organisation des sels d'ammonium en micelles (Figure 1-15). En effet, l'environnement chimique des protons est différent en solution et dans les micelles. L'étude de cette rupture de pente permet d'accéder à une valeur de CMC, que nous nommerons CMC statique.

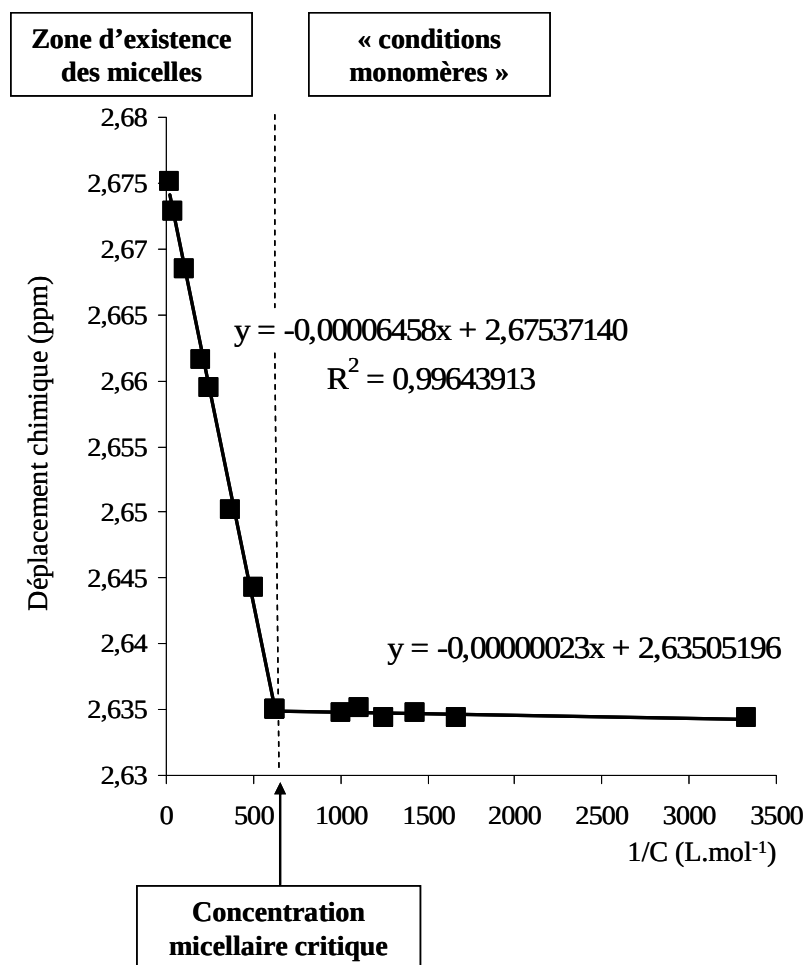


Figure 1-15 : Tracé du déplacement chimique des protons méthyliques du DMOA en fonction de 1/C.
T = 25°C et pH = 0,48.

Les déplacements chimiques sont relevés sur des spectres RMN ¹H enregistrés à 400 MHz avec un capillaire D₂O–Référence : dioxanne (3,67 ppm).

Ces séries de données ont, dans un second temps, été traitées du point de vue dynamique en mesurant les constantes cinétiques k_{NH} pour chaque concentration. La modélisation des courbes k_{NH} en fonction de C (Figure 1-14, page 42) par l'Équation 1-12 permet de mesurer une valeur de CMC, que nous nommerons CMC cinétique. Les valeurs de CMC statiques et cinétiques mesurées pour chaque sel d'ammonium à différents pH sont présentées dans le Tableau 1-6 (page 43). On remarque un très bon accord entre la CMC statique et la CMC cinétique.

La méthode de détermination de CMC basée sur la mesure des constantes d'échange protonique est une méthode très sensible. En effet, contrairement à la mesure de CMC statique, entâchée d'imprécisions du fait de la faible variation du déplacement chimique avant et après micellisation (variation de 0,04 ppm dans le cas des protons méthyliques), le

démarrage de l'accélération du transfert protonique est un phénomène très sensible (forte variation de k_{NH} avant et après micellisation) qui pourra être détecté dès la formation des micelles dans le milieu.

On remarque que plus la longueur de la chaîne carbonée augmente, plus la CMC diminue, ce qui est cohérent avec une augmentation du caractère hydrophobe de l'ion ammonium. L'influence de la nature de la tête polaire est mineure, puisqu'on note une faible variation de CMC entre le DMDODA et le MDODA.

Afin de rationaliser l'évolution des CMC en fonction du pH, nous avons effectué le tracé de $\log CMC$ en fonction de $\log[H^+]$ (Figure 1-16).

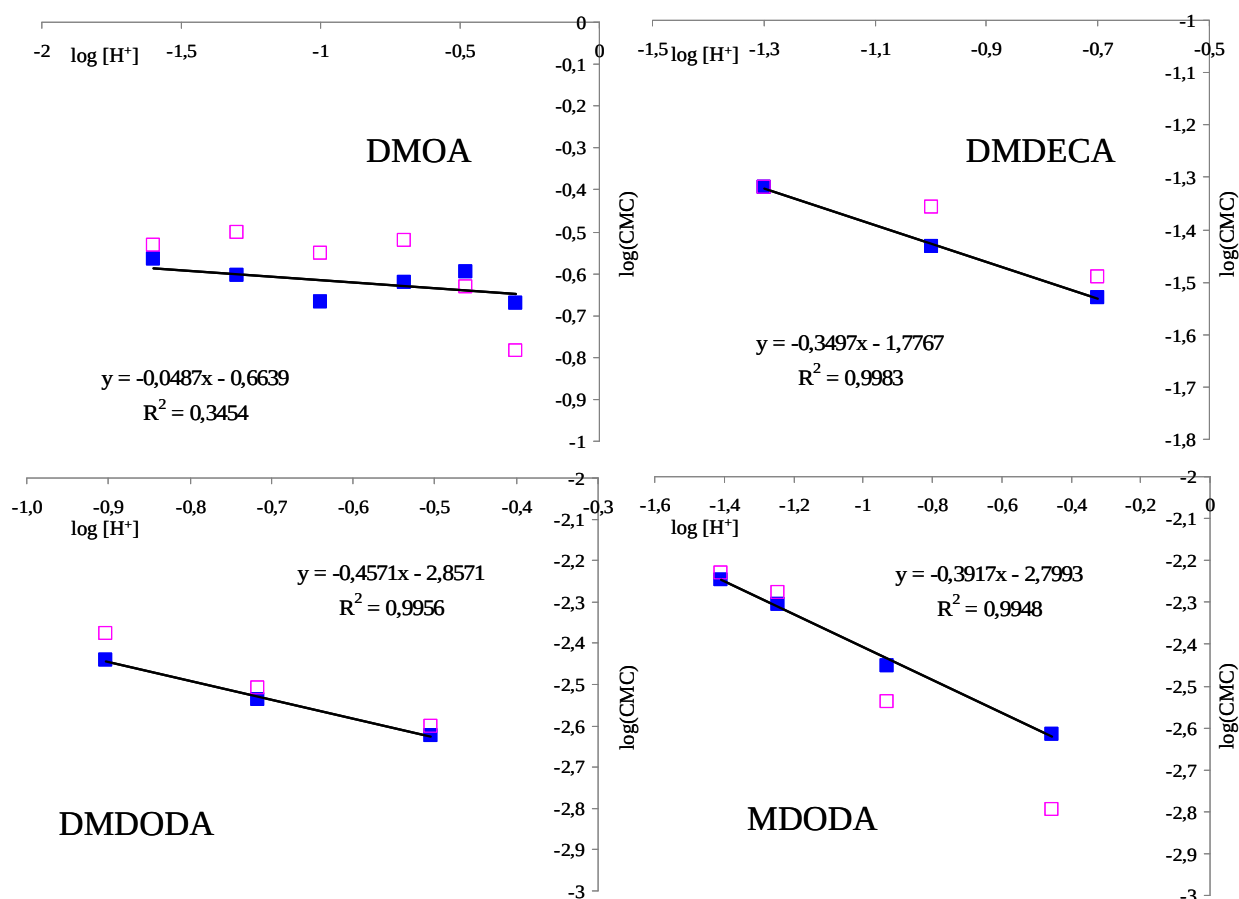


Figure 1-16 : $\log CMC$ cinétique (■) et $\log CMC$ statique (□) en fonction de $\log[H^+]$ pour le DMOA, DMDECA, DMDODA et MDODA.

Nous obtenons 4 droites avec de bons coefficients de corrélation (sauf pour le DMOA). De telles relations linéaires sont rapportées dans la littérature [75, 76] et peuvent être modélisées par l'équation de Corrin Harkins :

$$\log(CMC) = A - B \times \log(CMC + C_s) \quad 1-13$$

pour un tensioactif ionique de la forme MX, de concentration micellaire critique CMC en présence d'un sel BX à la concentration C_s .

Dans le cadre de notre étude, l'augmentation de la concentration en ions H^+ s'accompagne d'une augmentation de la concentration en contre-ions $m^- = Cl^-$ (pH fixé par ajout de HCl). Or, les ions Cl^- peuvent former des paires d'ions avec les cations ammonium, écrantant ainsi la charge positive. Cet écrantage de la charge implique une diminution de la CMC par minimisation des répulsions électrostatiques [75]. Le Tableau 1-7 rassemble les résultats obtenus par le tracé de $\log CMC$ en fonction de $\log(CMC + [Cl^-])$ pour les quatre sels d'ammonium étudiés et les compare à quelques résultats de la littérature.

	Relation	Réf
Dodécanoate de potassium	$\log CMC = -0,56969 \log m^+ - 2,6172$	[75]
Dodécylsulfate de sodium (SDS)	$\log CMC = -0,45774 \log m^+ - 3,2485$	[75]
	$\log CMC = -0,486 \log m^+ - 3,230$	[76]
Perfluooctanesulfonate de lithium	$\log CMC = -0,371 \log m^+ - 3,059$	[76]
Chlorure de dodécylammonium	$\log CMC = -0,56232 \log m^- - 2,8577$	[75]
Bromure de triméthyldécylammonium	$\log CMC = -0,34287 \log m^- - 1,5761$	[75]
Bromure de triméthyltétradécylammonium	$\log CMC = -0,214 \log m^- - 3,042$	[76]
DMOA	$\log CMC = -0,7000 \log(m^- + CMC) - 0,8295$	Cette étude
DMDECA	$\log CMC = -0,8580 \log(m^- + CMC) - 2,1466$	Cette étude
DMDODA	$\log CMC = -0,5787 \log(m^- + CMC) - 2,9010$	Cette étude
MDODA	$\log CMC = -0,6599 \log(m^- + CMC) - 3,1077$	Cette étude

Tableau 1-7 : Relations logarithmiques entre la CMC et la concentration en contre-ions (notée m^+ pour les tensioactifs anioniques et m^- pour les cationiques) pour différents tensioactifs ioniques.

On constate que les valeurs des pentes et des ordonnées à l'origine des relations linéaires établies dans le cadre de cette étude (Figure 1-16) sont en bon accord avec celles de la littérature. Ces relations sont caractéristiques d'un tensioactif donné, à une température donnée et pour un contre-ion donné. Il est donc difficile de rationaliser davantage les équations établies. Cependant, de telles relations sont utiles pour prévoir les variations de CMC en présence de concentrations en sels croissantes, ce qui est le cas dans certaines techniques analytiques telles que la chromatographie MEKC (micellar electrokinetic chromatography) [76].

b) Confrontation à d'autres techniques

Pour justifier l'intérêt de cette nouvelle méthode de détermination de CMC, il nous est apparu utile de la confronter à d'autres techniques disponibles au laboratoire et largement décrites dans la littérature : la spectroscopie de fluorescence [77] et la conductimétrie [78]. Les résultats de nos expériences sont présentés dans le Tableau 1-8 page 49.

D'une manière générale, on note un bon accord entre les différentes techniques, ce qui prouve la validité de la méthode développée pour les déterminations de CMC. Certaines valeurs de CMC n'ont pu être mesurées expérimentalement par conductimétrie à cause des conditions expérimentales (faible concentration du tensioactif et pH élevé), entraînant des variations de conductivité trop faibles pour être mesurées. En effet, les fortes concentrations en ions H^+ et Cl^- masquent dans ce cas la variation de conductivité due à la micellisation des sels d'ammonium. La méthode basée sur les études de transfert protonique par RMN dynamique ne présente pas cette limite. En ce qui concerne les mesures de fluorescence, le principe repose sur l'utilisation d'une sonde de polarité (le pyrène) qui est introduit en faible concentration (une description détaillée de cette méthode est décrite au Chapitre 5 page 200). L'addition de cette sonde est parfois décrite comme un élément perturbant la micellisation [79]. De plus, l'exploitation des résultats de fluorescence est l'objet de débats dans la littérature [80] pour savoir comment exploiter les courbes de rapport I_1/I_3 . La méthode proposée dans le cadre de cette étude ne présente pas ces inconvénients. Sa mise en œuvre s'avère cependant lourde mais riche en informations, notamment sur les lois cinétiques de transfert protonique en milieu micellaire.

pH	RMN dynamique	Spectroscopie de fluorescence	Conductimétrie
DMDECA			
pH 0,7	$3,0 \times 10^{-2}$	$3,6 \times 10^{-2}$	$3,0 \times 10^{-2}$
pH 1,0	$3,7 \times 10^{-2}$	$4,6 \times 10^{-2}$	$4,6 \times 10^{-2}$
pH 1,3	$4,8 \times 10^{-2}$	$5,8 \times 10^{-2}$	$4,9 \times 10^{-2}$
DMDODA			
pH 0,5	$2,4 \times 10^{-3}$	$3,4 \times 10^{-3}$	Non mesurable
pH 0,7	$2,9 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-3}$	Non mesurable
pH 0,9	$3,6 \times 10^{-3}$	$3,9 \times 10^{-3}$	Non mesurable
MDODA			
pH 0,46	$2,4 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^{-3}$	Non mesurable
pH 0,93	$3,5 \times 10^{-3}$	$3,9 \times 10^{-3}$	Non mesurable
pH 1,24	$5,0 \times 10^{-3}$	$5,4 \times 10^{-3}$	Non mesurable
pH 1,41	$5,7 \times 10^{-3}$	$6,9 \times 10^{-3}$	$6,6 \times 10^{-3}$

Tableau 1-8 : CMC (en mol.L⁻¹) des DMDECA, DMDODA et MDODA déterminées à 25°C pour différents pH par RMN dynamique, spectroscopie de fluorescence et conductimétrie.

c) Conclusion

La rupture entre la valeur de la constante cinétique de transfert protonique en « conditions monomères », k_{mono} , et la constante cinétique de transfert protonique en « conditions micellaires », k_{mic} , a été mise à profit pour développer une méthode très sensible de détermination de CMC. L'influence du pH sur les valeurs de CMC a été mise en évidence. Qu'en est-il de cette influence sur les valeurs de k_{mic} ? Le schéma cinétique utilisé en « conditions monomères » (Figure 1-2) permettra-t-il d'expliquer les évolutions observées en « conditions micellaires » (Figure 1-14) ?

1. 4. 3 Formulation générale de la loi de vitesse de transfert protonique en milieu micellaire

a) Résultats expérimentaux

L'influence du pH sur la constante de transfert protonique micellaire k_{mic} a été étudiée. Les résultats pour les 4 sels d'ammonium sont présentés en Figure 1-17.

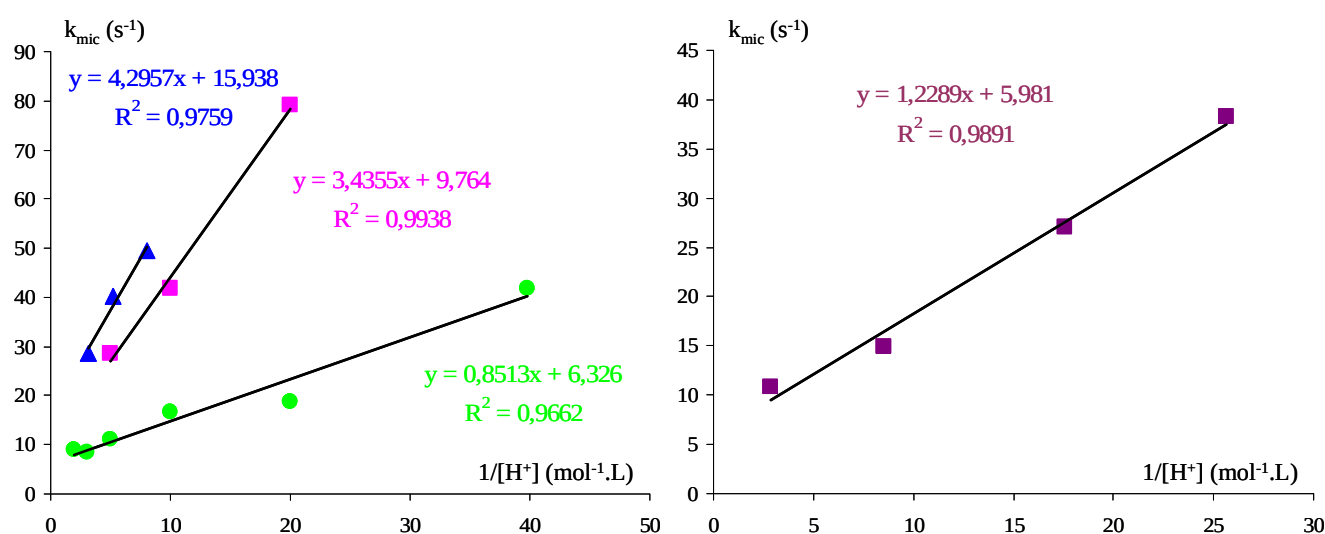


Figure 1-17 : Évolution de k_{mic} en fonction de $1/[H^+]$ pour le DMOA(●), DMDECA(◼), DMDODA(▲) et le MDODA (■).

Plusieurs facteurs doivent être considérés pour interpréter la forte augmentation des constantes cinétiques d'échange protonique due aux phénomènes d'agrégation. Un premier facteur pourrait être l'existence de répulsions électrostatiques entre têtes voisines dans la couronne hydrophile de la micelle qui seraient à l'origine d'une augmentation de l'acidité des sels d'ammonium en milieu micellaire. Tout en conservant une loi cinétique semblable à celle énoncée en Équation 1-4 (page 26), l'augmentation de K_{BH} impliquerait une augmentation des vitesses de déprotonation et, par conséquent, une augmentation des vitesses d'échange protonique sur les BH^+ micellisés. Dans ce cas, les effets cinétiques sur les 3 sels diméthylés, DMOA, DMDODA et DMDECA, devraient être similaires, puisque ces trois sels d'ammonium présentent des constantes d'acidité très proches dans l'eau (Tableau 1-2 page 24). Cependant, la Figure 1-17 indique que k_{mic} augmente quand la longueur de chaîne carbonée augmente : à pH fixé, k_{mic} (DMDODA) > k_{mic} (DMDECA) > k_{mic} (DMOA). Ainsi,

d'autres facteurs doivent être pris en compte pour expliquer l'accélération du transfert protonique en milieu micellaire.

b) Transfert protonique concerté en milieu micellaire

Un autre facteur à prendre en compte est la proximité des têtes ammonium dans la micelle. La couronne hydrophile est composée de têtes ammonium, en concentration voisine de celle du liquide pur ($\sim 5 \text{ mol.L}^{-1}$), et de molécules d'eau insérées. En milieu acide de $\text{pH} \sim 1-2$ (conditions de pH imposées par la RMN dynamique), et pour une molécule de pK_{BH} de l'ordre de 10, la proportion d'ions ammonium déprotonés est de $10^{-9}-10^{-8}$, et donc la proportion de micelles, de nombre d'agrégation $N_{\text{ag}} \sim 50-100$, possédant une seule molécule de base B, de $10^{-6}-10^{-7}$. La présence d'une molécule déprotonée B susceptible de provoquer une attaque basique à l'intérieur d'une micelle est donc exceptionnelle et transitoire. On est donc conduit à admettre que l'étape lente de la cinétique micellaire sera la création de ce centre actif B. Pour rendre compte d'un transfert protonique accru en « conditions micellaires », il faut alors envisager la possibilité pour ce centre actif unique initial de provoquer à l'intérieur de la micelle une série de transferts protoniques rapides, impliquant de proche en proche des têtes ammonium successivement déprotonées, comme schématisé en Figure 1-18.

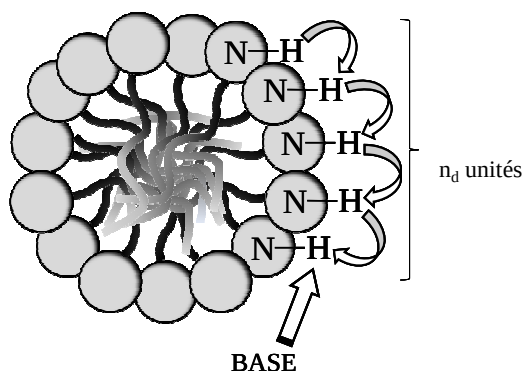


Figure 1-18 : Transfert protonique concerté à la surface des micelles.

Ce transfert concerté peut être comparé à une étape de propagation du proton le long de n_d têtes ammonium BH^+ ou à une diffusion de protons H^+ à la surface de la micelle. Pour décrire cette cinétique de diffusion protonique, on peut proposer un modèle analogue à celui d'une polymérisation radicalaire en chaîne, classiquement décrite en 3 phases :

- **Une phase d'initiation** avec création d'un centre actif, déprotoné dans la micelle, noté B^* (espèce non protonée, que nous marquerons d'une étoile).
- **Une phase de propagation** où le centre actif agrège successivement un nombre n_d de monomères, en se déplaçant en bout de chaîne.
- **Une phase de terminaison** par disparition du centre actif.

Par analogie avec les lois cinétiques de polymérisation [81], on peut exprimer k_{mic} selon l'Équation 1-14.

$$k_{mic} = \frac{k_d \times k_i}{k_t} \quad 1-14$$

avec k_d , k_i et k_t les constantes des étapes de propagation, initiation et terminaison. Une description détaillée de l'établissement de cette Équation 1-14 est proposée en Annexe 3. En tenant compte de ces notations, le nombre de diffusion n_d est l'analogue du degré de polymérisation, d'où :

$$n_d = \frac{k_d}{k_t} \quad 1-15$$

Ce nombre de diffusion est un facteur d'accélération du transfert protonique puisque chaque déprotonation initiale d'une molécule d'ammonium micellisée BH^+_{mic} (étape lente) est suivie de n_d transferts protoniques au sein de la micelle (étape rapide) ; contrairement au cas d'une molécule d'ammonium non micellisée BH^+_{mono} où cette déprotonation n'est suivie que d'un seul transfert de proton.

La propagation s'arrête au bout de n_d transferts successifs de proche en proche dans la micelle considérée, lorsque le centre actif B^* est désactivé par :

- reprotonation au moyen d'un acide présent en solution : BH^+ ou H_3O^+ (H_2O est éliminée car trop peu acide par rapport à H_3O^+),
- départ de B^* de la micelle par dynamique micellaire (Figure 1-3 page 28).

En identifiant, de même, les contributions possibles à l'étape d'initiation, on note que le centre actif B^* peut être créé par :

- déprotonation par une base attaquante de la solution heurtant la micelle : B , OH^- ou H_2O (suivant les réactions décrites en Figure 1-2),
- transport d'un monomère neutre B en solution dans la micelle par dynamique micellaire (Figure 1-3 page 28).

Des facteurs électrostatiques caractéristiques des micelles cationiques vont modifier ces différentes contributions et en particulier, l'augmentation de la concentration en ions OH^- à la surface de la micelle.

c) Augmentation de la concentration en OH^- à la surface des micelles

Un autre facteur pouvant expliquer l'accélération du transfert protonique en milieu micellaire est une augmentation locale du pH à la surface des micelles, notée $\Delta pH = pH_{mic} - pH_{aq}$. Une telle augmentation de pH s'explique par l'existence d'un potentiel électrostatique, noté U_{mic} , à la surface des micelles cationiques. En conséquence, les enthalpies libres des ions H^+ et BH^+ dans l'environnement de la micelle sont augmentées d'une quantité : $\Delta G_{él}^0 = +eU_{mic}$, avec e , la charge élémentaire. L'enthalpie libre des ions OH^- est diminuée d'une quantité : $\Delta G_{él}^0 = -eU_{mic}$. Ces modifications d'enthalpies libres ont pour conséquence un appauvrissement de la surface micellaire en cations (H^+ et BH^+) et un enrichissement de la surface micellaire en anions (OH^-) d'un facteur commun f , afin de maintenir l'égalité des potentiels chimiques entre les ions en phase aqueuse et à la surface de la micelle. D'où :

$$[OH^-]_{mic} = f \times [OH^-]_{aq} \quad 1-16$$

Ce qui implique, en égalisant les potentiels chimiques de OH^-_{mic} et OH^-_{aq} :

$$\mu_{OH}^{0,aq} + RT \ln[OH^-]_{aq} = \mu_{OH}^{0,m} + RT \ln[OH^-]_{mic} \quad 1-17$$

Or,

$$\mu_{OH}^{0,aq} - \mu_{OH}^{0,m} = N_A \Delta G_{él}^0 \quad 1-18$$

avec N_A , le nombre d'Avogadro.

D'où, l'expression de $\Delta G_{\text{él}}^0$:

$$\Delta G_{\text{él}}^0 = kT \ln(f) \quad 1-19$$

avec k , la constante de Boltzmann et T la température.

Afin d'évaluer l'ordre de grandeur de cette élévation de pH à la surface de la micelle, U_{mic} peut être calculé à partir d'un modèle de charge sphérique, de rayon r_{mic} (le rayon de la micelle immergée dans l'eau). L'expression de U_{mic} est présentée en Équation 1-20.

$$U_{\text{mic}} = \frac{N_{\text{ag}} e \times (1 - \alpha)}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_{\text{eau}} r_{\text{mic}}} \quad 1-20$$

avec ϵ_0 , la permittivité électrique du vide, ϵ_{eau} , la constante diélectrique de l'eau, et α , le taux de condensation de la micelle qui est défini comme le rapport de la concentration en contre-ions liés à la micelle (par interactions électrostatiques) sur la concentration totale en contre-ions. Les anions présents dans le milieu et susceptibles d'interagir avec les micelles cationiques sont : Cl^- et OH^- . Cependant, compte tenu des conditions acides d'étude, ce sont principalement les ions Cl^- qui contribuent à α .

Considérons le cas du DMDECA afin d'obtenir un premier ordre de grandeur de U_{mic} et de f . Les valeurs utiles au calcul sont résumées dans le Tableau 1-9. r_{mic} est supposé proche de la longueur totale de la molécule amphiphile comme démontré par Lindman *et al.* [82] dans le cas des chlorures de triméthylalkylammonium. Avec ces valeurs, $U_{\text{mic}} = 0,16 \text{ V}$ et $f = 508$. La concentration en ions OH^- est donc augmentée d'un facteur supérieur à 500 à la surface de la micelle, ce qui implique une forte augmentation de la vitesse de (R1)

(Figure 1-2) : $k_{\text{OH}} \times [\text{OH}^-]_{\text{mic}} = \frac{k_{\text{OH}} f K_e}{[\text{H}^+]}$. Par conséquent, la réaction (R2) devient

négligeable devant (R1) puisque la base neutre B conserve la même concentration à la surface

de la micelle : $k_{\text{B}}[\text{B}] = \frac{k_{\text{B}} K_{\text{BH}} \text{CMC}}{[\text{H}^+]}$.

	Données pour le DMDECA
N_{ag}	38 [70]
α	0,60 [83]
e	$1,60217646 \times 10^{-19}$ C
ϵ_0	$8,854187 \times 10^{-12}$ F.m ⁻¹
ϵ_{eau}	78
r_{mic}	$1,56 \times 10^{-9}$ m [67]
k	$1,3806503 \times 10^{-23}$ J.K ⁻¹
T	298 K

Tableau 1-9 : Données pour le calcul de U_{mic} et f dans le cas du DMDECA.

Pour montrer que (R2) est négligeable devant (R1), il convient d'examiner les ordres de grandeur de ces deux vitesses. Pour ce faire, concernant la base OH^- , on peut prendre pour k_{OH} la valeur mesurée en « conditions monomères » car cette constante est déjà limitée par la diffusion, ainsi $k_{OH} f K_e \approx 6 \times 10^{10} \times 500 \times 10^{-14} = 0,3$. Si l'on adopte également pour la constante k_B une valeur analogue à celle mesurée en « conditions monomères », $k_B K_{BH} CMC \approx 9 \times 10^7 \times 10^{-10} \times 10^{-2} = 9 \times 10^{-5}$, ce qui prouve que (R2) est bien négligeable devant (R1). De même, la contribution de la dynamique micellaire à la création d'un centre B^* dans la micelle (étape d'initiation) est négligeable devant la réaction (R1). Cette contribution est du type : $k_B^+[B] = \frac{k_B^+ K_{BH} CMC}{[H^+]}$ (Figure 1-3). L'adoption d'une valeur de k_B^+ égale à celle décrite dans la littérature pour les ions ammonium amphiphiles [70, 84], $k_B^+ \approx 10^9$ mol.L⁻¹, conduit à un ordre de grandeur de $k_B^+ K_{BH} CMC \approx 10^9 \times 10^{-10} \times 10^{-2} = 10^{-3}$, ce qui reste négligeable devant $k_{OH} f K_e$. Deux contributions sont retenues pour l'étape d'initiation : la contribution de H_2O (qui reste sensible compte tenu de la forte acidité du milieu qui diminue considérablement les concentrations en bases), et la contribution des ions OH^- (rendue prépondérante par augmentation de la concentration en ions OH^- à la surface de la micelle). Les contributions à l'étape d'initiation identifiées, l'Équation 1-14 va pouvoir être précisée afin d'établir la loi cinétique en « conditions micellaires ».

d) Loi cinétique

En tenant compte des deux facteurs d'accélération présentés précédemment, la loi de vitesse définie en Équation 1-14 peut être précisée. En effet, la création du centre actif B* dans la micelle (étape d'initiation) peut intervenir selon les trois réactions présentées en Figure 1-2 où la contribution de la réaction (R2) est négligée et où la concentration en ions

OH^- est remplacée par une concentration locale : $[\text{OH}^-]_{\text{mic}} = f[\text{OH}^-] = \frac{f k_{\text{OH}} K_e}{[\text{H}^+]}$.

L'expression finale de la constante de vitesse d'échange protonique en milieu micellaire, k_{mic} , est présentée en Équation 1-21.

$$k_{\text{mic}} = n_d \times \left[k_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{(f k_{\text{OH}} K_e)}{[\text{H}^+]} \right] \quad 1-21$$

où $k_{\text{H}_2\text{O}}$ et k_{OH} sont supposées conserver les mêmes valeurs qu'en « conditions monomères ».

Cette relation permet de rendre compte de la linéarité (Figure 1-17) observée expérimentalement entre k_{mic} et $1/[\text{H}^+]$, à condition que le nombre de diffusion n_d soit indépendant du pH. L'ordonnée à l'origine, a_{mic} , des régressions linéaires permet, connaissant $k_{\text{H}_2\text{O}}$, de calculer n_d . La pente, b_{mic} , permet de calculer le facteur f , à partir duquel on remonte aux caractéristiques micellaires suivantes : ΔpH , U_{mic} et α . Les résultats sont présentés dans le Tableau 1-10 (page 57).

	DMOA	DMDECA	DMDODA	MDODA
$k_{H_2O} (s^{-1})$	0,98	0,98	0,98	0,11
$k_{OH} (s^{-1}.L.mol^{-1})$	$6,6 \times 10^{10}$	$6,6 \times 10^{10}$	$6,6 \times 10^{10}$	$6,2 \times 10^{10}$
b_{mic}	0,8513	3,4355	4,2957	1,2289
a_{mic}	6,326	9,764	15,938	5,981
N_{ag}	25 [70]	38 [70]	53 ^a	83 ^a
$r_{mic} (nm)$	1,31 [67]	1,56 [67]	1,9 ^b	2,4 ^b
n_d	6,5	10,0	16,3	54,4
f	200	522	400	37
ΔpH	2,3	2,7	2,6	1,6
$U_{mic} (V)$	0,136	0,161	0,154	0,092
α	0,60	0,63	0,69	0,85

Tableau 1-10 : Paramètres caractéristiques du transfert protonique en milieu micellaire du DMOA, DMDECA, DMDODA et MDODA.

^a mesuré par spectroscopie de fluorescence [85] – ^b mesuré par diffusion dynamique de lumière.

Pour comprendre comment le nombre de diffusion n_d ne dépend pas du pH, il convient de prendre en considération les constantes cinétiques des étapes de propagation, k_d , et de terminaison, k_t (Équation 1-15 page 52). L'étape de propagation consiste en une répétition de la réaction de transfert d'un proton entre une tête ammonium micellisée BH^+ et le centre actif voisin B^* . Le mécanisme d'un tel transfert est décrit par la réaction (R2) (Figure 1-2) où la concentration en BH^+ en solution doit être remplacée par la concentration C_{NH} des têtes polaires NH^+ dans la couronne hydrophile de la micelle. Cette concentration est de l'ordre de 5 à 10 mol.L⁻¹ (ordre de grandeur calculé à partir des nombres d'agrégation et des volumes micellaires). Dans ces conditions, la constante cinétique de propagation $k_d = k_B \times C_{NH}$, est de l'ordre de 10⁹ s⁻¹ (d'après la valeur de k_B présentée en Tableau 1-5). D'après les valeurs de n_d déterminées expérimentalement et présentées dans le Tableau 1-10, $k_t = \frac{k_d}{n_d}$ doit être de l'ordre de 10⁸ s⁻¹. Cette valeur élevée de la constante de terminaison permet de négliger le

rôle des ions H^+ dans la reprotonation de l'espèce active B^* (étape de terminaison). En effet, le pH interfacial, compris entre $pH = 3$ et $pH = 5$ d'après les valeurs de ΔpH déterminées expérimentalement (Tableau 1-10), est trop faible pour permettre une étape de terminaison aussi rapide : même dans le cas d'une réaction limitée par la diffusion, la constante de reprotonation par H^+ serait de l'ordre de 10^7 à $10^5 s^{-1}$, c'est-à-dire bien inférieure aux $10^8 s^{-1}$ requis. Le phénomène pouvant contrôler l'étape de terminaison à des vitesses aussi élevées est la dynamique micellaire (Figure 1-3 page 28), décrite dans la littérature comme intervenant à des vitesses de l'ordre de $10^8 s^{-1}$ dans le cas de micelles cationiques [70, 84]. Le départ du centre actif B^* de la micelle provoquerait donc l'arrêt du transfert. Ainsi, aussi bien l'étape de propagation que l'étape de terminaison sont indépendantes du pH. Ceci est en accord avec un nombre de diffusion n_d indépendant du pH dans les conditions de mesures de RMN dynamique.

e) Discussion

Nous allons à présent discuter des résultats obtenus grâce aux mesures de constantes de vitesse de transfert protonique et présentés en Tableau 1-10.

Comparons dans un premier temps les résultats obtenus le long de la série des amines diméthylées : DMOA, DMDECA et DMDODA. On constate tout d'abord que le nombre de diffusion n_d augmente quand la longueur de la chaîne carbonée augmente. Quand la chaîne hydrophobe s'allonge, les micelles sont de plus en plus compactes (rapport N_{ag}/r_{mic} croissant), ce qui explique l'augmentation du phénomène de diffusion à leur surface. De même, les effets électrostatiques les plus faibles sont observés pour le DMOA, qui forme les micelles les moins structurées. Concernant le taux de condensation des micelles, une valeur quasiment constante de $\alpha \approx 0,60-0,65$ est observée le long de la série. Cette valeur suggère l'association de deux contre-ions Cl^- pour trois têtes ammonium, ce qui est en très bon accord avec les données de la littérature pour de tels sels [83, 86, 87]. La longueur de la chaîne carbonée présente peu d'influence sur la valeur de α , comme décrit précédemment [83, 87], pourvu que la structure de la tête polaire reste inchangée.

L'influence de la nature de la tête polaire sur les paramètres micellaires peut être discutée en comparant les résultats obtenus pour le DMDODA et le MDODA. On constate, tout d'abord, que le nombre de diffusion n_d croît fortement en passant d'une tête polaire

diméthylée à une tête polaire méthylée. Les micelles d'ammonium méthylées sont en effet plus compactes que les micelles d'ammonium diméthylées du fait de la diminution de l'encombrement stérique de la tête polaire. Par contre, des effets électrostatiques plus faibles sont observés dans le cas du MDODA. Cette diminution s'explique principalement par une forte augmentation de α , le taux de condensation de la micelle, pour le MDODA. Cette augmentation est conforme aux données de la littérature [87, 88], comme indiqué dans le Tableau 1-11.

	α	Référence
$C_{12}H_{25}NH_3Cl$	0,90	[87]
$C_{12}H_{25}NH_2(CH_3)Cl$ (MDODA)	0,85	Cette étude
$C_{12}H_{25}NH(CH_3)_2Cl$ (DMDODA)	0,69	Cette étude
$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Cl$	0,53	[87]

Tableau 1-11 : Effet de la nature de la tête polaire sur le taux de condensation de micelles cationiques.

Selon Zana *et al.* [88], le taux de condensation α augmente quand la densité surfacique de charge augmente. En effet, quand on passe de l'ion ammonium à l'ion triméthylammonium, les effets inductifs donneurs des groupements méthyles diminuent la densité de charge sur l'atome d'azote. On observe ainsi une diminution de α quand la substitution de l'azote augmente. Outre les effets inductifs donneurs des groupements méthyles, la diminution de la surface par tête polaire S dans la micelle diminue du DMDODA au MDODA peut expliquer l'augmentation de la densité surfacique de charge et donc de α .

1. 5 Conclusion générale du chapitre

Les cinétiques de transfert protonique sur quatre sels d'ammonium amphiphiles (DMOA, DMDECA, DMDODA et MDODA) ont été étudiées par mesures de RMN dynamique grâce au programme ECHGN, développé par le professeur Delpuech. Ces études ont été réalisées à la fois en « conditions monomères » (ammonium non micellisés) et en « conditions micellaires ». En présence de micelles, une accélération considérable des échanges protoniques initiés par les ions OH^- a été mise en évidence. Cette rupture dans l'évolution des constantes de transfert protonique en fonction de la concentration en ammonium à pH constant a été mise à profit pour développer une nouvelle méthode de mesure de CMC. L'évaluation de cette nouvelle méthode par comparaison à des techniques usuelles (évolution du déplacement chimique en RMN, conductivité et spectroscopie de fluorescence) a prouvé sa très grande sensibilité. Des lois linéaires entre $\log\text{CMC}$ et $\log[\text{H}^+]$ ont été établies et confrontées avec une très bonne cohérence avec les données de la littérature.

Une évolution linéaire des constantes de transfert protonique micellaires k_{mic} en fonction de $1/[\text{H}^+]$ a été observée expérimentalement pour les 4 sels d'ammonium étudiés. Un modèle cinétique permettant d'interpréter cette évolution a été développé et permet d'attribuer l'accélération micellaire à deux facteurs majoritaires :

- une augmentation de la concentration en ions OH^- à l'interface de la micelle d'un facteur environ égal à 100,
- une diffusion du proton, indépendante du pH, entre têtes polaires ammonium voisines dans la couronne hydrophile de la micelle.

L'accélération micellaire dépend de la structure des sels d'ammonium amphiphiles. Les évolutions observées ont été interprétées en tenant compte des effets électrostatiques et de la compacité de la micelle. Des mesures de degré d'ionisation de micelles ont été réalisées. Elles complètent de manière parfaitement cohérente les données actuelles de la littérature. L'identification des facteurs affectant le transfert du proton le long de la surface de micelles

cationiques est d'une grande importance pour interpréter des phénomènes plus complexes à l'échelle biologique tels que la diffusion de protons à la surface des membranes biologiques.

Les perspectives de ces travaux sont :

- l'étude de l'influence de l'effet de sels sur le transfert protonique et les mesures de CMC,
- l'étude de l'influence de la tête polaire sur le transfert protonique en utilisant des micelles mixtes constituées d'ammoniums quaternaires et d'ammoniums tertiaires, secondaires, primaires ou bicaténaires,
- dans cette même optique, l'étude du transfert protonique sur des micelles mixtes constituées de sels d'ammonium amphiphiles et de tensioactifs non ioniques, complétée par une caractérisation thermodynamique des micelles mixtes [89, 90],
- l'application de cette étude à d'autres familles de molécules d'intérêt biologique telles que les amides.

Ce chapitre nous a permis de mettre en évidence l'influence des systèmes moléculaires organisés sur la **cinétique** de la réaction de transfert protonique. Deux effets caractéristiques du milieu micellaire ont été invoqués pour interpréter la forte accélération observée : des **effets de proximité** [91, 92] (phénomène de diffusion à la surface de la micelle) et des **effets d'interface** [91, 92] (concentration des ions OH^- à la surface de micelles cationiques). Dans le Chapitre 2, nous allons poursuivre notre étude de réactivité en milieux moléculaires organisés en nous intéressant aux **aspects thermodynamiques** des réactions acido-basiques en milieu micellaire.

Chapitre 2

Équilibres acido–basiques en milieu micellaire

Chapitre 2

Équilibres acido-basiques en milieu micellaire

2. 1 Introduction

L'influence des systèmes moléculaires organisés sur les propriétés acido-basiques d'une large variété de molécules a été démontrée [32, 38-49]. Ces études sont d'une grande importance car des variations mineures de pK_a peuvent modifier le mécanisme d'une réaction et déplacer les équilibres chimiques [43]. Aussi, des informations sur les propriétés acido-basiques en milieux moléculaires organisés peuvent être très précieuses pour interpréter les réactions organiques catalysées en milieu micellaire [5, 7, 10, 35, 48, 91-93], pour comprendre les mécanismes intervenant aux échelles cellulaires et membranaires [94] ou encore pour optimiser certaines techniques analytiques telle que la chromatographie MEKC (micellar electrokinetic chromatography) [76].

Pour expliquer les modifications de pK_a observées en présence de micelles cationiques, anioniques ou, dans une moindre mesure, non ioniques, les différences de propriétés (constante diélectrique, polarité) entre l'eau et la pseudophase micellaire ainsi que des effets électrostatiques à la surface de micelles chargées sont invoqués [43]. En effet, la modification des propriétés acido-basiques d'une molécule est liée à sa solubilisation en pseudophase micellaire. Or, la quantification de cette solubilisation est d'une grande importance à l'échelle industrielle pour les procédés de polymérisation en émulsion et aussi d'un point de vue environnemental puisque les procédés d'extraction micellaire constituent une alternative verte à l'extraction liquide-liquide. Dans ce type de procédés, la pseudophase micellaire mime le rôle du solvant organique des procédés d'extraction liquide-liquide

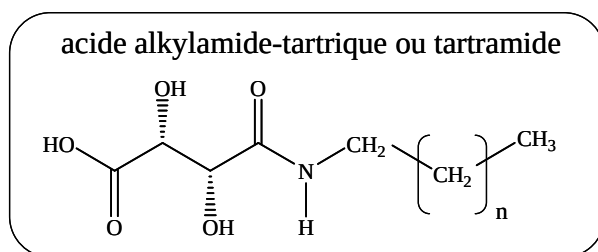
classiques [3, 31, 95]. Plus la solubilisation du polluant en pseudophase micellaire est importante, plus l'extraction sera efficace.

Le but de ce chapitre est l'étude des modifications des propriétés acido-basiques d'une famille de molécules originales, les tartramides, en présence de micelles non ioniques et la mise à profit de ces modifications pour quantifier la solubilisation de ces molécules dans les micelles. Dans un premier temps, une présentation des molécules de la famille des tartramides sera proposée. L'étude de leurs propriétés acido-basiques dans l'eau sera ensuite réalisée et donnera lieu à la détermination de pK_a d'amides par étude de transferts protoniques par RMN dynamique. Cette étude sera suivie d'une investigation des propriétés acido-basiques en présence de micelles non ioniques de nature variable ; ce qui donnera lieu à une discussion sur la mesure de pH en milieu micellaire. Enfin, ces mesures seront mises à profit pour développer un modèle de quantification de la solubilisation des tartramides dans les micelles. Ce modèle sera validé par confrontation à une méthode d'étude de partage basée sur des mesures de coefficients de diffusion par RMN. L'influence des caractères hydrophobe et hydrophile des molécules ainsi que de la nature du tensioactif non ionique constituant la pseudophase micellaire sur le partage et sur les sites micellaires de solubilisation sera discutée.

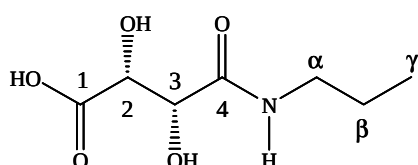
2. 2 Présentation des tartramides

2. 2. 1 Historique, structure et nomenclature

La synthèse de cette famille de molécules a été réalisée au cours de la thèse de Sébastien Giroux [96] dans le but d'obtenir une famille de molécules originales susceptible d'être utilisée dans le cadre de l'extraction liquide-liquide des lanthanides trivalents pour le traitement des déchets nucléaires. La structure de ces molécules est présentée en Figure 2-1.



$n = 1$: acide propylamide-tartrique



$n = 6$: acide octylamide-tartrique

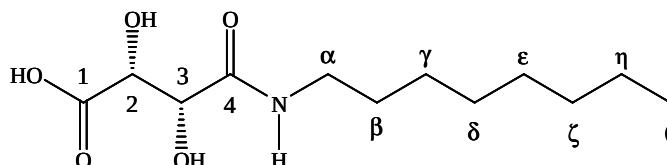


Figure 2-1 : Structure des acides alkylamide-tartriques ou tartramides.

Dans la structure des tartramides, on peut distinguer deux parties :

- une tête polaire, dérivée de l'acide L(+)-tartrique ($\text{HOOC-CHOH-CHOH-COOH}$),
- une chaîne aliphatique de longueur variable.

Le choix d'une tête polaire dérivée de l'acide tartrique a été motivé par la mise en évidence des propriétés complexantes intéressantes d'acides carboxyliques polyhydroxylés tels que, l'acide gluconique, l'acide glycérique et l'acide thréonique vis-à-vis de lanthanides trivalents [97]. La présence d'une chaîne aliphatique de longueur variable permet d'introduire un caractère hydrophobe qui favoriserait une solubilisation en phase organique, dans le cadre de l'extraction liquide-liquide.

Nous avons choisi d'étudier les propriétés acido-basiques de cette famille de molécules en présence de micelles non ioniques car :

- ces molécules présentent une fonction acide carboxylique déprotonable dans l'eau ainsi que des groupements hydroxyles et une fonction amide dont le comportement en phase micellaire est d'un grand intérêt en vue de la formation de complexes de cations divalents ou trivalents dans les micelles,
- la présence d'une chaîne aliphatique de longueur variable permet de moduler le caractère hydrophobe de ces molécules et d'étudier leur influence sur la solubilisation dans les micelles non ioniques,
- la présence d'une chaîne aliphatique de longueur suffisante permet de conférer à ces tartramides des propriétés tensioactives.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux acides propylamide-tartrique et octylamide-tartrique (Figure 2-1). Leur synthèse puis les propriétés tensioactives du dérivé octylamide-tartrique vont être présentées.

2. 2. 2 Synthèse

La synthèse des tartramides est réalisée par greffage d'une amine grasse sur l'acide L(+)-tartrique. L'acide tartrique est un réactif peu onéreux et figure parmi certains produits issus de la biomasse dont la mise en valeur est un enjeu économique (matière renouvelable). La réaction se passe en trois étapes. Des études de RMN ont démontré le passage par un intermédiaire cyclique de type succinimide [52]. Le schéma de synthèse est présenté en Figure 2-2.

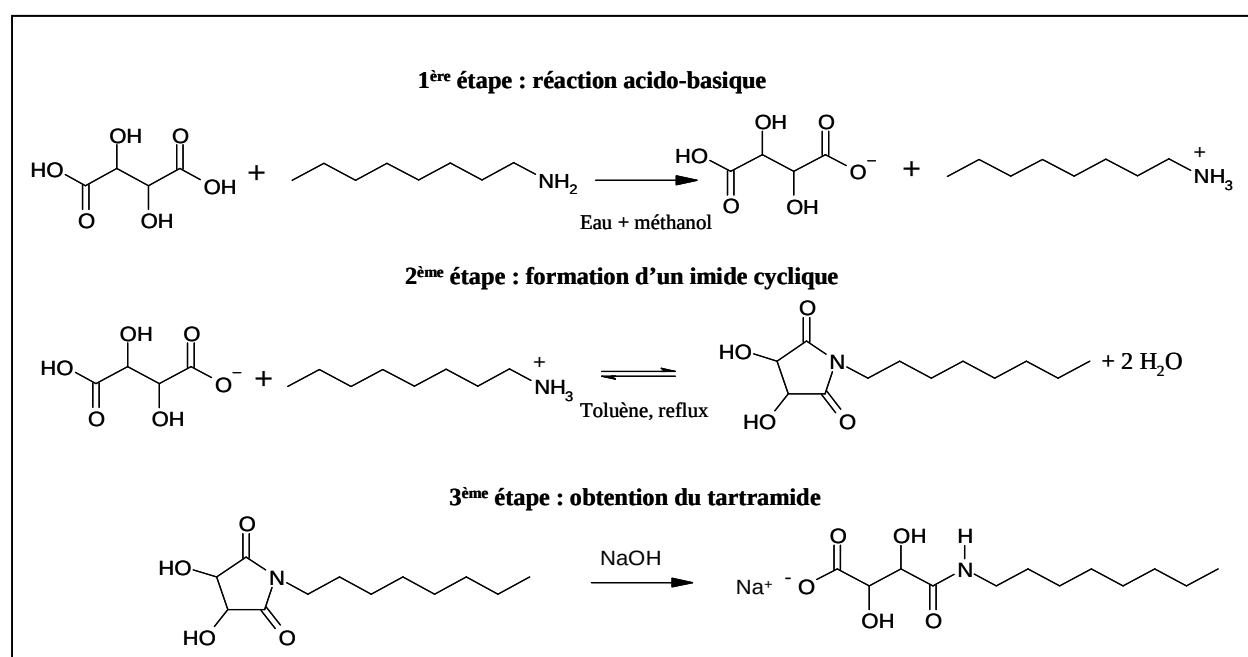


**Figure 2-2 : Synthèse des tartramides.
Exemple de la synthèse de l'octylamide-tartrate de sodium.**

Les protocoles expérimentaux détaillés pour la synthèse des propylamide-tartrate et octylamide-tartrate de sodium sont présentés en Annexe 4. Nous avons obtenu de très bons rendements de synthèse : 90% pour le propylamide-tartrate de sodium et 75% pour l'octylamide-tartrate de sodium. Un seul stéréoisomère du produit est obtenu puisqu'on travaille avec l'acide L(+) tartrique, énantiomériquement pur et que les centres asymétriques n'interviennent dans aucune étape du mécanisme (attaque symétrique sur les deux fonctions

acide carboxyliques). La pureté de ces produits a été vérifiée par spectroscopie RMN ^1H . Un exemple de spectres RMN pour le propylamide-tartrate de sodium est présenté en Figure 2-3.

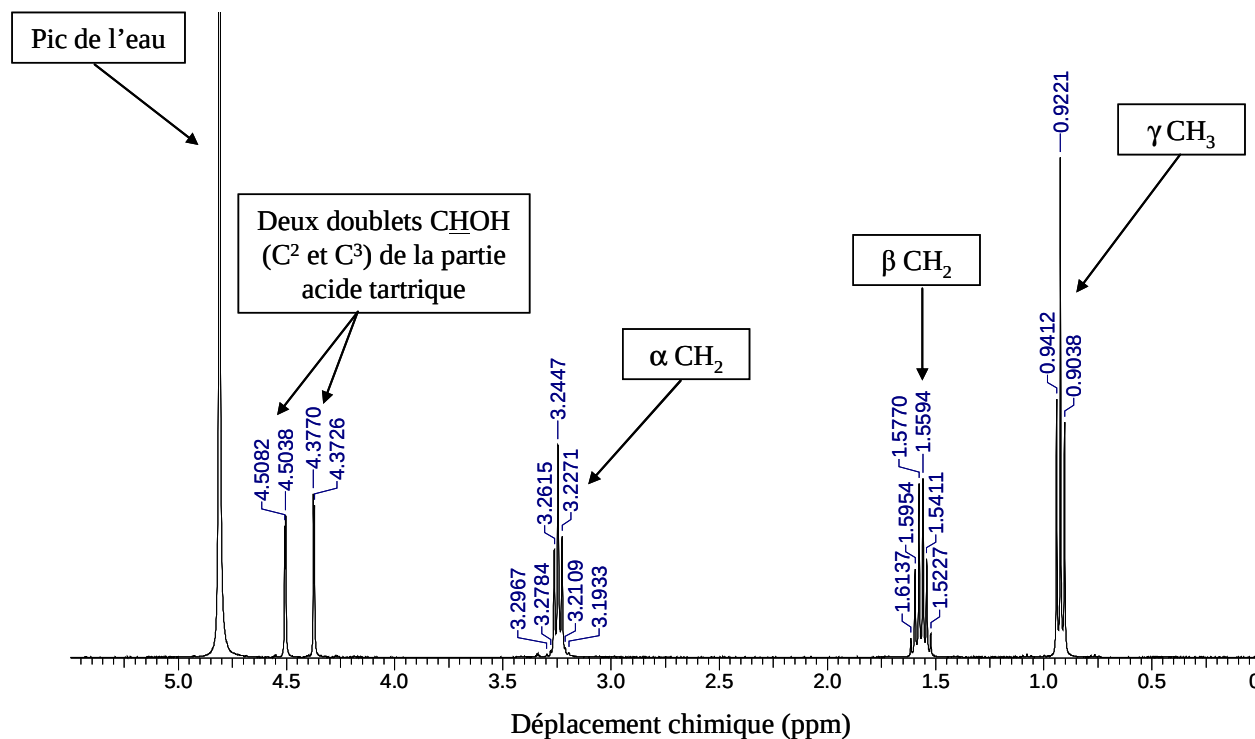


Figure 2-3 : Spectre RMN ^1H du propylamide-tartrate de sodium.
Spectre enregistré à 400 MHz dans D_2O , $T = 25^\circ\text{C}$.

Selon le pH de la solution, on observe un signal autour de 8 ppm correspondant au proton amidique NH. Pour l'octylamide-tartrate de sodium, le spectre RMN ^1H présente, en plus des pics présentés dans le cas du dérivé propylamide-tartrique, un massif autour de 1,2 ppm correspondant aux protons de la chaîne aliphatique ($\text{C}^\gamma, \delta, \dots, \eta \text{H}_2$). Les déplacements chimiques des autres pics varient peu avec la longueur de chaîne [96].

2. 2. 3 Propriétés tensioactives

Des mesures de tension superficielle ont été réalisées pour le dérivé tartramide présentant une chaîne aliphatique à 8 atomes de carbone à pH = 2 et pH = 10. Compte tenu de l'ordre de grandeur des pK_a des acides carboxyliques dans l'eau ($\text{pK}_a \approx 3$), on étudie ainsi les propriétés tensioactives de l'acide octylamide-tartrique à pH = 2 et de l'octylamide-tartrate de sodium à pH = 10. Dans les deux cas, les mesures de tension superficielle ont été réalisées dans l'eau à $25,0^\circ\text{C}$.

Pour l'acide octylamide-tartrique, diverses solutions de concentrations variant de $6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ à $2,8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ à $\text{pH} = 2$ (ajusté par $\text{HCl } 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$) ont été préparées. Nous avons mesuré les tensions superficielles pour chacune des solutions. La tension superficielle décroît de $59,36 \text{ mN.m}^{-1}$ à $42,7 \text{ mN.m}^{-1}$ pour des concentrations variant de $6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ à $2,8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Cependant aucun palier de tension superficielle n'est atteint. Pour une concentration de $2,8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, l'acide octylamide-tartrique précipite. Nous en déduisons donc que l'acide octylamide-tartrique présente une solubilité dans l'eau à $25,0^\circ\text{C}$ de $2,8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Il abaisse la tension superficielle de l'eau mais ne micellise pas avant de précipiter.

Pour l'octylamide-tartrate de sodium, une solution mère à $0,11 \text{ mol.L}^{-1}$ a été préparée et le pH a été fixé à 10. À partir de cette solution mère, des solutions de concentrations diverses ont été préparées et le pH a été réajusté à 10 si nécessaire. La tension superficielle a été mesurée pour chacune des solutions, comme indiqué en Figure 2-4.

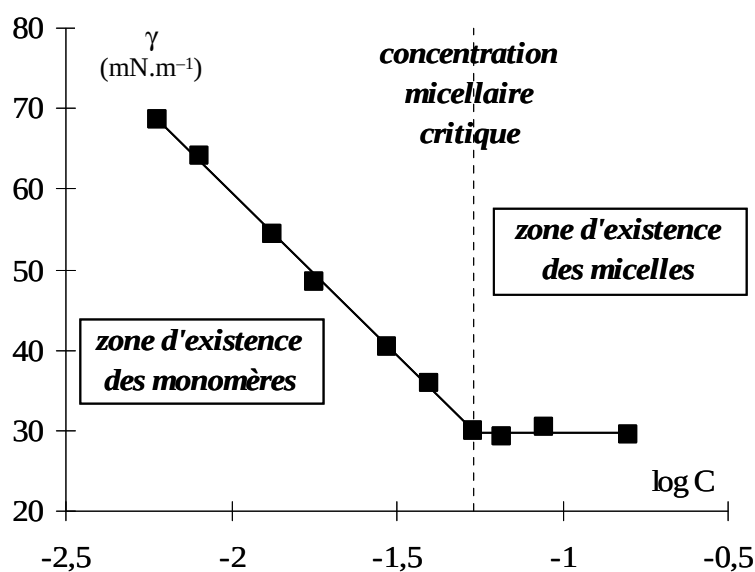


Figure 2-4 : Mesure de la concentration micellaire critique de l'octylamide-tartrate de sodium par tension superficielle à $25,0^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 10$.

On observe deux parties sur la courbe, l'une pour les faibles valeurs de $\log C$ qui forme une droite de pente négative et qui correspond à la zone d'existence des monomères de tensioactifs ; et l'autre, pour les fortes concentrations, forme une droite de pente nulle, correspondant à la zone d'existence des micelles. L'intersection des deux droites donne la concentration micellaire critique (CMC). On mesure ainsi une CMC de $5,4 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ pour l'octylamide-tartrate de sodium à $25,0^\circ\text{C}$. Cette valeur est comprise entre celles mesurées

pour le décanoate de sodium et pour le dodécanoate de sodium [98], ce qui permet de dire que les fonctions hydroxyles et la fonction amide contribuent peu à l'hydrophilie.

Compte tenu de cette valeur relativement élevée de CMC et de la faible solubilité de l'acide octylamide-tartrique, nous n'avons pas étudié les propriétés acido-basiques de cette molécule sous forme micellisée. Nous nous sommes orientés vers l'utilisation d'un cosurfactant non ionique permettant de former des micelles dans le milieu à plus faible concentration. Nous avons choisi de travailler avec des tensioactifs non ioniques car les données de la littérature concernant leurs effets sur les propriétés acido-basiques de molécules organiques sont plus rares que pour les tensioactifs ioniques. De plus, les tensioactifs non ioniques présentent des CMC particulièrement basses, ce qui permet de les utiliser en faible concentration, dans l'optique de pratiquer une chimie respectueuse de l'environnement. Avant de nous intéresser aux propriétés acido-basiques des tartramides en présence de micelles non ioniques, il convient de bien connaître leurs propriétés acido-basiques dans l'eau (en absence de micelles). Nous avons porté notre attention sur les fonctions acide carboxylique et amide présentes dans ces molécules.

2. 3 Propriétés acido-basiques dans l'eau

2. 3. 1 Fonction acide carboxylique

Les dérivés alkylamide-tartriques possèdent une seule fonction acide « naturellement » déprotonable dans l'eau et dans la gamme de pH où nous travaillons ; ils seront donc notés C_xTH . Le mot « naturellement » signifie que sans l'ajout d'un cation ou de toute autre espèce susceptible d'être complexée par les acides alkylamide-tartriques, seule la fonction acide carboxylique sera déprotonable dans les conditions de pH des manipulations.

Nous avons réalisé dans un premier temps une étude potentiométrique pour déterminer les propriétés acido-basiques des acides alkylamide-tartriques notés C_3TH et C_8TH (Figure 2-5) dans l'eau. Dans les solutions, les dérivés propylamide-tartriques et octylamide-tartriques sont conservés en milieu basique, et lors des dosages, la solution est acidifiée par HCl. Dans tous les cas, les dosages sont effectués à une force ionique de $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ (sel de

fond : KCl) et à 25,0°C. Pour chaque tartramide, plusieurs dosages ont été effectués ; le nombre de points est indiqué en Tableau 2-1 et correspond au nombre total de points enregistrés sur toutes les courbes de dosage.

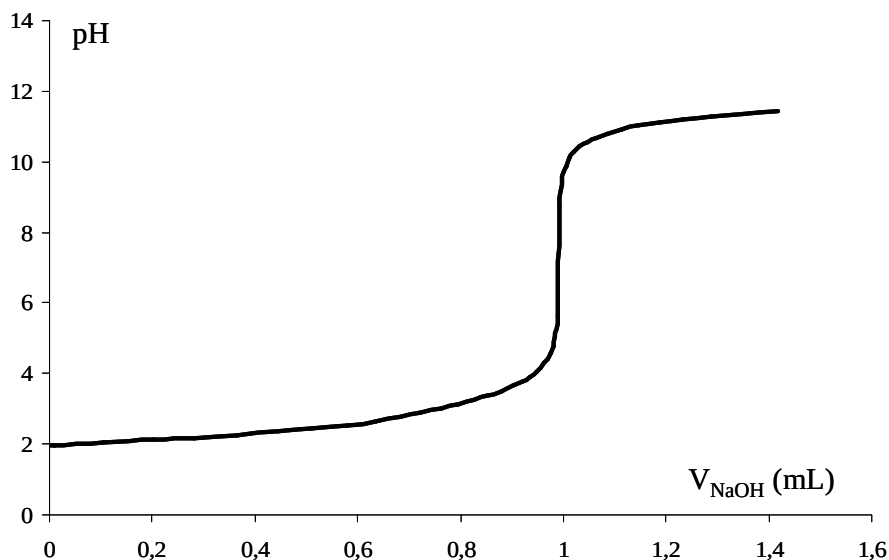


**Figure 2-5 : Titrage de $C_8TH+HCl$ par la soude $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$.
 $[C_8TH] = 0,00225 \text{ mol.L}^{-1}$; $T = 25,0^\circ\text{C}$; $I = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ (KCl).**

Le programme PSEQUAD [99] a permis de déterminer les constantes d'acidité des couples C_3TH/C_3T^- et C_8TH/C_8T^- . Les résultats sont résumés en Tableau 2-1.

	pK_a	Nombre de points
Acide propylamide-tartrique (C_3TH/C_3T^-)	3,43	303
Acide octylamide-tartrique (C_8TH/C_8T^-)	3,32	308
Acide L(+)-tartrique	2,80	189
	3,97	
Acide D(+)-gluconique	3,47 [97]	—
Acide 2,3-dihydroxy-2-hydroxyméthylpropanoïque	3,38 [100, 101]	—
Acide 2,3-dihydroxy-2-méthylpropanoïque	3,58 [100, 101]	—
Acide 2,3-dihydroxy-2-méthylbutanoïque	3,53 [100, 101]	—

**Tableau 2-1 : Constantes d'acidité des tartramides C_3TH et C_8TH .
 Confrontation aux données de la littérature.**

Nous observons une bonne concordance avec les données de la littérature. Nous constatons une faible influence de la longueur de la chaîne carbonée sur le pK_a de l'acide carboxylique. La diminution du pK_a quand la chaîne s'allonge est en accord avec l'évolution observée entre l'acide 2,3-dihydroxy-2-méthylpropanoïque et l'acide 2,3-dihydroxy-2-méthylbutanoïque, dans une moindre mesure.

2. 3. 2 Fonction amide

a) Introduction

Nous nous sommes intéressés, dans un second temps, aux propriétés acido-basiques de la fonction amide présente dans les tartramides. Une fonction amide possède un doublet libre sur l'atome d'azote et peut donc capter un proton (Figure 2-6), mais cette réaction impose un pH très acide ($pH < 0$).

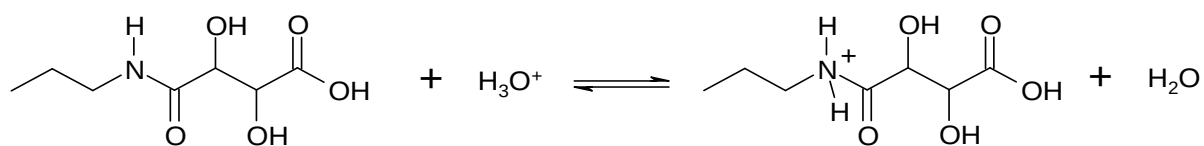


Figure 2-6 : Équilibre de protonation de l'azote amidique.

Nous nous sommes intéressés à l'autre possibilité, où l'amide peut céder son proton à l'eau ou à une base présente dans le milieu (OH^- par exemple comme décrit en Figure 2-7).

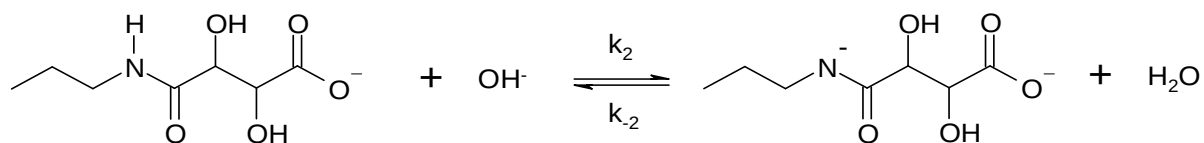


Figure 2-7 : Équilibre de déprotonation de l'azote amidique.

Alors que les acides carboxyliques sont des acides faibles dans l'eau présentant, comme décrit précédemment, un pK_a de l'ordre de 3, il faut une base forte pour déprotoner un amide. Néanmoins, le groupement carbonyle de l'amide abaisse le pK_a , par rapport à celui d'une amine (pK_a environ 30), jusqu'à environ 17. Une étude par dosage pH-métrique n'est pas envisageable pour l'étude de la fonction amide dans l'eau, cette fonction amide n'étant pas

déprotonnable « naturellement » en milieu aqueux. Aussi, nous nous sommes orientés vers une étude basée sur des mesures de vitesses de transferts protoniques par RMN dynamique, comme décrites au Chapitre 1. L'étude de cette fonction organique présente un grand intérêt d'un point de vue biologique dans la mesure où les protéines sont constituées de plusieurs aminoacides liés par des liaisons amides. Des informations sur l'acidité des fonctions amides peuvent donc permettre de mieux comprendre les conformations de certains polypeptides.

L'étude des transferts protoniques sur l'azote amidique s'est déroulée en deux temps : dans un premier temps, nous avons réalisé une étude statique afin de décrire les spectres RMN des tartramides et dans un second temps, nous avons réalisé une étude dynamique des vitesses d'échange protonique. Ces études ont été réalisées grâce au programme ECHGN décrit en Annexe 2.

b) Description statique des spectres RMN ^1H des tartramides

i) Rappels sur quelques types de spectres RMN

L'analyse des spectres RMN ^1H des tartramides fait appel à la description de spectres de type ABX_2 . Afin de décrire ces spectres de façon théorique, décrivons dans un premier temps les spectres de type AB. Ils correspondent au cas où deux protons sont fortement couplés, la constante de couplage, J_{AB} , est du même ordre que la différence des fréquences de résonance notée $\Delta\nu$ ($J_{\text{AB}} \approx \nu_{\text{A}} - \nu_{\text{B}} = \Delta\nu$). Le spectre observé contient 4 raies comme décrit en Figure 2-8.

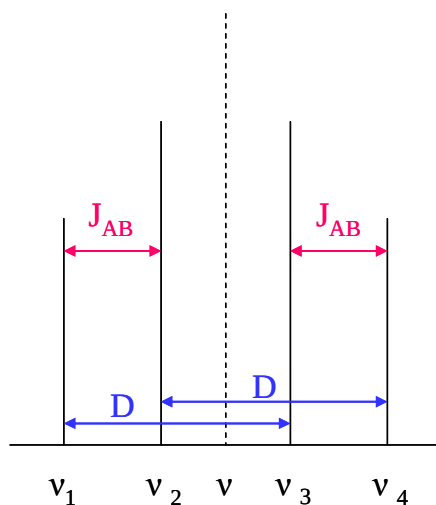


Figure 2-8 : Allure et caractéristiques d'un spectre de type AB.

Les paramètres facilement mesurables à partir du spectre sont D et J_{AB} (Figure 2-8). Des relations existent entre les différents paramètres caractéristiques (constantes de couplage, fréquences de résonances, intensités des raies) du spectre (Équation 2-1).

$$\begin{aligned} \nu_1 - \nu_3 &= \nu_2 - \nu_4 = D \\ \nu_1 - \nu_2 &= \nu_3 - \nu_4 = J_{AB} \end{aligned} \quad 2-1$$

Ces paramètres fixent la position relative des raies, ainsi que leur intensité relative P_i :

$$\begin{aligned} P_1 &= P_4 = 1 - \frac{J_{AB}}{D} \\ P_2 &= P_3 = 1 + \frac{J_{AB}}{D} \end{aligned} \quad 2-2$$

D , $\Delta\nu$ et J_{AB} sont reliés par l'Équation 2-3:

$$D = \sqrt{\Delta\nu^2 + J_{AB}^2} \quad 2-3$$

De même, les fréquences résonantes sont données par l'Équation 2-4:

$$\begin{aligned} \nu_A &= \nu + \frac{\Delta\nu}{2} \\ \nu_B &= \nu - \frac{\Delta\nu}{2} \end{aligned} \quad 2-4$$

Dans le cas de spectres de type ABX_2 , les deux protons fortement couplés A et B sont couplés avec deux protons équivalents X présentant une fréquence de résonance ν_X très différente de celle des deux autres noyaux ($J_{AB} \approx \nu_A - \nu_B$ et $J_{AX}, J_{BX} \ll (\nu_A - \nu_X), (\nu_B - \nu_X)$). Prenons comme exemple le cas particulier où $J_{AX} = J_{BX} = J_X$. Dans ce cas, la partie AB se compose de trois sous-spectres AB de mêmes caractéristiques mais d'intensités globales relatives 1, 2, 1, comme pour la partie A d'un spectre AX_2 (Figure 2-9).

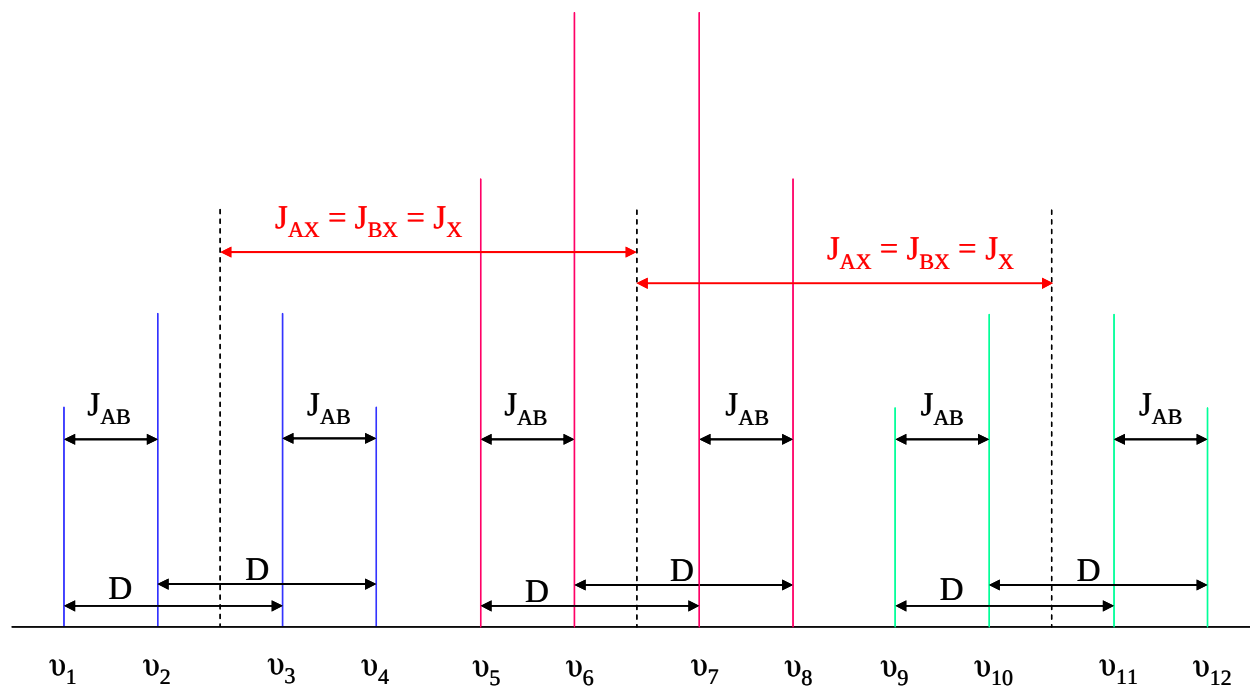


Figure 2-9 : Allure et caractéristiques de la partie AB d'un spectre ABX_2 avec $J_{AX} = J_{BX}$.

La partie X est un simple triplet d'intensités relatives 1, 2, 1, centré sur ν_X .

Ce spectre ABX_2 sera dupliqué si on lui adjoint un proton supplémentaire M, couplé à AB (proton amidique NH avant échange par exemple). Les parties AB faisant suite à ce couplage posséderont ainsi 24 raies.

ii] Description des spectres RMN ^1H des tartramides : cas du dérivé propylamide-tartrique

Nous nous sommes intéressés à la description du signal correspondant aux protons situés en α de l'atome d'azote (Figure 2-1, $C^\alpha H_2$) à pH = 12,00, c'est-à-dire en zone d'échange rapide du proton amidique NH. Le spectre RMN ^1H enregistré avec un spectromètre 400 MHz est présenté en Figure 2-10. Par une observation rapide du signal on pourrait l'interpréter comme un triplet de type AX_2 , résultant d'un couplage des deux protons $CH_2 \alpha$ avec les deux protons du groupement $CH_2 \beta$ voisin. Cependant, par une observation un peu plus attentive, on peut remarquer l'existence de 4 pics latéraux de part et d'autre du triplet. Cette observation nous a orientés vers un signal de type ABX_2 . Pour confirmer l'inéquivalence des deux protons $CH_2 \alpha$, nous avons enregistré le même spectre sur un spectromètre 600 MHz. Les résultats sont présentés en Figure 2-10. Ils confirment l'existence

d'une inéquivalence entre les deux protons $\text{CH}_2 \alpha$ qui s'explique par la présence de deux carbones asymétriques dans la tête polaire dérivée de l'acide tartrique (Figure 2-1).

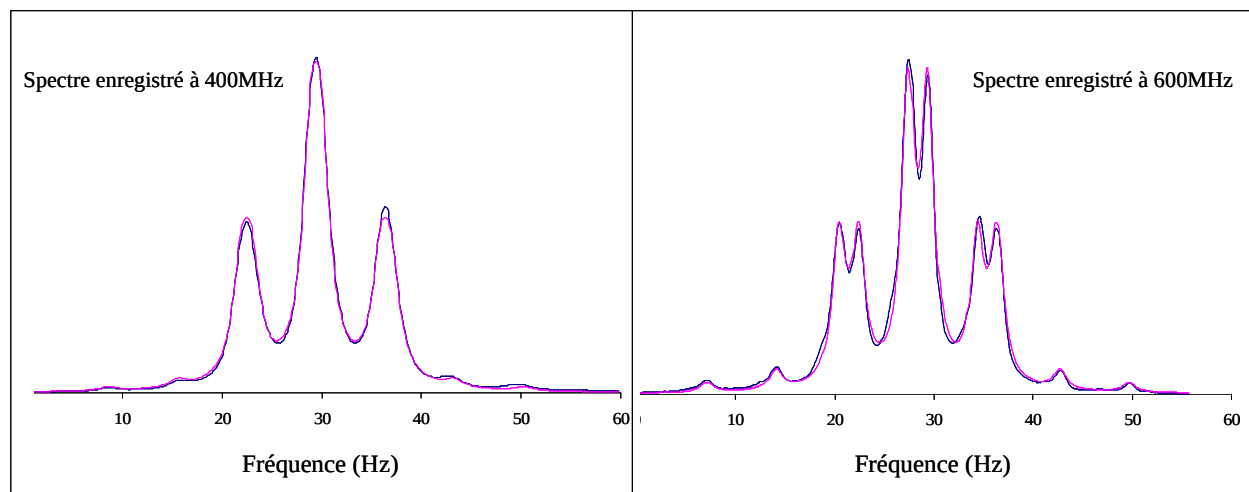


Figure 2-10 : Signal RMN ^1H des protons $\text{CH}_2 \alpha$ du dérivé propylamide-tartrique.
Spectres enregistrés à 400 et 600 MHz à pH = 12,00 dans l'eau avec capillaire D_2O /dioxanne
T = 25°C, référence : dioxanne (3,67ppm).

Ce signal RMN peut donc se décomposer en 3 sous-spectres AB comme décrit en Figure 2-9. Une description détaillée de cet ensemble de 3 quartets dans le cas du dérivé propylamide-tartrique est présentée en Figure 2-11.

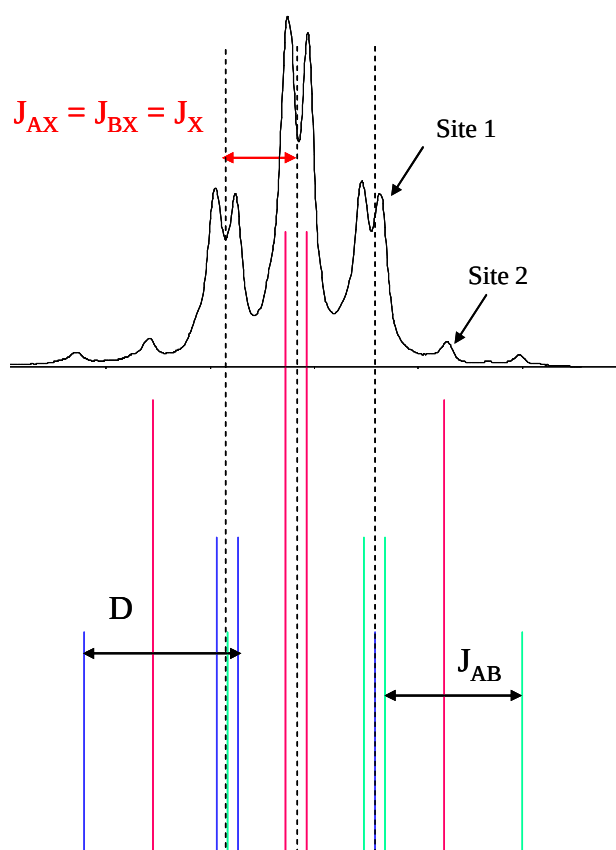


Figure 2-11 : Détermination des paramètres de raies du signal $\text{CH}_2 \alpha$ du dérivé propylamide-tartrique.

Cette étude nous a permis de déterminer les paramètres de raies pour le signal des protons $\text{CH}_2 \alpha$ des tartramides : $\Delta\nu$, ν , J_{AB} , J_X . En particulier, la détermination de $\Delta\nu$ a été effectuée à partir du rapport d'intensité de la raie latérale du quartet central (site 2) aux raies centrales du quartet droit (site 1), comme indiqué en Figure 2-11. D'après les Équations 2-2, les intensités relatives des pics s'expriment en fonction du rapport J_{AB}/D . Or, dans ce cas, $\Delta\nu$ est très petit devant J_{AB} , d'où le développement limité présenté en Équation 2-5.

$$D = \sqrt{\Delta\nu^2 + J_{AB}^2} = J_{AB} \times \sqrt{1 + \frac{\Delta\nu^2}{J_{AB}^2}} \approx J_{AB} \times \left(1 + \frac{\Delta\nu^2}{2J_{AB}^2}\right) \quad 2-5$$

On en déduit également par le développement limité présenté en Équation 2-6 la valeur du rapport J_{AB}/D :

$$\frac{J_{AB}}{D} = \frac{1}{1 + \frac{\Delta\nu^2}{2J_{AB}^2}} \approx 1 - \frac{\Delta\nu^2}{2J_{AB}^2} \quad 2-6$$

On exprime ainsi les intensités des raies centrales et latérales de chaque signal par :

$$P_{1,4} = 1 - \frac{J_{AB}}{D} = \frac{\Delta\nu^2}{2J_{AB}^2} \text{ (raie latérale)}$$

2-7

$$P_{2,3} = 1 + \frac{J_{AB}}{D} = 2 \text{ (raie centrale)}$$

En tenant compte du fait que le site 1 est constitué de 2 raies centrales du quartet droit et que le quartet central est deux fois plus intense, le rapport de l'intensité du site 2 (notée I_2) à l'intensité du site 1 (notée I_1) s'exprime suivant l'Équation 2-8:

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{\Delta\nu^2}{4J_{AB}^2} \quad 2-8$$

Connaissant J_{AB} , on remonte ainsi aux valeurs de $\Delta\nu$. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2-2 (page 78).

Afin de déterminer J_{NH} , nous nous sommes placés dans des conditions d'échange protonique lent. Nous avons ainsi enregistré un spectre à pH = 5,93 pour une concentration en amide de 0,025 mol.L⁻¹. Dans ce cas, le signal des protons CH₂ en α du proton amidique s'interprète comme un cas ABX₂M. Le signal est donc dédoublé en 6 quartets. Le spectre RMN correspondant à ces conditions et enregistré sur un spectromètre 400 MHz est représenté en Figure 2-12.

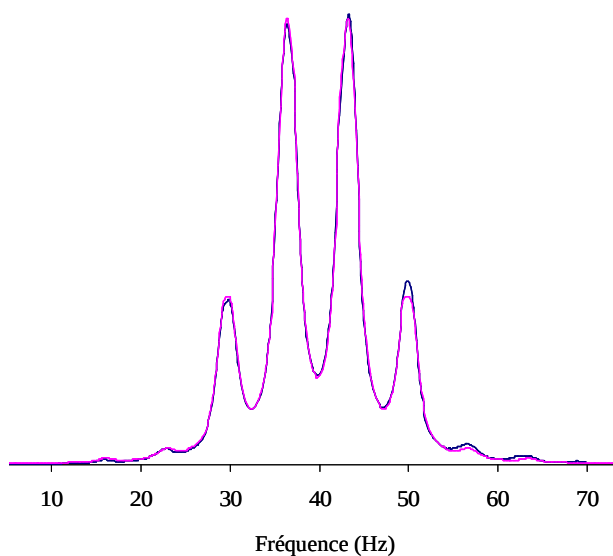


Figure 2-12 : Spectre RMN ¹H des CH₂ α du dérivé propylamide-tartrique expérimental (–) et modélisé (---).

Spectre enregistré à 400 MHz, T = 25°C, pH = 5,93, C = 0,025 mol.L⁻¹.

iii] Paramètres de raies pour la description statique des spectres RMN des dérivés propylamide-tartrique et octylamide-tartrique

Nous avons réalisé la même étude sur le signal des protons $\text{CH}_2 \alpha$ du dérivé octylamide-tartrique. Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre 400 MHz, à 25°C à une concentration en tartramide, $C = 0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ et à $\text{pH} = 12,00$. Le spectre RMN est présenté en Figure 2-13.

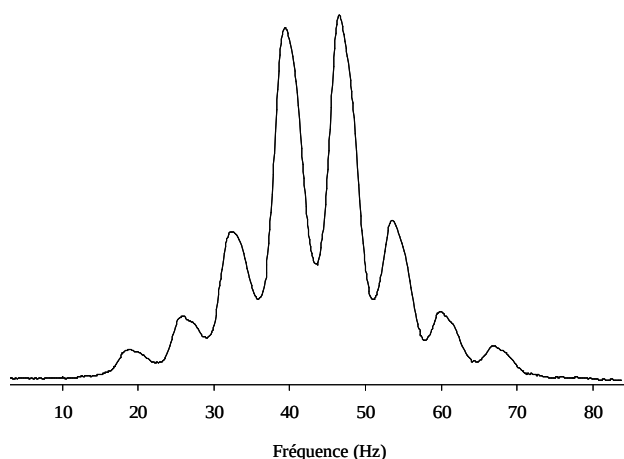


Figure 2-13 : Spectre RMN ^1H des $\text{CH}_2 \alpha$ du dérivé octylamide-tartrique. Spectre enregistré à 400 MHz, $\text{pH} = 12,00$, $C = 0,020 \text{ mol.L}^{-1}$.

Dans ces conditions, le tartramide est sous forme d'un ion carboxylate non micellisé (conditions monomères). Cette étude nous a permis de déterminer J_{AB} , J_X et J_{NH} pour le dérivé octylamide-tartrique, en interprétant le signal comme un cas ABX_2 . La décomposition du spectre expérimental en un ensemble de trois quartets est présentée en Figure 2-14.

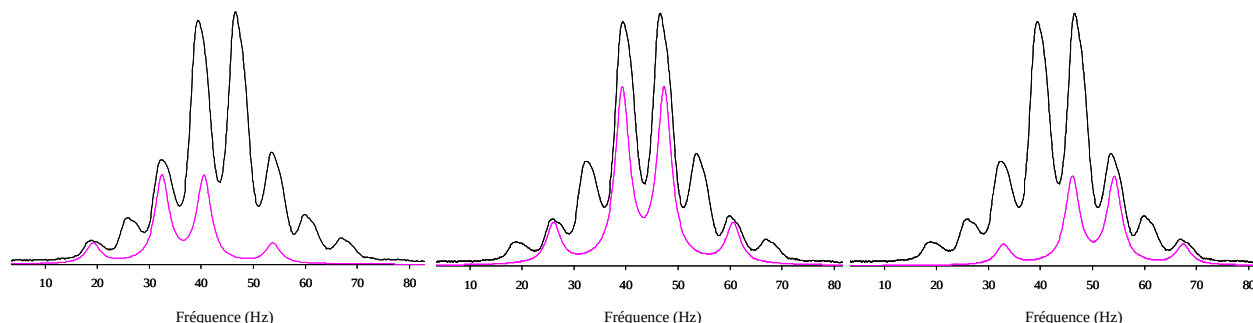


Figure 2-14 : Déconvolution du spectre des protons $\text{CH}_2 \alpha$ du dérivé octylamide-tartrique à $\text{pH} 12,00$.

Les mesures de J_{NH} ont été réalisées dans des conditions de pH telles que l'échange du proton amidique soit lent. Dans le cas du C_8T , l'étude a été menée à $\text{pH} = 6,53$ pour une concentration en tartramide de $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$. Dans ces conditions, le signal des protons CH_2 en α du proton amidique s'interprète comme un cas ABX_2M . Le signal est donc déconvolué en 6 quartets comme représenté en Figure 2-15.

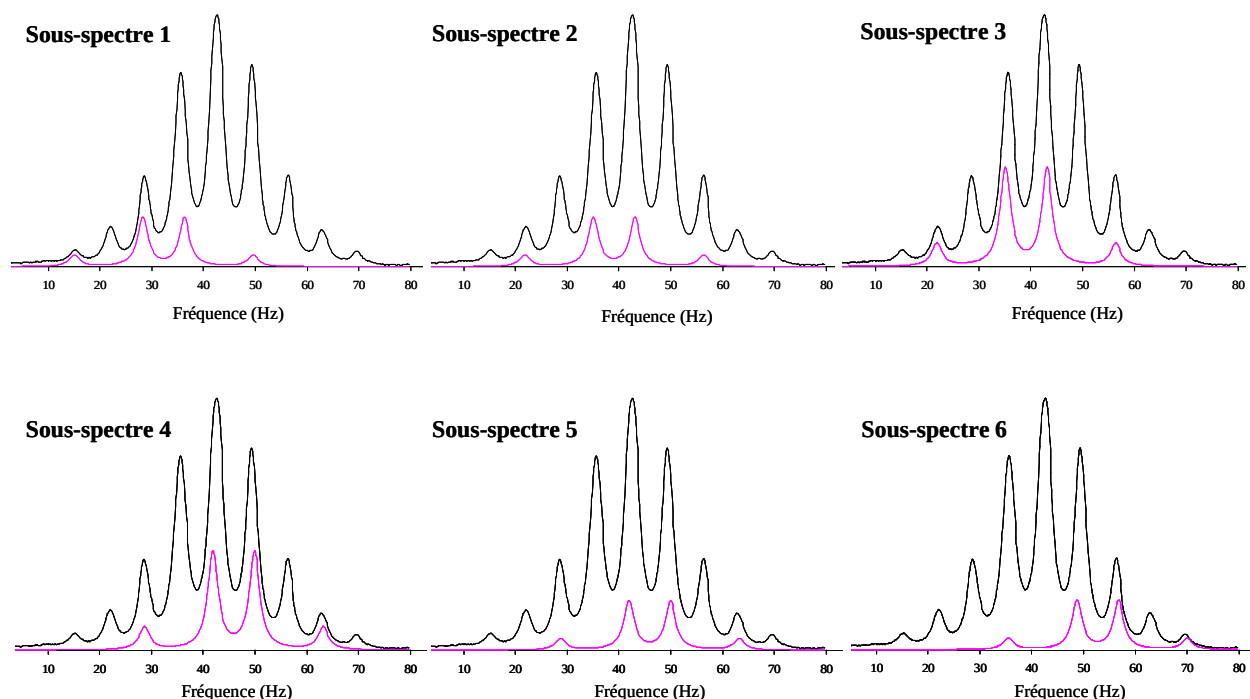


Figure 2-15 : Déconvolution spectre des protons CH_2 α du dérivé octylamide-tartrique à $\text{pH} = 6,53$.

Les paramètres de raies pour les deux tartramides sont résumés dans le Tableau 2-2.

Conditions	Paramètre de raies	C_3T	C_8T
En échange rapide ($\text{pH} = 12$)	J_{AB}	13,08	13,25
	J_{X}	6,99	6,83
	$\Delta\nu$	5,33	16,65
En échange lent ($\text{pH} = 6$)	J_{NH}	6,19	6,04

**Tableau 2-2 : Paramètres de raies pour le signal CH_2 α des tartramides.
Toutes les valeurs sont exprimées en Hz.**

La valeur de $\Delta\nu$ augmente avec la longueur de la chaîne carbonée, ce qui montre que l'inéquivalence des deux protons en α de l'azote amidique augmente quand on passe du dérivé propylamide-tartrique au dérivé octylamide-tartrique. La conformation de la tête polaire tartrate est donc modifiée quand on passe du dérivé propylamide-tartrique au dérivé octylamide-tartrique. Deux hypothèses peuvent être formulées pour expliquer ce changement de conformation :

- Soit la chaîne carbonée à 8 atomes de carbone se replie et son extrémité atteindrait la tête hydrophile, modifiant ainsi la conformation des carbones asymétriques.
- Soit les dérivés octylamide-tartriques, peu solubles de part leur chaîne aliphatique, s'associent en dimères, modifiant ainsi la conformation de la molécule et l'inéquivalence des deux protons CH_2 α . La formation de dimères est favorisée par rapprochement des deux chaînes hydrophobes peu solubles dans l'eau (interactions hydrophobes) et aussi par la présence de la fonction amide qui est décrite dans la littérature comme favorisant la formation de dimères par liaison hydrogène [102, 103]. Des mesures à faible concentration (10^{-5} mol.L⁻¹) sont envisagées pour confirmer cette hypothèse.

c) Transferts protoniques sur la fonction amide des tartramides

i] Cas du dérivé propylamide-tartrique

Nous avons déterminé la cinétique des échanges protoniques, pour les fonctions amides du dérivé propylamide-tartrique, à partir du modèle cinétique en « conditions monomères » présenté précédemment (Figure 1-2) et conduisant à l'expression de la fréquence de transfert protonique k_{NH} présentée en Équation 1-4.

En faisant varier le pH, on peut voir se déformer les spectres des protons CH_2 α du tartramide (Figure 2-1), comme présenté en Figure 2-16.

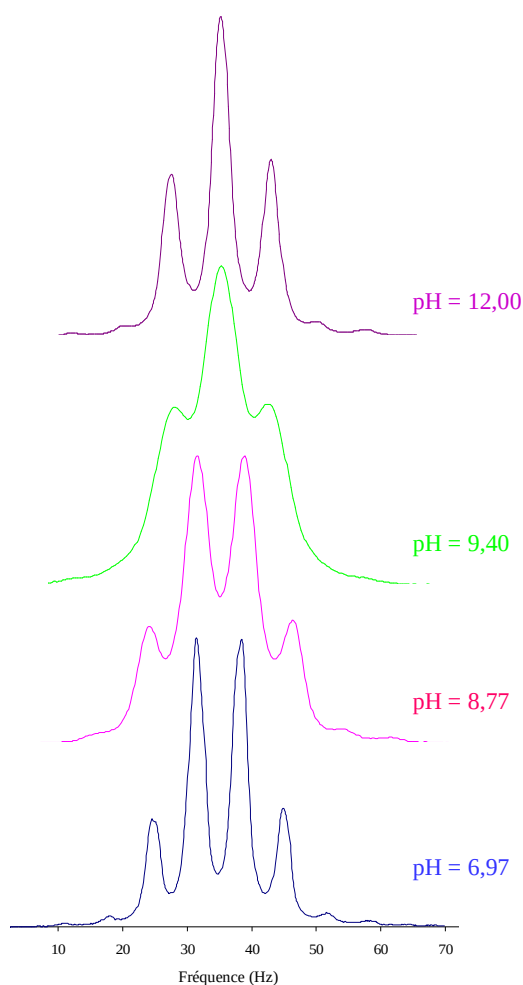


Figure 2-16 : Représentation des déformations des spectres des protons $\text{CH}_2\alpha$ du C_3T en fonction du pH. Spectres enregistrés à 400 MHz. T = 25°C.

En milieu acide, l'échange du proton de la fonction amide est arrêté, le signal des protons $\text{CH}_2\alpha$ est un spectre de type ABX_2M . À partir de $\text{pH} = 8,5$, l'échange s'accélère et on observe la coalescence des deux spectres ABX_2 , puisque le couplage avec le proton amidique disparaît. À partir de $\text{pH} = 10,5$, l'échange devient rapide et on n'observe plus qu'un spectre ABX_2 . La fenêtre spectrale s'étend donc entre $\text{pH} = 8,5$ et $\text{pH} = 10,5$. Dans ces conditions, le tartramide est sous forme de propylamide-tartrate de sodium.

Les spectres ont été simulés à partir du programme ECHGN, présenté en Annexe 2. La fréquence d'échange protonique k_{NH} est déduite de la comparaison des spectres théoriques et expérimentaux.

Nous avons réalisé une première série de manipulations à concentration en tartramide fixée, $C = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$, en faisant varier le pH. Nous avons enregistré une série de spectres à neuf pH différents et mesuré k_{NH} pour chaque spectre. Le tracé de k_{NH} en fonction de $1/[\text{H}^+]$ est présenté en Figure 2-17.

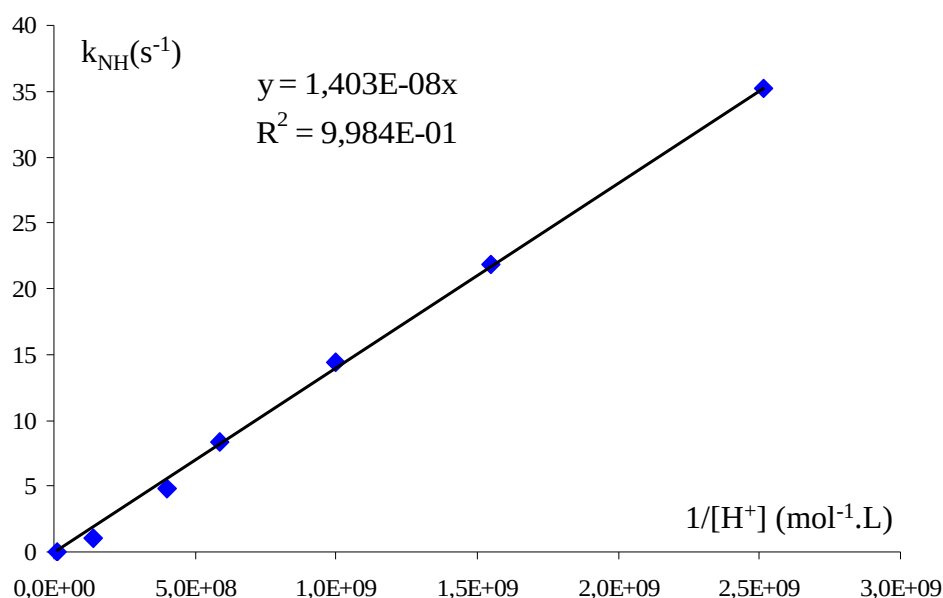


Figure 2-17 : Tracé de k_{NH} en fonction de $1/[\text{H}^+]$ pour le dérivé propylamide-tartrique. $[\text{C}_3\text{T}] = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

On obtient une droite passant par l'origine avec un très bon coefficient de corrélation. Dans le milieu, les bases attaquantes peuvent être OH^- , l'ion carboxylate et la base conjuguée amidure, B. Les résultats expérimentaux montrent que l'échange s'accélère à partir de $\text{pH} = 8,5$; ce qui prouve que l'influence de l'ion carboxylate sur l'échange est négligeable. D'après l'Équation 1-4, la loi cinétique correspondante ne peut être que la suivante :

$$k_{\text{NH}} = \frac{k_{\text{OH}}K_e + k_{\text{B}}K_{\text{BH}}C}{[\text{H}^+]} \quad 2-9$$

Ainsi, la contribution de l'eau (réaction (R3), Figure 1-2) est négligeable dans le cas du propylamide-tartrate de sodium. Afin de déterminer la contribution de OH^- et de la base conjuguée (ion amidure) au transfert protonique, nous avons réalisé une seconde série de mesure pour une concentration $C = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$. L'équation de la régression linéaire effectuée sur 9 valeurs de k_{NH} mesurées à partir d'une série de 9 spectres RMN à pH variable

est la suivante : $k_{\text{NH}} = \frac{1,36 \times 10^{-8}}{[\text{H}^+]}$. On obtient donc une valeur de pente très proche de celle

obtenue précédemment pour la série à $C = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ (écart relatif : 3%). On en conclut que la valeur de la pente k_H ne dépend pas de C et d'après l'Équation 2-9, $k_B = 0$. Ainsi, dans le cas du propylamide-tartrate, la loi cinétique décrivant le mécanisme de transfert protonique est la suivante :

$$k_{NH} = \frac{k_{OH} K_e}{[H^+]} \quad 2-10$$

En considérant $K_e = 10^{-14}$, $k_{OH} = 1,38 \times 10^6 \text{ s}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ (valeur moyennée sur les deux séries d'expériences). Cette valeur est 10 000 fois plus faible que celles obtenues dans le cadre de l'étude des sels d'ammonium (Tableau 1-5). Ce résultat était prévisible compte tenu du décalage de la fenêtre spectrale du phénomène d'échange de 4 unités pour le tartramide par rapport aux ions ammonium. Ce décalage en pH se retrouve sur les valeurs des constantes de vitesse.

Afin de valider cette mesure, nous avons réalisé des expériences de saturation de l'eau conduisant à une disparition du signal NH amidique comme décrites précédemment au Chapitre 1 (page 37). Nous avons observé la disparition du signal associé au proton amidique sur une série de spectres à concentration fixée $C = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ et pour 9 pH différents, variant de pH = 5,93 à pH = 9,00. Grâce au programme ECHGN, nous avons mesuré le facteur de réduction **Réd** (défini en Équation 1-10) et avons ainsi déterminé $\eta = k_{NH} \times T_1$, pour chaque pH, avec T_1 , le temps de relaxation longitudinal du proton amidique. Les résultats sont présentés en Figure 2-18.

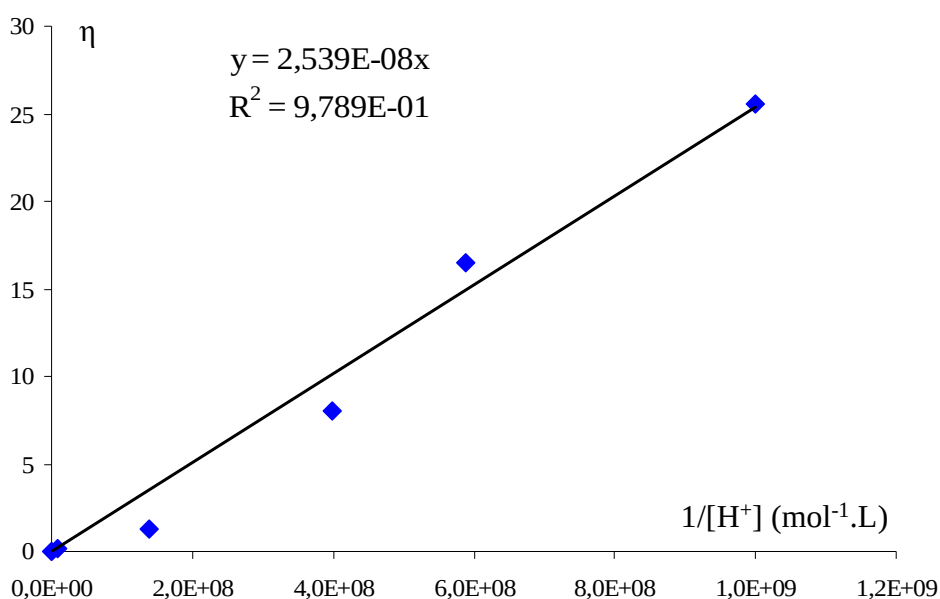


Figure 2-18 : Tracé de η en fonction de $1/[H^+]$ pour le dérivé propylamide-tartrique.
 $[C_3T] = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

Compte tenu des résultats précédemment établis et de l'Équation 1-11, la loi cinétique correspondante ne peut être que la suivante :

$$\eta = \frac{T_1 \times k_{OH} K_e}{[H^+]} \quad 2-11$$

Nous avons réalisé une mesure du temps de relaxation longitudinal T_1 du proton amidique grâce à une séquence d'inversion-récupération. Nous avons mesuré $T_1 = 1,19 \pm 0,12 \text{ s}^{-1}$. À partir de la valeur de la pente, on remonte à une valeur de $k_{OH} = 2,13 \times 10^6 \text{ s}^{-1}.\text{L.mol}^{-1}$, ce qui est en très bon accord avec la valeur précédemment mesurée par étude des $\text{CH}_2 \alpha$.

Afin de déterminer l'influence de la longueur de chaîne sur les cinétiques de transfert du proton amidique des tartramides, nous avons réalisé une étude similaire sur le dérivé octylamide-tartrique.

ii] Cas du dérivé octylamide-tartrique

En faisant varier le pH, on peut voir, comme dans le cas du dérivé propylamide-tartrique, se déformer les spectres des protons $\text{CH}_2\alpha$ du dérivé octylamide-tartrique (Figure 2-1), comme présenté en Figure 2-19.

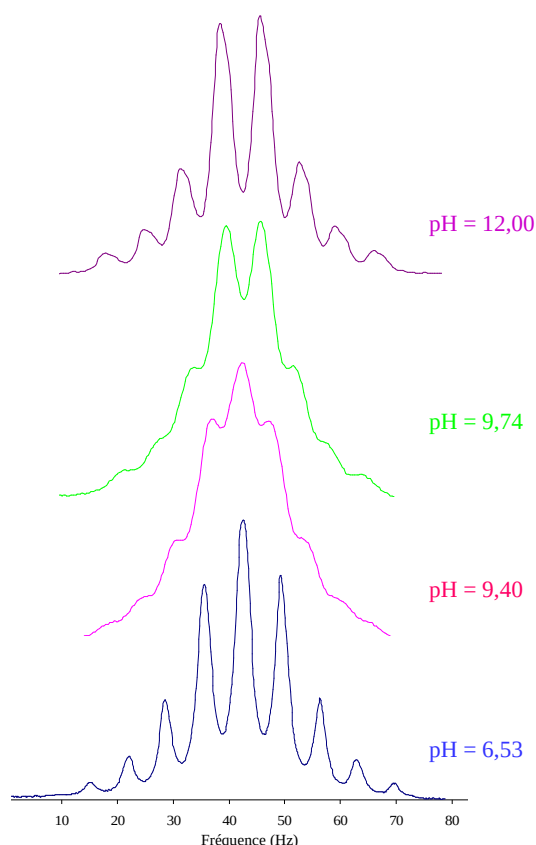


Figure 2-19 : Représentation des déformations des spectres des protons $\text{CH}_2\alpha$ du C_8T en fonction du pH. Spectres enregistrés à 400 MHz, $T = 25^\circ\text{C}$.

Le suivi de la coalescence des signaux RMN permet d'identifier une fenêtre spectrale comprise entre $\text{pH} = 9$ et $\text{pH} = 11$, c'est-à-dire un peu plus haute que dans le cas du dérivé propylamide-tartrique ($\text{pH} = 8,5$ à $\text{pH} = 10,5$). Cette observation expérimentale permet de prédire une légère diminution des vitesses de transfert protonique suite à l'allongement de la chaîne aliphatique. Comme précédemment, en milieu acide, l'échange du proton de la fonction amide est arrêté, le signal des protons $\text{CH}_2\alpha$ est un spectre de type ABX_2M . À partir de $\text{pH} = 9$, l'échange s'accélère et on observe la coalescence des deux spectres ABX_2 , puisque le couplage avec le proton amidique disparaît. À partir de $\text{pH} = 11$, l'échange devient rapide et on n'observe plus qu'un spectre ABX_2 . La différence de forme des signaux RMN observée entre le dérivé propylamide-tartrique (Figure 2-16) et le dérivé octylamide-tartrique

(Figure 2-19) s'explique par la plus forte inéquivalence des protons $\text{CH}_2 \alpha$ dans le cas du dérivé octylamide-tartrique (Tableau 2-2).

Nous avons réalisé une série de manipulations à concentration en tartramide fixée, $C = 0,020 \text{ mol.L}^{-1}$, en faisant varier le pH entre $\text{pH} = 9$ et $\text{pH} = 12$. Dans ces conditions, le dérivé octylamide-tartrique est sous forme d'ion octylamide-tartrate non micellisé. Le tracé de k_{NH} en fonction de $1/[\text{H}^+]$ se modélise par une droite d'équation : $k_{\text{NH}} = \frac{5,51 \times 10^{-9}}{[\text{H}^+]}$.

Nous en déduisons d'après l'Équation 2-10 que $k_{\text{OH}} = 5,51 \times 10^5 \text{ s}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour l'octylamide-tartrate. Les résultats sont résumés dans le Tableau 2-3, page 87.

Nous avons comparé les résultats obtenus pour les tartramides avec ceux établis précédemment au laboratoire pour une série de peptidoamines dont les structures sont présentées en Figure 2-20.

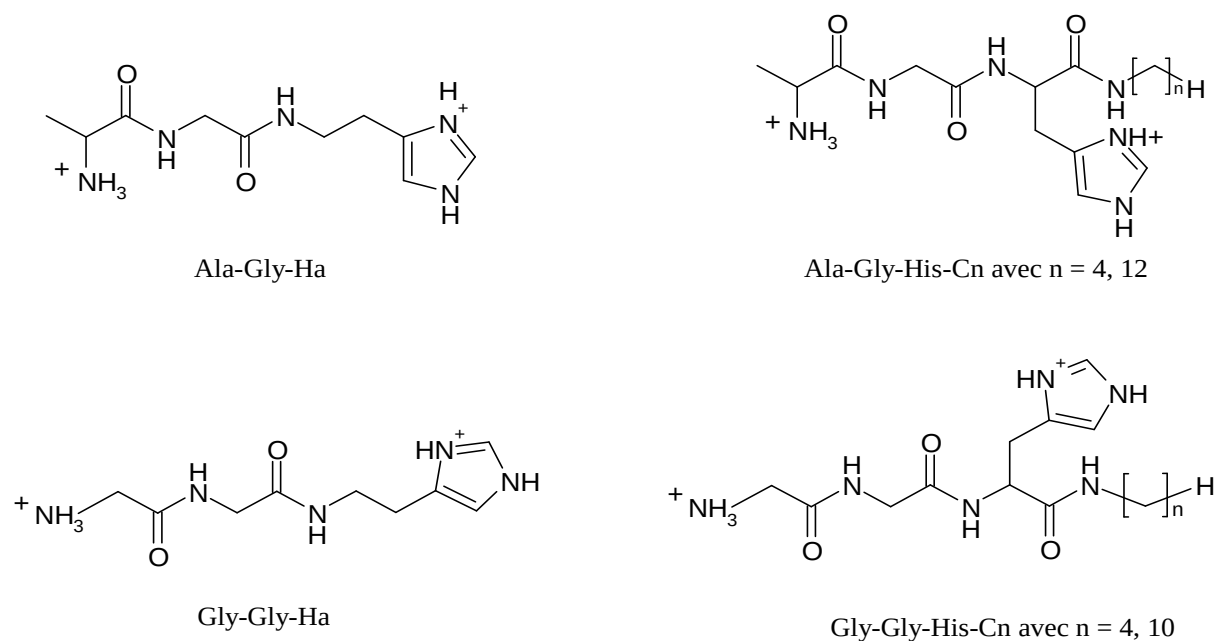


Figure 2-20 : Structures des peptidoamines étudiées dans le cadre des études de transfert protonique sur l'azote amidique.

On remarque une diminution de la vitesse de transfert protonique quand la longueur de chaîne augmente. Une telle diminution a été constatée dans le cas de l'amide du résidu histamine quand on passe d'un dérivé en C4 à un dérivé en C10. Cependant, d'une manière générale, les constantes de vitesse sont plus faibles pour les amides de la famille des tartramides : une diminution d'un facteur 10 est constatée par rapport aux « amides chaîne », d'un facteur 100 par rapport aux « amides histamine » et d'un facteur 1000 par rapport aux « amides glycine ».

iii] Détermination de la constante d'acidité des fonctions amides

Pour les tartramides, l'échange du proton amidique décrit en Figure 2-7 peut être modélisé par:

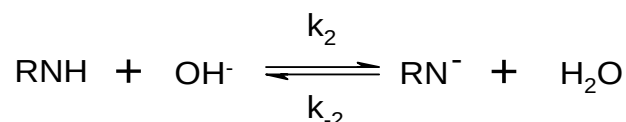


Figure 2-21 : Équilibre modélisant la déprotonation des tartramides.

Cet équilibre est décrit par la constante thermodynamique K_b définie en Équation 2-12.

$$K_b = \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{[\text{RN}^-]}{[\text{RNH}][\text{OH}^-]} = \frac{K_a}{K_e} \quad 2-12$$

Si on suppose que la réaction de reprotonation est limitée par la diffusion, on peut calculer le pK_a de l'amide à partir de l'Équation 2-13.

$$pK_a = -\log k_2 + \log k_{-2} - \log K_e \quad 2-13$$

avec, $K_e = 10^{-14}$, $k_{-2} = 5 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 25°C et $k_2 = k_{\text{OH}}$.

Les valeurs de pK_a des amides ainsi obtenues sont résumées dans le Tableau 2-3.

		NH	NH (Gly 2)	NH (His)	NH (chaîne)
Propylamide-tartrate	k_{OH}	$1,38 \times 10^6$			
	pK_a	17,6			
Octylamide-tartrate	k_{OH}	$5,51 \times 10^5$			
	pK_a	18,0			
Ala-Gly-Ha	k_{OH}		$1,99 \times 10^{10}$	$1,01 \times 10^8$	
	pK_a		13,4	15,7	
Ala-Gly-His-C ₄	k_{OH}		$3,59 \times 10^{10}$	$9,41 \times 10^9$	$9,04 \times 10^6$
	pK_a		13,1	13,7	16,7
Ala-Gly-His-C ₁₂	k_{OH}		$5,25 \times 10^{10}$	Insoluble	Insoluble
	pK_a		13,0	Insoluble	Insoluble
Gly-Gly-Ha	k_{OH}		$2,18 \times 10^{10}$	$2,69 \times 10^8$	
	pK_a		13,4	15,27	
Gly-Gly-His-C ₄	k_{OH}		$2,35 \times 10^{10}$	$8,18 \times 10^9$	$1,19 \times 10^7$
	pK_a		13,3	13,8	16,6
Gly-Gly-His-C ₁₀	k_{OH}		$2,47 \times 10^{10}$	$5,63 \times 10^9$	Insoluble
	pK_a		13,3	13,9	Insoluble

Tableau 2-3 : Récapitulatifs des constantes de transfert protonique (k_{OH} exprimées en $s^{-1}.L.mol^{-1}$) et des pK_a des fonctions amides des tartramides.

Comparaison aux pK_a de peptidoamines de longueurs de chaîne variables (source : thèse P. Gizzi [104]).

On remarque que les pK_a des « amides tartramides » sont plus élevés que ceux rencontrés dans les différents amides des peptidoamines précédemment étudiées au laboratoire. Cette différence d'acidité s'explique par la présence d'un groupement carboxylate chargé négativement à proximité du NH amidique des tartramides dans les conditions de pH de l'étude. La présence de ce groupement tend à défavoriser le départ du proton H^+ par attraction électrostatique, d'où la plus faible acidité constatée. Au contraire, dans le cas des

amides NH(Gly₂), on observe une plus forte acidité due à la proximité d'un groupement amino chargé positivement qui exerce une répulsion électrostatique tendant à éloigner le proton H⁺ et à favoriser ainsi son départ.

L'augmentation de la longueur de chaîne carbonée dans le cas des tartramides tend à diminuer l'acidité des protons amidiques. Ceci peut s'expliquer par des effets inductifs donneurs de la chaîne aliphatique plus importants dans le cas du dérivé octylamide-tartrique que du dérivé propylamide-tartrique. L'écart de pK_a observé est cependant faible puisque cet effet inductif est fortement atténué en fonction de l'augmentation de la longueur de chaîne aliphatique. En outre, l'augmentation de l'acidité de la fonction acide carboxylique quand la chaîne s'allonge est compatible avec un ralentissement de l'échange sur la fonction amide (effet électrostatique du groupement carboxylate).

2. 3. 3 Conclusion

Les tartramides constituent une famille de molécules originales dont la synthèse, mise au point au laboratoire, permet de faire varier la longueur de chaîne aliphatique. Une augmentation de la longueur de chaîne permet de conférer à ces molécules des propriétés tensioactives. Cependant, dans le cas du dérivé octylamide-tartrique, la micellisation n'intervient que sous forme d'octylamide-tartrate à relativement haute concentration : $5,4 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. C'est pourquoi, une micellisation de ces molécules seules n'est pas envisagée. L'utilisation d'un cosurfactant non ionique est proposée afin d'assurer la formation de micelles dans le milieu à plus basse concentration.

Afin d'étudier l'influence de la présence de micelles sur les propriétés acido-basiques des tartramides, une étude complète des équilibres acide/base a été réalisée dans l'eau. La fonction acide carboxylique est la seule fonction déprotonable en milieu aqueux. Elle présente un pK_a de 3,43 et 3,32 pour l'acide propylamide-tartrique et octylamide-tartrique, respectivement. Ces valeurs sont en bon accord avec les données de la littérature pour d'autres acides carboxyliques polyhydroxylés. La fonction amide n'est pas déprotonable dans l'eau, aussi, nous avons eu recours à une étude de transfert protonique pour déterminer son pK_a. Un pK_a de 17,6 pour le dérivé propylamide-tartrique et un pK_a de 18,0 pour le dérivé octylamide-tartrique ont été mesurés. Ces valeurs ont été comparées aux pK_a de fonctions amidiques

présentes dans une série de peptidoamines. Cette comparaison nous a permis de démontrer que la présence du groupement carboxylate chargé négativement diminue l'acidité des protons amidiques de la famille des tartramides.

Forts de ces données en milieu aqueux, nous allons étudier l'influence de la présence de systèmes moléculaires organisés sur les propriétés acido-basiques des tartramides.

2. 4 Propriétés acido-basiques en présence de micelles non ioniques

2. 4. 1 Résultats expérimentaux

a) Mise en évidence de modifications des propriétés acido-basiques

Nous avons étudié l'influence de la présence de micelles non ioniques sur les propriétés acido-basiques de la fonction acide carboxylique des dérivés propylamide-tartrique et octylamide-tartrique. Pour ce faire, nous avons réalisé, comme précédemment en phase aqueuse, le dosage pH-métrique de différentes solutions d'acides alkylamide-tartriques C_3TH et C_8TH par de la soude à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ à $25,0^\circ\text{C}$ et à force ionique constante (sel de fond KCl , $I = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$) en maintenant la concentration en ligand fixe et en faisant varier la concentration en tensioactif non ionique. Le programme PSEQUAD [99] permet de déterminer les constantes d'acidité par analyse des courbes de dosage.

Nous avons choisi de travailler avec deux tensioactifs non ioniques commerciaux : le Brij 58 (polyéthylène glycol(20)-hexadécyl éther, $C_{16}EO_{20}$) et le Triton X100 (polyéthylène glycol(9-10)-*p*-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)-phényl éther), dont les structures et les abréviations (B58 et TX100, respectivement) sont présentées en Figure 2-22.

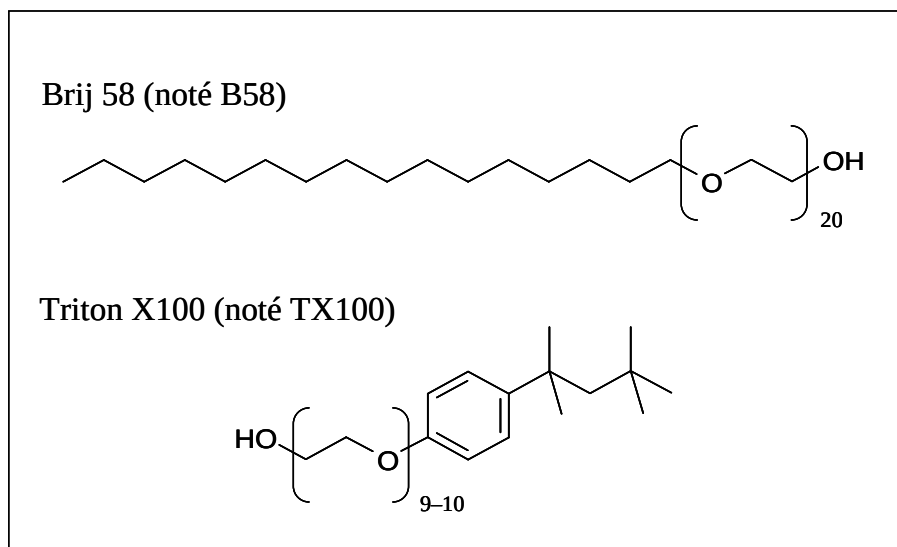


Figure 2-22 : Structures et abréviations des tensioactifs non ioniques Brij 58 et Triton X100.

Nous avons mesuré par spectroscopie de fluorescence la CMC de ces deux tensioactifs non ioniques à 25,0°C : CMC (B58) = $3,5 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹ et CMC (TX100) = $3,2 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹. Contrairement aux amines grasses amphiphiles étudiées au Chapitre 1, nous nous sommes assurés que la CMC ne dépend pas du pH pour ces deux tensioactifs non ioniques en réalisant deux séries de mesures de CMC à pH 2 et à pH 10.

La Figure 2-23 présente les valeurs des pK_a des couples acido-basiques C_8TH/C_8T^- et C_3TH/C_3T^- mesurées par pH-métrie en fonctions des concentrations totales en tensioactifs non ioniques B58 et TX100. Dans les conditions de concentrations de l'étude, B58 et TX100 forment des micelles non ioniques.

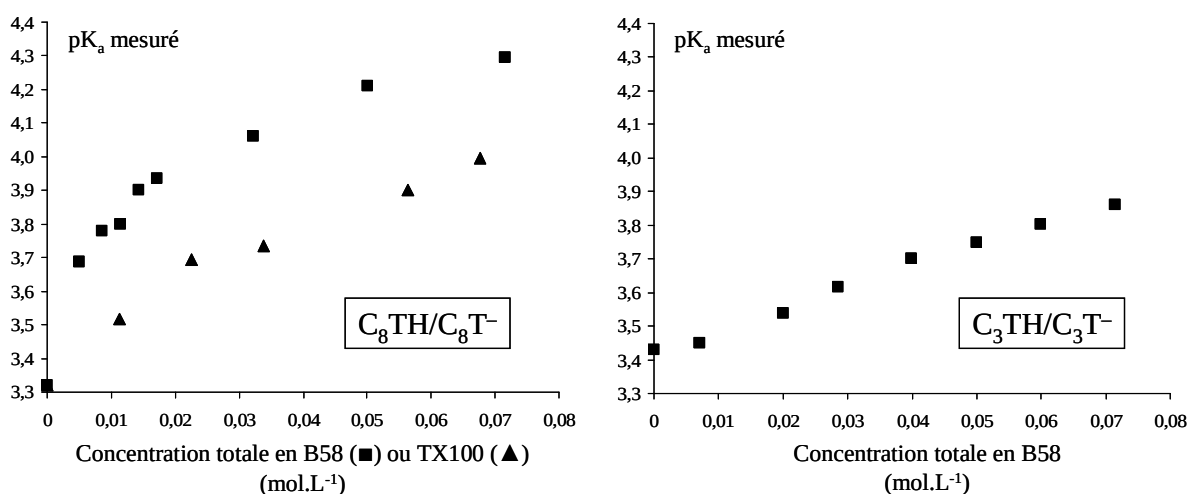


Figure 2-23 : pK_a des couples C_8TH/C_8T^- et C_3TH/C_3T^- mesurés par pH-métrie en fonction de la concentration totale en B58 et TX100. T = 25,0°C et I = 0,10mol.L⁻¹.

On observe une modification des propriétés acido-basiques des dérivés alkylamide-tartriques en présence de micelles non ioniques. L'amplitude de ces variations de pK_a varie suivant la nature du couple acide alkylamide-tartrique / alkylamide-tartrate et suivant la nature du tensioactif :

- l'amplitude des variations des propriétés acido-basiques du couple C_8TH/C_8T^- est plus importante en présence de micelles de B58 que de TX100,
- l'amplitude des variations des propriétés acido-basiques du couple C_8TH/C_8T^- est plus importante que celle du couple C_3TH/C_3T^- .

Ces résultats démontrent l'influence de la nature du tensioactif et de la longueur de la chaîne aliphatique des dérivés alkylamide-tartriques sur les modifications de propriétés acido-basiques en milieu micellaire.

Afin d'étudier l'influence de la structure de la tête polaire de l'acide carboxylique sur l'amplitude des variations de pK_a en présence de micelles non ioniques, nous avons réalisé des études similaires avec l'acide octanoïque. Nous avons auparavant mesuré le pK_a à 25,0°C pour une force ionique de 0,10 mol.L⁻¹ (sel de fond : KCl) du couple acide octanoïque (noté C_8CH) / ion octanoate (noté C_8C^-) : $pK_a = 4,71$. Les résultats sont présentés en Figure 2-24.

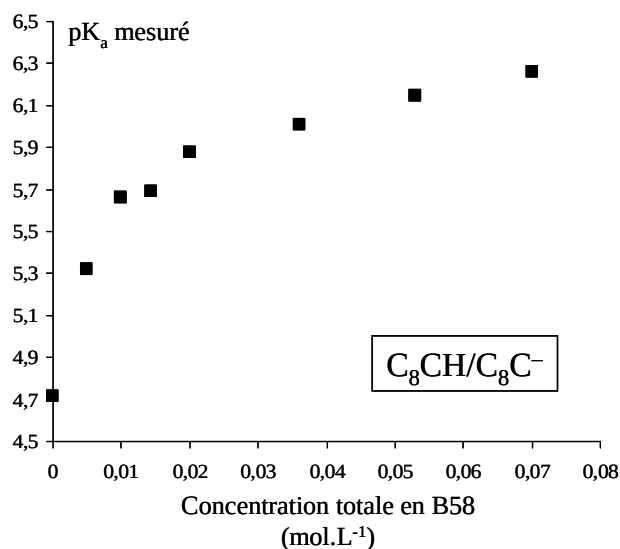


Figure 2-24 : pK_a des couples C_8CH/C_8C^- mesurés par pH-métrie en fonction de la concentration totale en B58.

T = 25,0°C et I = 0,10 mol.L⁻¹.

La structure de la tête polaire de l'acide carboxylique a une influence sur l'amplitude des modifications des propriétés acido-basiques en présence de micelles non ioniques : à concentration en B58 égale ($0,07 \text{ mol.L}^{-1}$), la différence entre le pK_a mesuré en présence de micelle et le pK_a dans l'eau est de 1,55 pour le couple $\text{C}_8\text{CH}/\text{C}_8\text{C}^-$ et de 0,97 pour le couple $\text{C}_8\text{TH}/\text{C}_8\text{T}^-$.

Avant de chercher à expliquer ces tendances, nous nous sommes assurés de la validité des mesures de pK_a réalisées en milieu micellaire à partir de dosages pH-métriques analysés par le programme PSEQUAD [99].

b) Validité de l'utilisation de la technique pH-métrique et du programme PSEQUAD en milieu micellaire

i] Contrôle de l'état de surface de l'électrode de pH

Les tensioactifs non ioniques sont susceptibles d'altérer la surface de l'électrode de pH en formant un film à sa surface, perturbant ainsi le potentiel de jonction. De plus, l'électrode peut être perturbée par la diffusion du tensioactif dans le compartiment de référence à travers le fritté. Des expériences de contrôle ont donc été nécessaires pour tester la précision des mesures.

D'une part, nous avons réalisé des dosages de solutions d'acide phosphorique (H_3PO_4) en présence de TX100 (rapport de la concentration totale en tensioactif sur la concentration totale en acide phosphorique variant de 0 à 30). Trois courbes de dosages sont présentées en Figure 2-25.

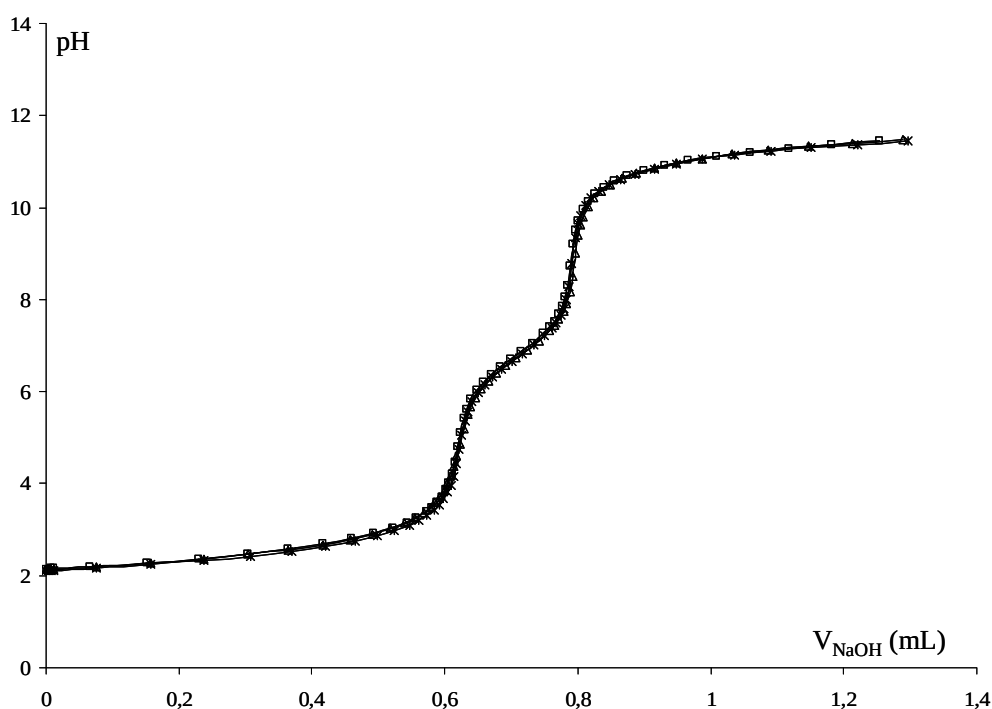


Figure 2-25 : Courbes de dosage de H_3PO_4 seul dans l'eau (*) et en présence de TX100. $[\text{TX100}] = 0,023 \text{ mol.L}^{-1}$ ($\square$) et $[\text{TX100}] = 0,045 \text{ mol.L}^{-1}$ (Δ).

On observe que les trois courbes de dosage de la Figure 2-25, correspondant à des concentrations en TX100 de 0 ; $0,023 \text{ mol.L}^{-1}$ et $0,045 \text{ mol.L}^{-1}$ sont superposées. Le traitement de ces dosages par le programme PSEQUAD [99] donne les valeurs de constantes d'acidité présentées dans le Tableau 2-4.

[TX100]	$\text{pK}_{a,1}$	$\text{pK}_{a,2}$	$\text{pK}_{a,3}$
0	1,96	6,74	11,48
	1,93 [105]	6,79 [105]	11,69 [105]
$0,023 \text{ mol.L}^{-1}$	2,26	6,76	11,71
$0,045 \text{ mol.L}^{-1}$	2,19	6,73	11,60

Tableau 2-4 : Constantes d'acidité (pK_a) de H_3PO_4 en présence de TX100 obtenues par le programme PSEQUAD [99].
 $[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{tot}} = 0,0024 \text{ mol.L}^{-1}$; $T = 25,0^\circ\text{C}$; $I = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ (KCl).

D'après le Tableau 2-4, la présence de tensioactif n'a aucune influence sur les valeurs de pK_a . La faible variation de $\text{pK}_{a,1}$ observée est attribuée aux erreurs, plus élevées pour de faibles valeurs de pK_a .

D'autre part, nous avons réalisé des dosages réguliers d'acide acétique entre deux séries de mesures en présence de tensioactifs, afin de tester la réponse de l'électrode. Dans la plupart des cas, aucune variation significative de pK_a n'a été observée. Dans tous les cas, entre deux dosages en solutions micellaires, l'électrode de pH était soigneusement lavée dans une solution d'acide chlorhydrique et une solution nettoyante commerciale.

ii] Détermination des pK_a en milieu micellaire

La pH-métrie et le programme PSEQUAD [99] sont généralement utilisés pour mesurer des pK_a en solutions aqueuses. Afin de tester la pertinence des analyses réalisées par le programme PSEQUAD [99], nous avons comparé les valeurs de pK_a issues d'un traitement de dosages pH-métriques par ce programme avec des valeurs mesurées dans des conditions identiques à l'aide de techniques spectroscopiques (spectroscopie IR et RMN).

Dans un premier temps, nous avons enregistré les spectres IR de solutions contenant de l'acide octanoïque ($0,10 \text{ mol.L}^{-1}$) et du B58 ($0,18 \text{ mol.L}^{-1}$) à différents pH. Les résultats sont présentés en Figure 2-26. Le ligand étudié possédant une fonction acide carboxylique, nous nous sommes intéressés plus particulièrement au suivi de l'intensité des bandes de vibration d'élongation des liaisons C=O des fonctions COO^- (pour la forme basique) et COOH (pour la forme acide) avec le pH dans le but de réaliser une interprétation quantitative des spectres enregistrés. La détection des deux espèces acido-basiques sur un même spectre est possible car l'échelle de temps de cette spectroscopie est compatible avec celle de l'échange protonique. En pratique, nous avons enregistré les spectres à différents pH avec un module ATR (Réflexion Totale Atténuée) diamant (les pH sont ajustés par des solutions de soude à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$). Pour chaque spectre, nous enregistrons au préalable le spectre d'une solution de B58 seul à la même concentration et au même pH. Les spectres présentés en Figure 2-26 sont la soustraction du spectre du système et du spectre de cette solution. Ceci nous permet d'observer les bandes d'absorption de l'acide octanoïque et de l'octanoate qui sont beaucoup moins intenses que celles du B58 et de l'eau.

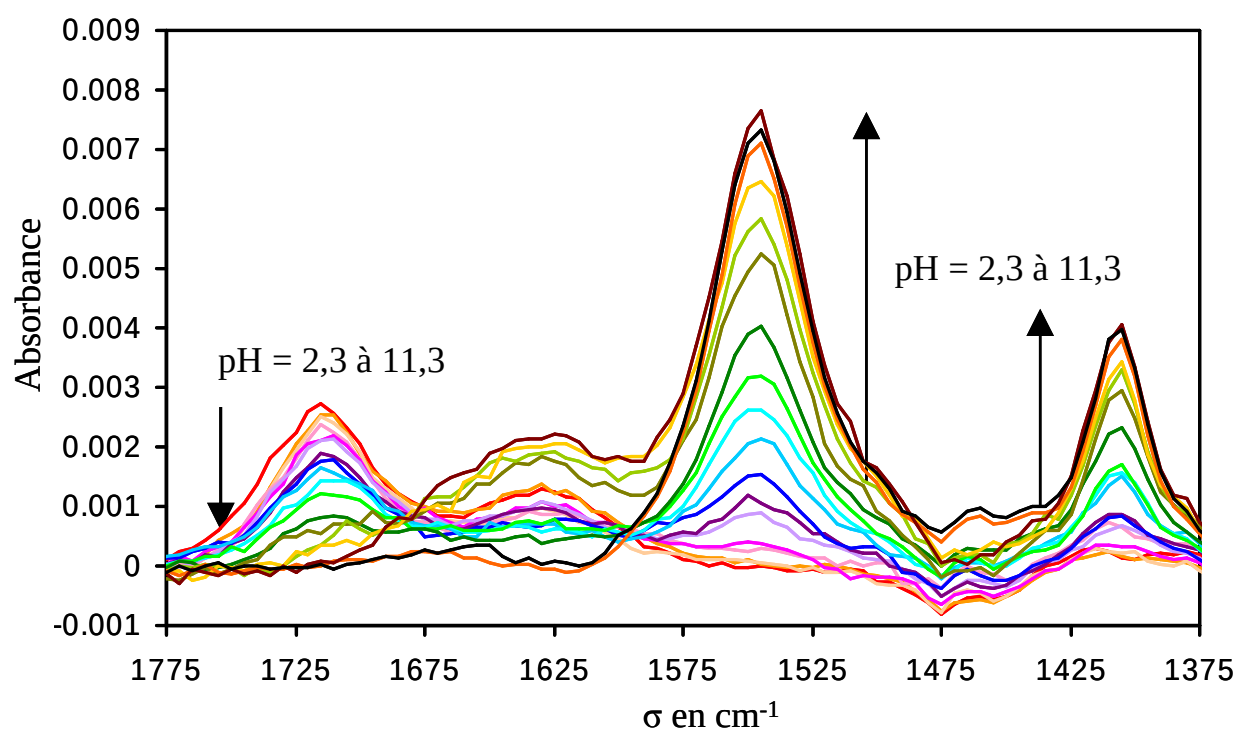


Figure 2-26 : Spectres IR de l'acide octanoïque à différents pH en présence de micelles de B58.
 Chaque solution contient C_8CH ($0,10 \text{ mol.L}^{-1}$) et B58 ($0,18 \text{ mol.L}^{-1}$). Le pH est ajusté par ajout de HCl ($0,100 \text{ mol.L}^{-1}$) et NaOH ($0,100 \text{ mol.L}^{-1}$). Le blanc est fait sur une solution de B58 ($0,18 \text{ mol.L}^{-1}$) au même pH, $T = 25^\circ\text{C}$. Enregistrement sur un spectromètre SpectrumOne (Perkin-Elmer) équipé avec un module ATR (réflexion totale atténuée).

Les bandes de vibration d'élongation symétrique et asymétrique du groupement carboxylate apparaissent à 1550 et 1405 cm^{-1} , respectivement. La bande d'élongation de la liaison $C=O$ du groupement acide carboxylique est observée à 1720 cm^{-1} . Ces observations sont en bon accord avec celles de Max *et al.* dans le cas de l'acide acétique (respectivement 1548 , 1411 et 1706 cm^{-1}) [106]. La bande observée vers 1625 cm^{-1} est due à la soustraction du pic de l'eau. À partir de la loi de Beer-Lambert, nous avons calculé les quantités de C_8CH et de C_8C^- présentes dans le milieu à chaque pH et déterminé ainsi la valeur du pK_a du couple acido-basique : $pK_a(C_8CH/C_8C^-) = 6,3 \pm 0,1$. Les mesures pH-métriques effectuées dans les mêmes conditions conduisent à $pK_a(C_8CH/C_8C^-) = 6,39 \pm 0,03$.

Dans un deuxième temps, nous avons enregistré les spectres RMN ^1H de solutions contenant le dérivé octylamide-tartrique ($0,010 \text{ mol.L}^{-1}$) et le B58 ($0,060 \text{ mol.L}^{-1}$) à différents pH. La Figure 2-27 présente l'évolution du déplacement chimique (en ppm) du signal du proton C^2-H (Figure 2-1) du dérivé octylamide-tartrique en fonction du pH.

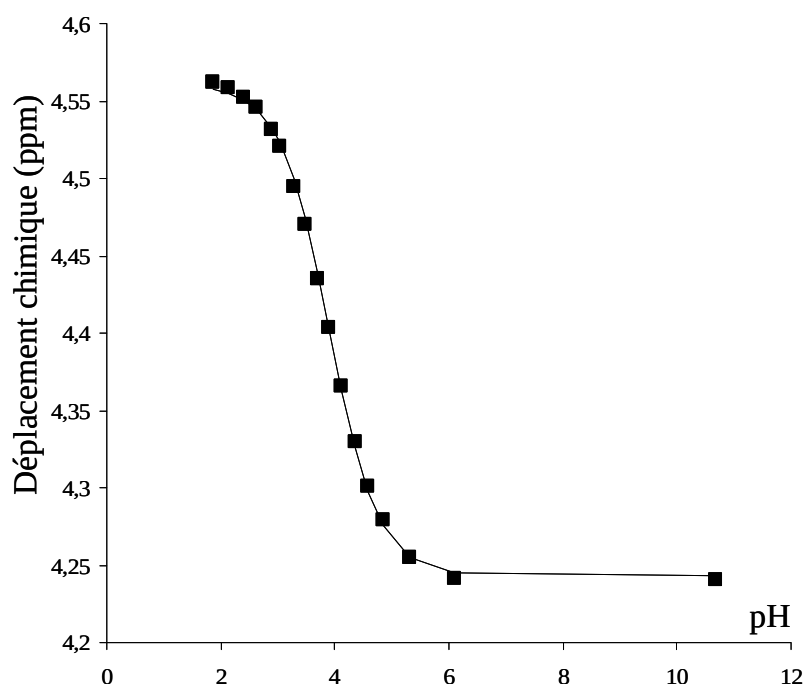


Figure 2-27 : Déplacement chimique du proton C²-H du dérivé octylamide-tartrique en fonction du pH. Chaque solution contient C₈TH (0,010 mol.L⁻¹) et B58 (0,060 mol.L⁻¹). Le pH est ajusté par ajout de HCl (0,100 mol.L⁻¹) et NaOH (0,100 mol.L⁻¹). Spectres enregistrés à 400 MHz, capillaire D₂O/dioxanne, T = 25°C. Le trait plein correspond à la modélisation des points expérimentaux suivant l'Équation 2-14.

Le déplacement chimique observé, noté δ_{obs} , peut être exprimé par la somme des déplacements chimiques de la forme acide, noté δ_{acide} , et de la forme basique, noté δ_{basique} , pondérée des fractions molaires de chaque espèce, notées x_{acide} et x_{basique} , respectivement (Équation 2-14).

$$\delta_{\text{obs}} = x_{\text{acide}} \delta_{\text{acide}} + x_{\text{basique}} \delta_{\text{basique}} \quad 2-14$$

Connaissant δ_{acide} et δ_{basique} (mesurés à pH = 2 et pH = 10), nous calculons par modélisation des points expérimentaux suivant l'Équation 2-14 (trait plein en Figure 2-27), x_{acide} et x_{basique} à chaque pH et en déduisons la valeur de pK_a suivante : $pK_a(\text{C}_8\text{TH}/\text{C}_8\text{T}^-) = 3,96 \pm 0,05$. Les mesures pH-métriques effectuées dans les mêmes conditions conduisent à $pK_a(\text{C}_8\text{TH}/\text{C}_8\text{T}^-) = 3,95 \pm 0,04$.

En conclusion, les spectroscopies IR et RMN et la pH-métrie conduisent à des valeurs de pK_a très proches. Ces résultats confirment la pertinence de l'utilisation de la pH-métrie et du programme PSEQUAD [99] pour déterminer les valeurs de pK_a par dosages en milieu micellaire.

Confortés à propos de la validité des mesures effectuées, il convient à présent de développer un modèle susceptible de rationaliser les modifications de propriétés acido-basiques observées en milieu micellaire (Figure 2-23 et Figure 2-24).

2. 4. 2 Description du modèle d'interprétation

a) Équilibres mis en jeu

En présence de micelles non ioniques, les formes acides (notées de manière générale AH) et basiques (notées de manière générale A⁻) des acides carboxyliques étudiés sont soumises à plusieurs équilibres en solution : équilibres acido-basiques et équilibres de partage entre l'eau et les micelles. Le modèle de la pseudophase, décrit dans la littérature [107], est un modèle thermodynamique permettant de décrire la formation des micelles et, par extension, les phénomènes de solubilisation en milieu micellaire. Dans ce modèle, on considère que les micelles forment une phase séparée. La Figure 2-28 présente les différents équilibres pris en compte dans notre étude.

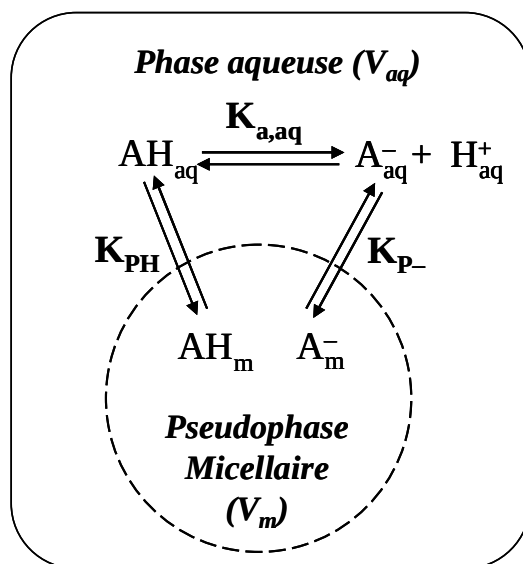
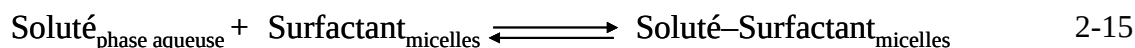


Figure 2-28 : Équilibres acido-basiques et de partage entre l'eau et la pseudophase micellaire. AH désigne la forme acide carboxylique, A⁻ désigne la forme carboxylate. $K_{a,aq}$ est la constante d'acidité en phase aqueuse, K_{pH} et K_{p-} sont les constantes de partage des formes AH et A⁻ entre l'eau et la pseudophase micellaire (Équations 2-17 et 2-18 page 98). V_m et V_{aq} sont les volumes de la pseudophase micellaire et de la phase aqueuse.

On suppose que les ions H^+ ne sont pas solubilisés dans la pseudophase micellaire dans le cadre de notre étude. Cette hypothèse se justifie par le caractère non ionique des micelles étudiées. Aucune interaction électrostatique ne justifie, dans ce cas, une incorporation des ions H^+ en pseudophase micellaire. L'invariance des courbes de dosage des solutions d'acide phosphorique en présence de micelles confirme cette hypothèse (Figure 2-25 page 93).

b) Équilibres de partage et constantes associées

Dans la littérature, on trouve plusieurs définitions des équilibres de partage et des constantes thermodynamiques associées [108]. L'équilibre de solubilisation dans la micelle peut être ainsi décrit par l'Équation 2-15.



Dans ce cas, la constante d'équilibre associée à cette réaction fait intervenir l'activité du surfactant dans la micelle. Il est apparu plus approprié, dans le cadre de cette étude, de s'intéresser à l'équilibre de partage décrit en Équation 2-16.



Pour décrire le potentiel chimique du soluté dans les deux phases, nous nous sommes placés en « convention solution », dans l'échelle des concentrations. Les constantes de partage associées aux équilibres de solubilisation des formes acides (AH) et basiques (A^-) des acides carboxyliques étudiés s'expriment donc selon les Équations 2-17 et 2-18 :

$$K_{\text{pH}} = \frac{(AH)_m}{(AH)_{\text{aq}}} \quad 2-17$$

$$K_{\text{p-}} = \frac{(A^-)_m}{(A^-)_{\text{aq}}} \quad 2-18$$

où $(i)_m$ représente la concentration de l'espèce i exprimée en fonction du volume de la pseudophase micellaire, noté V_m , et $(i)_{\text{aq}}$ représente la concentration de l'espèce i exprimée en fonction du volume de la phase aqueuse, noté V_{aq} . Par convention, les concentrations notées entre parenthèses désignent des concentrations calculées par rapport au volume d'une phase donnée.

On remarquera que les définitions présentées en Équations 2-17 et 2-18 ne font pas intervenir les coefficients d'activités des espèces. En solution aqueuse, travailler à force ionique constante permet de fixer les coefficients d'activité et de comparer les constantes thermodynamiques, calculées en concentrations. Dans le cadre de cette étude, nous avons travaillé à concentration totale en ions constante en ajoutant un sel de fond (KCl). Ceci permet de fixer les coefficients d'activité des espèces chargées en solution aqueuse mais aucune conclusion n'est possible concernant les coefficients d'activité en pseudophase micellaire. Nous démontrerons, par la suite, que les quantités de solutés ioniques introduits en pseudophase micellaire sont faibles, nous permettant ainsi de faire l'approximation que les coefficients d'activité micellaire sont égaux à 1 (micelles idéales).

c) Notion de constante d'acidité apparente, $K_{a,app}$

La Figure 2-28 souligne l'importance des équilibres de partage sur les propriétés acido-basiques des acides carboxyliques. En effet, si le partage entre l'eau et la pseudophase micellaire de la forme acide, AH, et celui de la forme basique, A^- , sont différents, l'équilibre acido-basique en phase aqueuse va être déplacé. Par conséquent, la concentration totale en ions H^+ en solution est modifiée. Par exemple, si AH est davantage solubilisé dans les micelles que A^- ($K_{PH} > K_{P-}$), l'équilibre acido-basique en phase aqueuse est déplacé dans le sens indirect et l'acide apparaît plus faible. Pour quantifier cette modification des propriétés acido-basiques en présence d'une pseudophase micellaire, la notion de constante d'acidité apparente, notée $K_{a,app}$, est requise :

$$K_{a,app} = \frac{[A^-](H^+)_{aq}}{[AH]} \quad 2-19$$

où [i] représente la concentration de l'espèce i exprimée en fonction du volume total. Par convention, les concentrations exprimées entre crochets désignent des concentrations calculées par rapport au volume total, noté V_{tot} .

d) Relation entre $K_{a,app}$, K_{pH} et K_{p-}

Les concentrations $[i]$ s'expriment en fonction de V_m , V_{aq} , $(i)_m$ et $(i)_{aq}$ suivant l'Équation 2-20:

$$[i] = \frac{1}{V_{tot}} (V_{aq} (i)_{aq} + V_m (i)_m) \quad 2-20$$

Sachant que la constante d'acidité en phase aqueuse, $K_{a,aq}$ s'exprime suivant l'Équation 2-21,

$$K_{a,aq} = \frac{(A^-)_{aq} (H^+)_{aq}}{(AH)_{aq}} \quad 2-21$$

$K_{a,app}$ peut s'exprimer en fonction des constantes de partage suivant l'Équation 2-22:

$$K_{a,app} = K_{a,aq} \left(\frac{1 + K_{p-} \frac{V_m}{V_{aq}}}{1 + K_{pH} \frac{V_m}{V_{aq}}} \right) \quad 2-22$$

Dans cette expression, $\frac{V_m}{V_{aq}} = \frac{V_m}{V_{tot} - V_m}$ est le rapport du volume de la pseudophase micellaire sur le volume de la phase aqueuse. Nous avons pris soin de réaliser toutes les expériences à volume total, V_{tot} , constant et égal à 7,00 mL. Le volume de la pseudophase micellaire peut s'exprimer en fonction de V_{tot} , de la concentration totale en tensioactif, notée $[S]$, de la CMC, du nombre d'agrégation, N_{ag} et du volume d'une micelle, noté V_{1mic} suivant l'Équation 2-23.

$$V_m = \frac{([S] - CMC) V_{tot} N_A V_{1mic}}{N_{ag}} \quad 2-23$$

avec N_A , le nombre d'Avogadro.

Nous avons précédemment présenté les valeurs des CMC de B58 et TX100 mesurées en absence de soluté : $CMC (B58) = 3,5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ et $CMC (TX100) = 3,2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. L'addition d'un soluté dans le milieu peut modifier la valeur de la CMC [109, 110]. Nous avons donc repris les mesures de CMC par spectroscopie de fluorescence en présence de soluté. On observe une faible diminution des valeurs de CMC en présence de soluté. Ainsi, dans les conditions de l'étude, la CMC sera toujours négligeable devant $[S]$ (Équation 2-23).

Dans les gammes de concentrations utilisées (de 10^{-2} à 10^{-1} mol.L $^{-1}$), les tensioactifs B58 et TX100 s'organisent en micelles sphériques [111, 112]. Ainsi V_{1mic} peut s'exprimer suivant l'Équation 2-24:

$$V_{1mic} = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{D_h}{2} \right)^3 \quad 2-24$$

avec, D_h , le diamètre hydrodynamique d'une micelle. Nous avons réalisé des expériences de diffusion dynamique de lumière pour mesurer D_h . Les résultats dans le cas du B58 sont présentés en Figure 2-29.

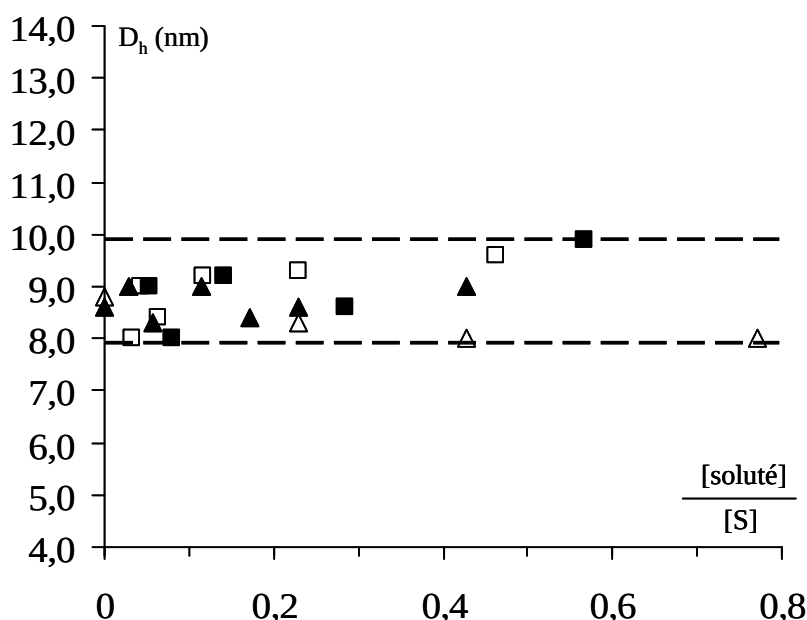


Figure 2-29 : Diamètres hydrodynamiques des micelles D_h en fonction du rapport [soluté]/[S] pour les systèmes : dérivé octylamide-tartrique-B58 (▲ pH = 2 ; △ pH = 11) et acide octanoïque-B58 (■ pH = 2 ; □ pH = 11) ; T = 25°C ; I = 0,10 mol.L $^{-1}$ (KCl).

On constate que la taille des micelles varie peu en fonction du pH et du rapport de la concentration totale en soluté sur la concentration totale en tensioactif. Compte tenu de la taille des molécules de solutés, l'augmentation des tailles de micelles due à leur incorporation n'est sans doute pas mesurable. Cette hypothèse sera justifiée dans la suite du chapitre. On peut donc exprimer le rapport $\frac{V_m}{V_{tot}}$ suivant l'Équation 2-25:

$$\frac{V_m}{V_{tot}} = v_{mol} [S] \quad 2-25$$

où v_{mol} est le volume molaire d'une molécule de tensioactif hydratée, constant dans les conditions de l'étude et calculé à partir de l'Équation 2-23. Les grandeurs caractéristiques des tensioactifs B58 et TX100 sont résumées dans le Tableau 2-5.

Tensioactif	CMC (mol.L ⁻¹)	D _h (nm)	N _{ag}	V _{1mic} (L)	V _{mol} (L.mol ⁻¹)
B58	3,5×10 ⁻⁶	8,7	100 [111]	3,4×10 ⁻²²	2,08
TX100	3,2×10 ⁻⁴	10,0	140 [112]	5,2×10 ⁻²²	2,25

Tableau 2-5 : Paramètres caractéristiques des micelles de B58 et TX100.

Ainsi, en combinant les Équations 2-22 et 2-25, $K_{a,\text{app}}$ peut s'exprimer suivant l'Équation 2-26 :

$$K_{a,\text{app}} = K_{a,\text{aq}} \left(\frac{1 + K_{p-} \left(\frac{v_{\text{mol}} [S]}{1 - v_{\text{mol}} [S]} \right)}{1 + K_{pH} \left(\frac{v_{\text{mol}} [S]}{1 - v_{\text{mol}} [S]} \right)} \right) \quad 2-26$$

Selon ce modèle, $K_{a,\text{app}}$ dépend uniquement des constantes $K_{a,\text{aq}}$, v_{mol} , K_{p-} et K_{pH} et de la concentration en tensioactif $[S]$.

La dépendance de $K_{a,\text{app}}$ avec le volume total de la solution V_{tot} est un point important à prendre en considération dans le cadre de notre étude. En effet, au cours d'un dosage acido-basique, le volume de la phase aqueuse est modifié par ajout de base (variation d'environ 20%). Nous avons prouvé que le volume de la pseudophase micellaire ne varie pas en fonction du pH et donc, tout au long d'un dosage. Or, $K_{a,\text{app}}$ dépend, d'après l'Équation 2-22, de ces deux volumes V_m et V_{aq} . Ainsi, $K_{a,\text{app}}$ pourrait varier au cours d'un dosage compte tenu de la variation de V_{aq} . Nous avons donc réalisé la modélisation des courbes de dosage à partir des principes d'électroneutralité et de conservation de la matière, à l'aide d'une macro Excel, en tenant compte du volume réel de la phase aqueuse. Ces calculs nous ont permis de vérifier que la variation du $pK_{a,\text{app}}$ est très faible au cours d'un dosage (au plus de $\pm 0,05$). Les valeurs obtenues sont très proches de celles données par le programme PSEQUAD [99].

La relation 2-26 peut donc être utilisée pour modéliser les résultats expérimentaux présentés en Figure 2-23 et Figure 2-24.

2. 4. 3 Résultats

a) Résultats obtenus à partir du modèle

La Figure 2-30 présente les modélisations des résultats expérimentaux par le modèle établi en Équation 2-26.

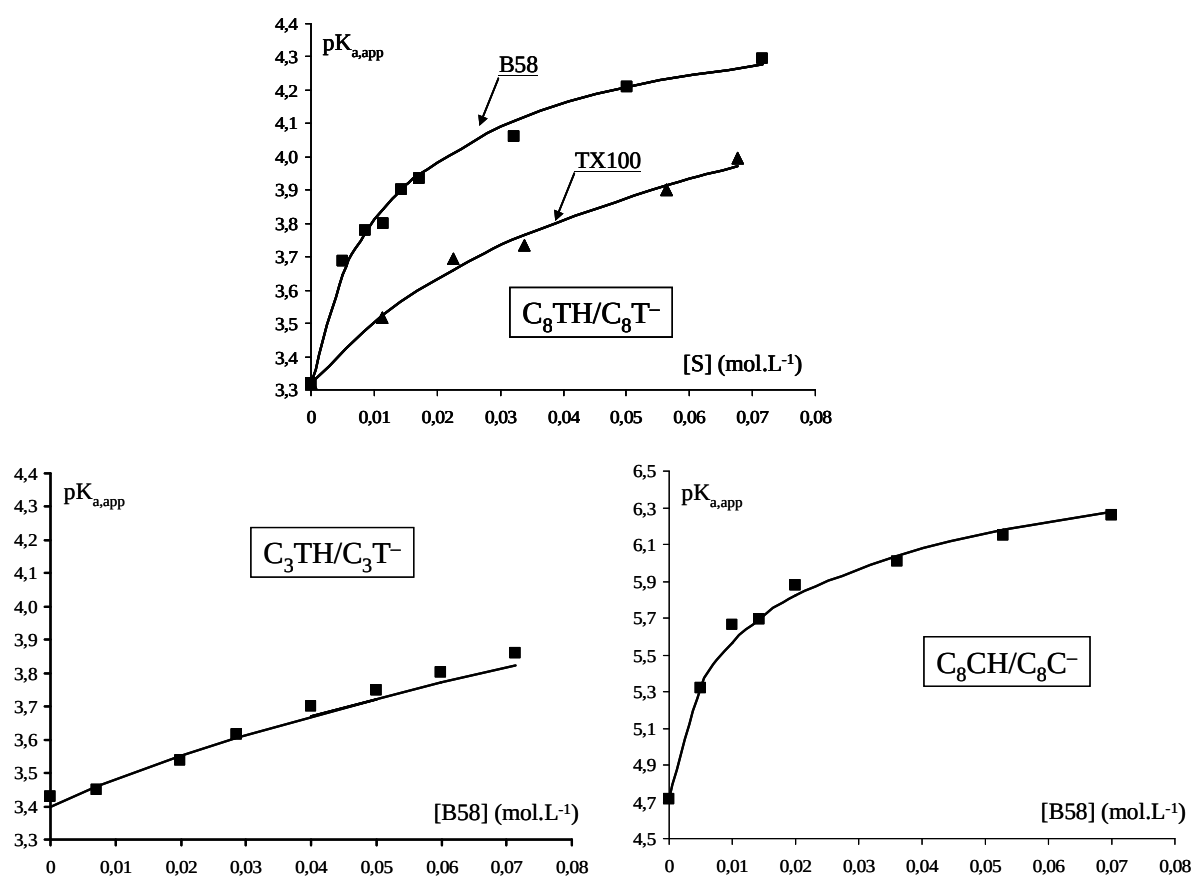


Figure 2-30 : Modélisation des courbes expérimentales de $pK_{a,app}$ en fonction de $[S]$ pour les trois couples acido-basiques C_8TH/C_8T^- , C_3TH/C_3T^- et C_8CH/C_8C^- , en présence de micelles non ioniques de B58 et TX100. Les modélisations des courbes suivant l'Équation 2-26 sont représentées en traits pleins.

Les valeurs des constantes de partage K_{PH} et K_{P-} déterminées pour chaque modélisation sont reportées dans le Tableau 2-6.

Système	K_{PH}	K_{P-}	Coefficient de corrélation
$C_8TH/C_8T^- - B58$	125	8,7	0,9955
$C_8CH/C_8C^- - B58$	300	2,5	0,9961
$C_8TH/C_8T^- - TX100$	25	1,2	0,9957
$C_3TH/C_3T^- - B58$	9,5	0	0,9949

Tableau 2-6 : Constantes de partage K_{PH} et K_{P-} et coefficients de corrélation obtenus par modélisation des résultats expérimentaux par l'Équation 2-26.

La Figure 2-30 illustre l'excellente modélisation des résultats expérimentaux par l'Équation 2-26, ce qui prouve la pertinence du modèle proposé. Pour chaque système soluté-tensioactif, les constantes de partage K_{PH} et K_{P-} sont indépendantes de la concentration totale en tensioactif, dans la gamme de concentrations étudiée. Ainsi, ces constantes ne varient pas avec la fraction molaire de soluté dans la micelle, notée x_m . Cependant, plusieurs auteurs [107, 113, 114] ont rapporté une dépendance de K_{PH} et K_{P-} avec x_m , attribuée à une variation des coefficients d'activité. Dans le cadre de cette étude, les variations de coefficients d'activité sont négligeables. En effet, les coefficients d'activités des espèces AH_{aq} , A^-_{aq} et AH_m sont constants, puisque la force ionique est constante en phase aqueuse et que AH (acide carboxylique) est neutre, son coefficient d'activité est donc proche de 1 dans la phase aqueuse et la pseudophase micellaire. Le coefficient d'activité de A^-_m peut varier en fonction de x_m . Cependant, dans les conditions de concentration de nos expériences, la fraction molaire x_m relative à la forme basique est très faible, comme le prouvent les valeurs reportées dans le Tableau 2-7. Ceci est dû au faible partage de la forme basique dans les micelles (Tableau 2-6). On peut donc considérer que le coefficient d'activité de A^-_m est constant et proche de 1 (milieu dilué). Ainsi, l'activité de A^-_m peut être assimilée à sa concentration.

[B58] (mol.L ⁻¹)	Forme acide C ₈ TH		Forme basique C ₈ T ⁻	
	x _m	N _{m/mic}	x _m	N _{m/mic}
5,0×10 ⁻³	0,245	32	0,046	4,7
1,4×10 ⁻²	0,137	16	0,040	4,1
3,2×10 ⁻²	0,074	7,9	0,033	3,4
7,2×10 ⁻²	0,037	3,8	0,023	2,4

Tableau 2-7 : Fraction molaire maximale (x_m) et nombre maximum de molécules par micelle (N_{m/mic}) pour le C₈TH et le C₈T⁻.

Les valeurs présentées dans le Tableau 2-7 permettent de justifier les résultats des mesures de diamètres hydrodynamiques de micelles, présentés en Figure 2-29, qui nous avaient permis de considérer que le volume des micelles ne varie pas quand on y incorpore les solutés. En effet, en ce qui concerne la forme basique, N_{m/mic} (nombre maximal de molécules par micelles) n'excède jamais 5. En ce qui concerne la forme acide, l'incorporation dans les micelles est plus importante : 32 molécules au maximum sont solubilisées dans les micelles. Le volume moléculaire de C₈TH ¹ est de 2,55×10⁻²⁵ mol.L⁻¹. En considérant le volume d'une micelle de B58 (Tableau 2-5), l'incorporation de 32 molécules de C₈TH induit une variation de V_{1mic} de 2,4%, ce qui correspond à une variation de D_h de 0,8% (c'est-à-dire une augmentation de 0,04 nm pour un diamètre de 8,7 nm). Cette augmentation de taille due à l'incorporation de C₈TH dans les micelles est beaucoup plus faible que la sensibilité de la mesure (estimée, dans la gamme de tailles étudiées à ±0,5 nm). Les valeurs de constantes de partage évaluées à partir du modèle décrit en Équation 2-26 corroborent le fait qu'aucune variation de D_h significative n'a pu être détectée par mesures de diffusion de lumière.

Avant de discuter des variations de K_{PH} et de K_{P-} observées entre les différents systèmes (Tableau 2-6), il convient de valider les résultats obtenus par ce modèle de variations de pK_{a,app} par une autre technique analytique permettant d'évaluer l'incorporation d'espèces en pseudophase micellaire.

¹ Calculé sur le site internet : <http://molinspiration.com/services/logp.html>

b) Validation des résultats par mesure de coefficients d'auto-diffusion par RMN

i) Présentation de la technique

Dans la littérature, plusieurs techniques sont décrites pour étudier la solubilisation d'espèces dans les micelles : des expériences de dialyse [95, 115], des mesures conductimétriques [116], UV-vis et RMN [94, 117, 118] ou des mesures de solubilités [119]. La plupart de ces techniques n'était pas utilisable à cause des propriétés spectroscopiques des molécules, ou à cause des gammes de concentration de l'étude (manque de sensibilité). Notre choix s'est donc porté sur des mesures de coefficients d'auto-diffusion grâce à des expériences de gradients de champs en RMN. Le coefficient d'auto-diffusion d'une molécule est décrit par l'équation de Stokes-Einstein (Équation 2-27).

$$D = \frac{kT}{3\pi\kappa D_h} \quad 2-27$$

où k est la constante de Boltzmann, T est la température, κ est la viscosité de la solution et D_h est le diamètre hydrodynamique de la molécule. Cette définition est applicable aux micelles, sous l'hypothèse d'édifices sphériques.

Stilbs *et al.* [120] ont tiré profit de la grande différence entre les valeurs des coefficients d'auto-diffusion de petites et moyennes molécules en solution et celles des micelles, pour développer une technique analytique d'étude de partage. En effet, les micelles, édifices volumineux, présentent des coefficients d'auto-diffusion faibles. Considérons une espèce en solution micellaire, partiellement solubilisée dans les micelles. Notons x , la fraction molaire de cette espèce solubilisée dans les micelles, D_{aq} , le coefficient d'auto-diffusion de cette espèce dans l'eau, et D_{mic} , le coefficient d'auto-diffusion de cette espèce solubilisée dans les micelles. Ce coefficient D_{mic} est généralement assimilé au coefficient d'auto-diffusion de la micelle. Dans ce cas, le coefficient d'auto-diffusion mesuré, noté D_{obs} , de l'espèce en solution est une moyenne de D_{aq} et D_{mic} pondérée respectivement par $(1-x)$ et x , les fractions molaires de cette espèce dans l'eau et dans les micelles. L'expression de D_{obs} est décrite en Équation 2-28.

$$D_{obs} = (1-x)D_{aq} + xD_{mic} \quad 2-28$$

La mesure de x se déroule en trois temps :

- la mesure de D_{aq} sur une solution aqueuse contenant seulement l'espèce analysée,
- la mesure de D_{mic} sur une solution contenant uniquement les micelles,
- la mesure de D_{obs} sur une solution contenant l'espèce analysée en présence de micelles.

ii] Résultats

Les résultats des mesures sont présentés dans le Tableau 2-8.

		D_{aq}	D_{obs}	X
Dérivé octylamide-tartrique	$C_8TH-B58$	52,2	12,8	0,80
	C_8T^-B58	52,7	43,9	0,18
Acide octanoïque	$C_8CH-B58$	65,0	5,3	0,96
	C_8C^-B58	42,7	34,9	0,20
Dérivé propylamide-tartrique	$C_3TH-B58$	64,6	53,1	0,18
	C_3T^-B58	56,2	58,4	≈ 0

Tableau 2-8 : Coefficients d'auto-diffusion ($\times 10^{11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) des différentes espèces acido-basiques dans l'eau (D_{aq}) et en présence de micelles de B58 (D_{obs}) mesurés par RMN et fractions molaires x dans les micelles. C_8T/C_3T ($2,8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)–B58 ($20,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) ; C_8C ($2,8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)–B58 ($34,2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) ; $T = 25^\circ \text{C}$.

La valeur de D_{mic} a été prise égale à la valeur du coefficient d'auto-diffusion mesurée pour des micelles de B58 : $D_{mic} = 2,9 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Nous avons vérifié cette valeur de coefficient d'auto-diffusion grâce à l'équation de Stokes-Einstein (Équation 2-27) en prenant $D_h = 8,70 \text{ nm}$; $T = 298 \text{ K}$ et $\kappa = 1,25 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [121]. Nous obtenons une valeur de coefficient d'auto-diffusion égale à $4,0 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, en bon accord avec la mesure expérimentale. Une description détaillée de la séquence RMN et du traitement des expériences de mesure de coefficients d'auto-diffusion est proposée dans la partie expérimentale (Chapitre 5 page 212).

Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus par le modèle de variation de $pK_{a,app}$ à ceux obtenus à partir des mesures de coefficients d'auto-diffusion, il convient d'exprimer K_{PH} et K_{P-} en fonction de la fraction molaire x . Pour ce faire, nous avons considéré les Équations 2-29 et 2-30 où n_i^m et n_i^{aq} sont les nombres de moles de i dans les micelles et dans la phase aqueuse, n_i^{tot} est le nombre de moles total de i :

$$x_i = \frac{n_i^m}{n_i^{tot}} \quad 2-29$$

avec x_i , la fraction molaire de l'espèce i dans les micelles.

$$n_i^{tot} = n_i^m + n_i^{aq} \quad 2-30$$

Ainsi, la constante de partage de l'espèce i peut être exprimée, d'après les définitions posées en Équations 2-17 et 2-18, suivant :

$$K_{p,i} = \frac{x_i}{1-x_i} \left(\frac{V_{aq}}{V_m} \right) \quad 2-31$$

En combinant les Équations 2-25 et 2-31, $K_{p,i}$ peut s'exprimer suivant l'Équation 2-32:

$$K_{p,i} = \frac{x_i}{1-x_i} \left(\frac{1-v_{mol}[S]}{v_{mol}[S]} \right) \quad 2-32$$

Les résultats sont présentés dans le Tableau 2-9.

	Coefficients d'auto-diffusion		Modèle de variation $pK_{a,app}$	
	K_{PH}	K_{P-}	K_{PH}	K_{P-}
Dérivé octylamide-tartrique-B58	110	5,4	125	8,7
Acide octanoïque-B58	590	3,4	300	2,5
Dérivé propylamide-tartrique-B58	5,4	0	9,5	0

Tableau 2-9 : Constantes de partage K_{PH} et K_{P-} obtenues à partir de la mesure de coefficients d'auto-diffusion par RMN et à partir du modèle de variation des $pK_{a,app}$.

On note une bonne concordance entre les constantes de partage mesurées à partir des coefficients d'auto-diffusion et à partir du modèle de variation des $pK_{a,app}$ établi précédemment. Ceci permet de montrer la pertinence de ce modèle pour la mesure de constantes de partage. Les plus gros écarts observés dans le Tableau 2-9 correspondent soit à une forte incorporation dans les micelles (x élevée), soit à une faible incorporation dans les micelles (x faible). Dans ces deux cas limites, la précision sur x est faible car on est amené à comparer deux valeurs de coefficients d'auto-diffusion très proches pour le déterminer (soit D_{obs} et D_{mic} très proches pour x élevé ; soit D_{obs} et D_{aq} très proches pour x faible).

Nous allons pouvoir à présent discuter l'influence de différents paramètres sur la solubilisation en pseudophase micellaire :

- l'influence de la longueur de la chaîne aliphatique du soluté, en comparant les systèmes dérivé octylamide-tartrique-B58 et dérivé propylamide-tartrique-B58,
- l'influence de la nature du tensioactif, en comparant les systèmes dérivé octylamide-tartrique-B58 et dérivé octylamide-tartrique-TX100,
- l'influence de la structure de la tête polaire du soluté, en comparant les systèmes dérivé octylamide-tartrique-B58 et acide octanoïque-B58.

2. 4. 4 Discussion

a) Influence de la longueur de chaîne du soluté

Pour tous les systèmes soluté-tensioactif étudiés, on observe une variation de pK_a entre le milieu micellaire et l'eau, notée ΔpK_a . ΔpK_a est définie en Équation 2-33 et on observe des ΔpK_a positives pour chaque système.

$$\Delta pK_a = pK_{a,app} - pK_{a,aq} = \log\left(1 + K_{PH} \frac{v_{mol}[S]}{1 - v_{mol}[S]}\right) - \log\left(1 + K_{P-} \frac{v_{mol}[S]}{1 - v_{mol}[S]}\right) \quad 2-33$$

D'après l'Équation 2-33, une valeur positive de ΔpK_a correspond à une valeur de K_{PH} plus élevée que celle de K_{P-} . En effet, dans le cas des acides faibles carboxyliques étudiés, la forme acide est neutre alors que la forme basique est chargée. Les espèces acides carboxyliques seront donc préférentiellement solubilisées dans un environnement micellaire peu polaire et hydrophobe. À cette influence de la charge sur la solubilisation en milieu micellaire, s'ajoute l'influence du caractère hydrophobe du soluté. En effet, on observe que

l'acide propylamide-tartrique est beaucoup moins solubilisé dans les micelles de B58 que l'acide octylamide-tartrique. L'allongement de la chaîne aliphatique des dérivés alkylamide-tartriques permet donc de favoriser leur incorporation en micelles non ioniques.

Le fait de travailler avec des micelles non ioniques permet de s'affranchir d'interactions électrostatiques entre les solutés et la micelle. De telles interactions auraient pu favoriser l'incorporation de la forme basique carboxylate des solutés dans des micelles cationiques (ΔpK_a négatif) ou accroître la valeur de ΔpK_a observée avec des tensioactifs non ioniques, dans le cas de micelles anioniques. Ces phénomènes sont illustrés dans le Tableau 2-10 avec quelques données de la littérature sur les acides carboxyliques.

	ΔpK_a
Acide benzoïque–DPC	–0,16 [42]
Acide 4-octadécyloxy-1-naphtoïque–Brij 35	2,2 [42]
Acide 4-octadécyloxy-1-naphtoïque–SDS	4,1 [42]

Tableau 2-10 : Valeurs de ΔpK_a pour quelques acides carboxyliques en présence de tensioactifs cationique (DPC), non ionique (Brij 35) et anionique (SDS).

Valeurs des concentrations [S] correspondantes non communiquées. Une description des tensioactifs cités dans ce tableau est présentée en Annexe 1.

b) Influence de la nature du tensioactif

Outre le caractère peu polaire du milieu micellaire, les variations de $pK_{a,app}$ observées peuvent être corroborées au caractère peu dissociant de ces microenvironnements (constantes diélectriques plus faibles que l'eau). Pour quantifier cet effet, la notion de constante d'acidité micellaire, notée $K_{a,m}$, a été introduite [38-41]. $K_{a,m}$ est la limite de $K_{a,app}$ quand V_{aq} tend vers 0 (milieu exclusivement constitué de micelles). Ainsi, d'après l'Équation 2-22, $pK_{a,m}$ s'exprime suivant :

$$pK_{a,m} = pK_{a,aq} + \log\left(\frac{K_{pH}}{K_{p-}}\right) \quad 2-34$$

Les valeurs de $pK_{a,m}$ pour les systèmes étudiés sont présentées dans le Tableau 2-11. Pour chaque système étudié, $pK_{a,m} > pK_{a,aq}$. En effet, l'environnement micellaire est moins

dissociant. Le Tableau 2-11 présente également les énergies libres calculées pour chaque système suivant l'Équation 2-35.

$$\Delta\Delta G = 2,303RT\Delta pK_{a,max} = 2,303RT(pK_{a,m} - pK_{a,aq}) \quad 2-35$$

Ces valeurs représentent la barrière énergétique qui s'oppose à la déprotonation des acides carboxyliques dans les micelles.

Comme décrit en Tableau 2-6, à la fois les formes acides et basiques du dérivé octylamide-tartrique sont davantage solubilisées dans les micelles de B58 que dans les micelles de TX100. Cette observation démontre que les interactions hydrophobes entre les chaînes aliphatiques du dérivé octylamide-tartrique et les chaînes aromatiques ramifiées du TX100 sont plus faibles que celles rencontrées entre les deux chaînes aliphatiques linéaires du B58 et du dérivé octylamide-tartrique. De plus, le cœur hydrophobe des micelles de TX100 est structuré par l'existence d'interactions (de type π stacking) entre les cycles aromatiques. L'incorporation d'un soluté dans un tel environnement perturbe cette organisation quelque soit le pH. On note cependant que les valeurs de $pK_{a,m}$ du couple C_8TH/C_8T^- sont pratiquement identiques pour les deux tensioactifs. La structure du cœur hydrophobe de la micelle a donc peu d'influence sur la déprotonation de l'acide. De plus, comme les parties hydrophiles des tensioactifs B58 et TX100 sont de même nature (chaînes polyéthylène glycol), on peut en conclure que la tête polaire du dérivé octylamide-tartrique est probablement située dans la couronne hydrophile des micelles.

	$pK_{a,aq}$	$pK_{a,m}$	$\Delta pK_{a,max}$	$\Delta\Delta G$ (kJ.mol ⁻¹)
Dérivé octylamide-tartrique-B58	3,32	4,48	1,16	6,6
Acide octanoïque-B58	4,71	6,79	2,08	11,9
Dérivé octylamide-tartrique-TX100	3,32	4,64	1,32	7,5

Tableau 2-11 : Constantes d'acidité dans l'eau ($pK_{a,aq}$) et dans les micelles ($pK_{a,m}$), $\Delta pK_{a,max}$ et variation d'énergie libre $\Delta\Delta G$ (kJ.mol⁻¹).

c) Influence de la structure de la tête polaire du soluté

Comme indiqué en Tableau 2-6, $K_{PH}(C_8CH) > K_{PH}(C_8TH)$. L'acide octanoïque est donc davantage solubilisé dans les micelles non ioniques de B58 que l'acide octylamide-tartrique. Cette tendance peut s'expliquer en considérant le caractère plus hydrophobe et moins polaire de l'acide octanoïque. Ces propriétés sont illustrées par les valeurs de balances hydrophiles-hydrophobes (notées HLB) de ces deux acides carboxyliques, calculées à partir de la formule de Griffin [122] décrite en Équation 2-36 : $HLB(C_8CH) = 6,2$ et $HLB(C_8TH) = 11,3$.

$$HLB = \frac{20 \times M_{Hydrophile}}{M_{tot}} \quad 2-36$$

où $M_{Hydrophile}$ est la masse molaire de la partie hydrophile de la molécule et M_{tot} , sa masse molaire totale.

On note également que $\Delta\Delta G(C_8CH) > \Delta\Delta G(C_8TH)$ (Tableau 2-11). On peut donc supposer que l'acide octanoïque est préférentiellement solubilisé dans le cœur apolaire hydrophobe des micelles de B58, qui constitue un environnement peu dissociant. La faible valeur de $K_P-(C_8C^-)$ corrobore cette hypothèse. En effet, la forme anionique présente très peu d'affinité pour un environnement hydrophobe, peu dissociant et peu polaire. La plus faible valeur de $\Delta\Delta G(C_8TH)$ indique, au contraire, que le dérivé octylamide-tartrique est solubilisé dans un environnement plus dissociant. Une solubilisation du dérivé octylamide-tartrique à l'interface entre le cœur hydrophobe de la micelle et la couronne hydrophile peut être proposée ; ce qui justifierait la relative solubilisation de la forme basique en pseudophase micellaire.

d) Site de solubilisation

Nous avons eu recours à la spectroscopie RMN pour obtenir des informations complémentaires sur le site de solubilisation du dérivé octylamide-tartrique dans les micelles. La Figure 2-31 présente les spectres RMN des protons $CH_2 \alpha$ (Figure 2-1) de l'acide octylamide-tartrique enregistré à 25°C en présence de micelles non ioniques de B58 et dans l'eau.

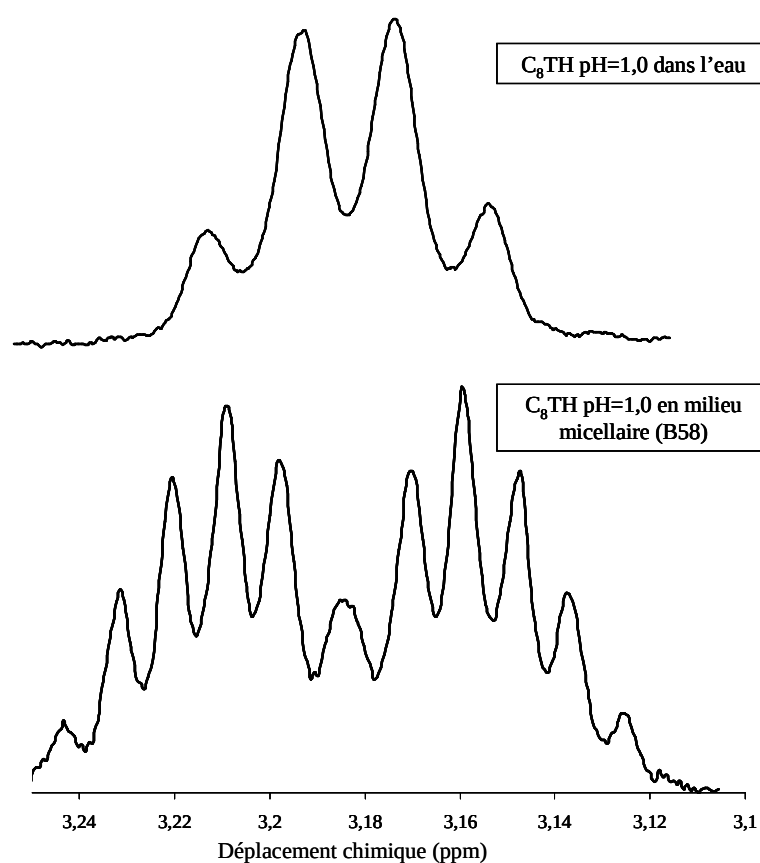


Figure 2-31 : Spectres RMN ^1H des $\text{CH}_2 \alpha$ du dérivé octylamide-tartrique dans l'eau et en présence de micelles de B58.

Spectres enregistrés à 600 MHz, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 1,0$, $[\text{C}_8\text{TH}] = 0,0028 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{B58}] = 0,020 \text{ mol.L}^{-1}$.

Nous avons analysé ce signal RMN grâce au programme ECHGN, comme décrit précédemment. Le Tableau 2-12 présente les paramètres de raies obtenus en conditions micellaires et les compare aux paramètres obtenus en conditions aqueuses.

Paramètre de raies	C_8T aqueux	$\text{C}_8\text{T} + \text{B58}$
J_{AB}	–	13,34
J_{X}	6,83	7,71
$\Delta\nu$	~ 0	34,17

Tableau 2-12 : Paramètres de raies pour le signal $\text{CH}_2 \alpha$ du dérivé octylamide-tartrique. Toutes les valeurs sont exprimées en Hz et correspondent à des conditions d'échange lent sur le proton amidique.

D'après les valeurs de constantes de partage présentées précédemment (Tableau 2-6), l'acide octylamide-tartrique est majoritairement solubilisé dans les micelles de B58. Dans les

conditions d'enregistrement du spectre RMN, nous avons calculé $x_m = 0,80$. Le signal RMN observé est donc essentiellement celui de la forme C₈TH solubilisé dans les micelles de B58. D'après le Tableau 2-12, on constate une augmentation de $\Delta\nu$ lorsque C₈TH est solubilisé en milieu micellaire ; ce qui correspond à une augmentation de l'inéquivalence des deux protons CH₂ α du dérivé octylamide-tartrique. Cette variation d'inéquivalence entre les solutions avec et sans B58 peut constituer un indicateur très intéressant d'une association possible entre l'acide octylamide-tartrique et le B58. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette variation d'inéquivalence synonyme de modification de la conformation des tartramides en pseudophase micellaire :

- l'existence d'interactions intermoléculaires entre les molécules de C₈TH et les molécules de B58. On peut imaginer dans ce cas, l'existence de liaison hydrogène impliquant les motifs polyéthylène glycol ; ce qui confirmerait la solubilisation des dérivés octylamide-tartriques à l'interface entre la couronne hydrophile et le cœur hydrophobe des micelles de B58.
- un changement de solvation de C₈TH solubilisé dans la micelle.
- l'association des molécules de C₈TH en dimères ou oligomères une fois solubilisés dans les micelles de B58.

2. 4. 5 Conclusion

Cette étude nous a permis de mettre en évidence une modification des propriétés acido-basiques de la fonction acide carboxylique des tartramides en présence de micelles non ioniques. Un modèle d'interprétation de ces variations a été développé ; il a permis de modéliser de manière très satisfaisante les résultats expérimentaux et de calculer les constantes de partage des formes acides et basiques des dérivés alkylamide-tartriques entre l'eau et les micelles. Nous avons confronté ces valeurs de constantes de partage aux mesures réalisées à partir de la détermination de coefficients d'auto-diffusion par RMN ; l'accord est très bon. L'influence de différents paramètres sur l'incorporation de solutés en micelles non ioniques a été discutée : influence de la longueur de chaîne aliphatique du tartramide, influence de la nature du tensioactif non ionique, influence de la structure de la tête polaire du soluté. Ces résultats nous ont permis de mettre en évidence l'existence de barrières énergétiques à la déprotonation des acides carboxyliques en pseudophase micellaire et de discuter des probables sites de solubilisation des tartramides. Enfin, une étude RMN nous a

permis de mettre en évidence une variation d'inéquivalence des deux protons CH_2 α des tartramides (Figure 2-1) qui pourraient être mise à profit pour développer une nouvelle méthode d'étude de partage.

2. 5 Conclusion générale du chapitre

Ce chapitre nous a permis d'illustrer l'influence des systèmes micellaires sur la thermodynamique des réactions acido-basiques (évolution des pK_a en présence de micelles). Deux effets caractéristiques du milieu micellaire ont été mis en évidence : des **effets de solvant** [91, 92] (solubilisation différente des formes acide et basique d'un couple acide/base dans les micelles) et des **effets stériques** [91, 92] (mise en évidence d'une modification de la conformation d'une molécule solubilisée dans les micelles par RMN).

Les perspectives de ce travail sont :

- l'étude de la formation de dimères ou d'oligomères de dérivés octylamide-tartriques en solution aqueuse et dans les micelles,
- l'étude de la modification des propriétés acido-basiques de la fonction amide en milieu micellaire ; ce qui donnera lieu à une étude de transfert protonique en présence de micelles non ioniques,
- l'exploitation de l'augmentation d'inéquivalence des deux protons CH_2 α des tartramides (Figure 2-1) afin de développer une méthode originale d'étude de partage par RMN.

Dans le Chapitre 3, nous allons poursuivre ces études thermodynamiques en milieux moléculaires organisés en nous intéressant aux réactions de complexation.

Chapitre 3

Équilibres de complexation en milieu micellaire

Chapitre 3

Équilibres de complexation en milieu micellaire

3. 1 Introduction

Nous avons démontré précédemment que la présence de micelles modifie de manière très sensible les propriétés cinétiques et thermodynamiques des systèmes. Pour ce faire, nous nous sommes intéressés, dans le cadre du Chapitre 1 et du Chapitre 2 à caractériser les réactions d'échange de protons, dans l'eau et en milieu micellaire. Les travaux menés dans ce Chapitre 3 seront consacrés aux équilibres de complexation de cations métalliques en présence de micelles non ioniques. Plus précisément, nous avons étudié les équilibres de complexation du cation cuivre(II) par les tartramides en présence de micelles de Brij 58 (B58). Le cation Cu^{2+} a été choisi comme cation modèle de la famille des métaux de transition qui sont impliqués dans la catalyse de nombreuses réactions organiques et enzymatiques. Le choix des ligands tartramides a été motivé par la connaissance de leurs propriétés complexantes en milieu aqueux vis-à-vis des lanthanides trivalents et de leurs propriétés acido-basiques en présence de micelles non ioniques de B58.

Le but de cette étude est de mesurer des constantes thermodynamiques de complexation en milieu micellaire et d'identifier les facteurs affectant la formation des complexes et leur solubilisation dans les micelles.

Dans un premier temps, nous présenterons quelques généralités concernant la complexation en milieu micellaire et les propriétés complexantes des tartramides dans l'eau

vis-à-vis du praséodyme(III) : Pr(III). Nous étudierons, dans un deuxième temps, la complexation du Cu(II) par le dérivé propylamide-tartrique dans l'eau. Enfin, nous illustrerons l'influence de la présence de micelles de B58 sur les équilibres de complexation du Cu(II) par les dérivés propylamide et octylamide-tartriques.

3. 2 Généralités

3. 2. 1 Intérêt des études de complexation en milieu micellaire

En présence de micelles, on peut distinguer deux catégories de complexes de cations métalliques [11] :

- les complexes formés par des ligands tensioactifs susceptibles de s'auto-organiser dans le milieu en micelles. Les micelles ainsi formées portent le nom de « métallomicelles ».
- les complexes formés par des ligands hydrophobes solubilisés dans des micelles de tensioactifs ne présentant aucune propriété complexante. On parle alors de « micelles métallées ».

Dans le cadre de cette étude, nous nous placerons dans le deuxième cas : les ligands alkylamide-tartriques seront utilisés dans des concentrations inférieures à leur CMC (égale à $5,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ pour C_8T^-) et solubilisés dans des micelles non ioniques de B58, dont nous avons vérifié l'absence de propriétés complexantes vis-à-vis du Cu(II).

Un premier intérêt de ces études de complexation en milieu micellaire se situe dans le domaine de l'extraction de cations. En effet, l'extraction micellaire est développée depuis quelques dizaines d'années comme une alternative verte à l'extraction liquide-liquide dans la mesure où elle ne nécessite pas l'emploi de solvants organiques, souvent coûteux, inflammables et toxiques [31]. Une description détaillée des procédés d'extraction micellaire sera proposée au Chapitre 4. Afin d'identifier les espèces extraites dans les micelles, il convient de connaître la distribution des complexes en solution et leur partage entre la phase aqueuse et la pseudophase micellaire. Or, peu d'études dans la littérature présentent des mesures de constantes de formation de complexes en présence de micelles [50] ou de constantes de partage [51]. Cependant, comme nous l'avons montré précédemment pour

l'échange de protons (Chapitre 2), les équilibres thermodynamiques sont profondément modifiés en présence d'une pseudophase micellaire. La détermination des constantes thermodynamiques de complexation ainsi que l'étude des structures des complexes solubilisés dans les micelles, pour lesquelles des incertitudes persistent [26, 123-125], sont donc essentielles dans le but d'optimiser les procédés d'extraction micellaire de cations et de favoriser leur compréhension.

La démarche d'étude des phénomènes de complexation en présence de micelles mise au point dans cet objectif d'extraction micellaire, peut être adaptée à d'autres domaines. Ainsi, depuis les travaux précurseurs de Grignard et de Sabatier (prix Nobel de chimie en 1912), l'utilisation des métaux, et plus particulièrement des métaux de transition, comme catalyseurs de réactions organiques a connu un essor considérable illustré par l'attribution du prix Nobel de chimie à Chauvin, Grubbs et Schrock pour leurs travaux sur la métathèse des oléfines métallocatalysée en 2005. L'utilisation de « métallomicelles » ou de « micelles métallées » comme catalyseurs de réactions organiques est un champ d'étude en pleine expansion [11, 126]. Une grande variété de réactions organiques a été étudiée. On peut citer, par exemple, l'oxydation du phénol par le peroxyde d'hydrogène catalysée par des complexes dinucléaires de Cu(II) en présence de micelles de Brij 35 [127] ou les réactions d'hydrolyse de phosphoesters, très stables à pH physiologique [8, 11, 128]. Plusieurs facteurs peuvent expliquer les origines de cette catalyse micellaire en présence d'ions métalliques, comme par exemple :

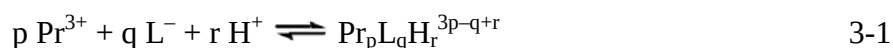
- une concentration des réactifs à la surface de la micelle (par interactions électrostatiques ou par effet de solvant),
- la mise en contact plus aisée de réactifs hydrophiles et hydrophobes,
- des modifications stéréochimiques des intermédiaires réactionnels en phase confinée (effet stérique).

Un troisième intérêt de ces études s'inscrit dans la compréhension des phénomènes du vivant. En effet, les micelles constituent des modèles d'enzymes intéressants [14] car les centres actifs des enzymes se trouvent dans une cavité hydrophobe structurée et séparée de la phase aqueuse. Or, bon nombre de processus enzymatiques mettent en jeu des métaux de transition [129, 130]. C'est pourquoi, les phénomènes de complexation en milieu micellaire peuvent participer à la compréhension des réactions enzymatiques à l'échelle biologique.

Nous avons donc choisi de nous intéresser au cation Cu(II), qui intervient dans de nombreuses réactions organiques métallocatalysées [8, 11, 126, 127] et de nombreux processus biologiques [129-132]. Le choix des ligands alkylamide-tartriques a été motivé par de précédentes études de complexation en phase aqueuse vis-à-vis de lanthanides trivalents [96, 97].

3. 2. 2 Propriétés complexantes des tartramides

L'étude de la complexation du cation Pr(III) par le dérivé propylamide-tartrique dans l'eau a été réalisée dans une étude précédente menée au laboratoire par potentiométrie, résonance magnétique nucléaire, spectroscopie UV-visible et dichroïsme circulaire [96]. Les espèces formées dans le milieu ainsi que les constantes thermodynamiques associées aux réactions de formation sont décrites en Équations 3-1 et 3-2.



$$\beta_{pqr} = \frac{[\text{Pr}_p \text{L}_q \text{H}_r^{3p-q+r}]}{[\text{Pr}^{3+}]^p [\text{L}^{-}]^q [\text{H}^{+}]^r} \quad 3-2$$

où L^{-} représente le ligand déprotoné (l'ion propylamide-tartrate, C_3T^{-} , dans ce cas). Une valeur positive de r correspond à la protonation du complexe. Une valeur négative de r correspond soit à la déprotonation d'une molécule d'eau dans la sphère de coordination du cation, soit à la déprotonation d'un groupement du ligand qui n'est pas déprotonable spontanément dans l'eau en absence de cation métallique (groupement alcool —OH ou groupement amide —NH , dans le cas des dérivés alkylamide-tartriques). Le Tableau 3-1 présente le système de complexes formés dans l'eau déterminé à partir de ces études et les constantes thermodynamiques associées :

Complexe	PrL^{2+}	PrLH_{-1}^{+}	PrLH_{-2}^0	$\text{Pr}_2\text{L}_2\text{H}_{-5}^{-}$
$\log\beta_{pqr}$	$2,72\pm0,02$	$-3,69\pm0,02$	$-10,75\pm0,01$	$-29,98\pm0,03$

Tableau 3-1 : Constantes de formation des complexes Pr(III)–dérivé propylamide-tartrique dans l'eau.
T = 25,0°C ; I = 0,10 mol.L⁻¹.

Si on considère la structure du dérivé propylamide-tartrique présentée en Figure 2-1, les conclusions concernant les sphères de coordination de ces différents complexes sont les suivantes [96]:

- dans l'espèce PrL^{2+} , interviennent le carboxylate et l'hydroxyle du C^2 non déprotoné,
- dans l'espèce PrLH_{-1}^{+} , interviennent le carboxylate et l'hydroxyle du C^2 déprotoné,
- dans l'espèce PrLH_{-2}^0 , interviennent le carboxylate et les hydroxyles des C^2 et C^3 déprotonés,
- la détermination de la structure du complexe $\text{Pr}_2\text{L}_2\text{H}_{-5}^{-}$ s'est avérée plus délicate. Des études de spectroscopie RMN ont permis de suspecter la formation en milieu basique d'un polymère de coordination de taille importante dérivé de $\text{Pr}_2\text{L}_2\text{H}_{-5}^{-}$. Ce complexe, noté $(\text{Pr}_2\text{L}_2\text{H}_{-5}^{-})_n$ pourrait correspondre à une structure où des entités PrLH_{-2}^0 seraient reliées entre elles par des ponts hydroxo [52].

Cette étude a permis de mettre en évidence les propriétés complexantes des dérivés alkylamide-tartriques par l'intermédiaire de la tête polaire, dérivée de l'acide tartrique (Figure 2-1). Ce sont principalement les fonctions carboxylate et hydroxyle qui participent à la complexation. Aucune participation de l'azote amidique n'a été observée dans le cas de la complexation du Pr(III), ce qui est en accord avec la théorie de Pearson puisque le Pr(III) est un métal dur qui s'associe préférentiellement avec les atomes donneurs durs tels que l'oxygène [133]. Forts de ces études sur le Pr(III), nous avons étudié, dans un premier temps, la complexation du Cu(II) par le dérivé propylamide-tartrique dans l'eau.

3.3 Complexation du Cu(II) dans l'eau par le ligand propylamide-tartrique

3.3.1 Étude pH-métrique

Les propriétés complexantes du dérivé propylamide-tartrique vis-à-vis du Cu(II) ont été étudiées, dans un premier temps, par dosages pH-métriques. Plus précisément, nous avons réalisé les dosages par de la soude ($0,100 \text{ mol.L}^{-1}$) de solutions contenant le ligand seul et de solutions contenant le ligand en présence de concentrations croissantes en Cu(II) (rapports $[\text{Cu(II)}]/[\text{Ligand}]$ variant de 1/1,2 à 1/10). Pour chaque dosage, la température est fixée à

25,0°C et la force ionique est ajustée à 0,10 mol.L⁻¹ par ajout de KCl comme sel de fond. Les courbes de dosage sont présentées en Figure 3-1.

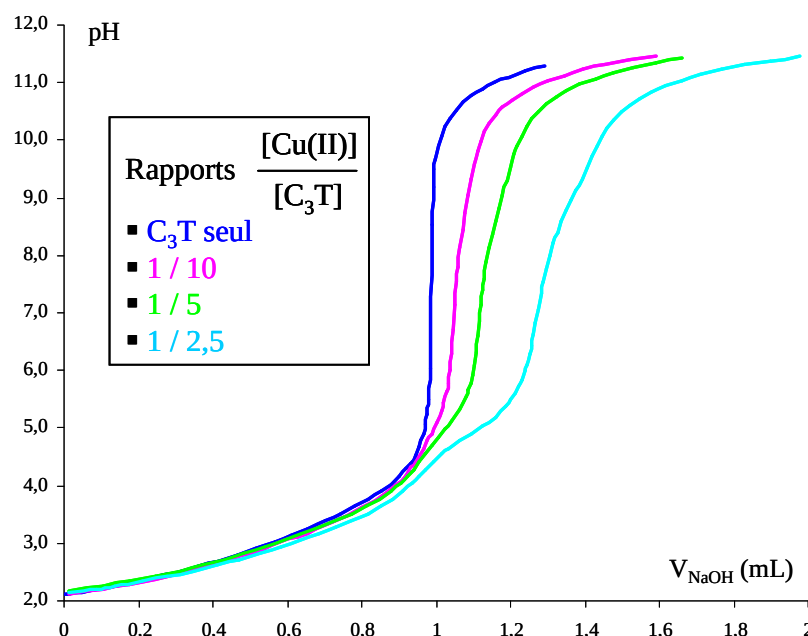
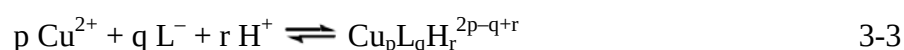


**Figure 3-1 : Courbes de dosage de l'acide propylamide-tartrique (noté C₃T) seul (7,1×10⁻³ mol.L⁻¹) et en présence de Cu(II).
Rapports [Cu(II)]/[C₃T] variant de 1/10 à 1/2,5 ; T = 25,0°C ; I = 0,10 mol.L⁻¹ (KCl).**

On observe une modification des courbes de dosage en présence de Cu(II) : la consommation en ions OH⁻ est plus importante quand le dérivé propylamide-tartrique est dosé en présence de cation que lorsqu'il est dosé seul. De plus, aucun précipité n'est observé durant le dosage. Ces observations expérimentales indiquent que Cu(II) est complexé par le dérivé propylamide-tartrique et que des déprotonations anticipées et supplémentaires du ligand ou de molécules d'eau dans la sphère de coordination du cation ont lieu. Ces courbes de dosage ont été analysées grâce au programme PSEQUAD [99]. Les espèces formées dans le milieu ainsi que les constantes des équilibres de formation des complexes sont présentées en Équations 3-3 et 3-4.



$$\beta_{pqr} = \frac{[\text{Cu}_p \text{L}_q \text{H}_r^{2p-q+r}]}{[\text{Cu}^{2+}]^p [\text{L}^{-}]^q [\text{H}^{+}]^r} \quad 3-4$$

Le traitement des courbes de dosage par le programme PSEQUAD [99] nous a permis de mettre en évidence le système de complexes présenté en Tableau 3-2.

Complexe	$\text{Cu}_2\text{L}_2^{2+}$	$\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-2}^0$	$\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-3}^-$	$\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-4}^{2-}$	$\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-5}^{3-}$
$\log\beta_{\text{pqr}}$	$8,59 \pm 0,06$	$-1,58 \pm 0,05$	$-7,84 \pm 0,06$	$-16,5 \pm 0,1$	$-27,3 \pm 0,1$

**Tableau 3-2 : Constantes de formation des complexes Cu(II)–dérivé propylamide-tartrique obtenues grâce au programme PSEQUAD [99] (traitement des données pH-métriques).
T = 25,0°C ; I = 0,10 mol.L⁻¹ (KCl). Nombre de points : 301.**

À partir de ces valeurs de constantes de formation, on peut tracer la répartition des différents complexes en fonction du pH. Un exemple de diagramme de distribution est présenté en Figure 3-2.

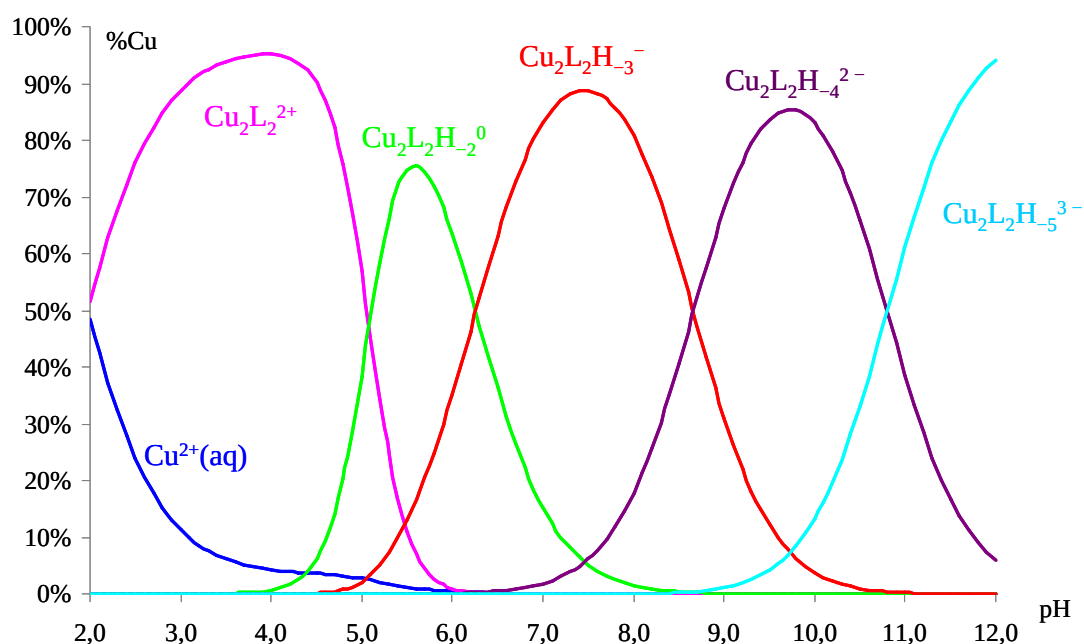


Figure 3-2 : Diagramme de distribution des complexes Cu(II)–ligand propylamide-tartrique en fonction du pH.

$[\text{Cu(II)}] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{C}_3\text{T}] = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, T = 25°C et I = 0,10 mol.L⁻¹ (KCl).

Cette étude met en évidence l'existence de dimères de Cu(II). La formation de complexes dimériques de Cu(II) est décrite dans la littérature pour différents systèmes tels que Cu(II)–acide tartrique [134], Cu(II)–acide gluconique [135] ou Cu(II)–di-*N,N'*-méthylpyridino tartramide, un dérivé bis-amidique de l'acide tartrique [136].

Afin de confirmer la formation de dimères dans le cadre du système Cu(II)–acide propylamide-tartrique, nous avons réalisé une étude par spectrométrie de masse.

3.3.2 Confirmation de la formation de dimères par spectrométrie de masse

Nous avons analysé par spectrométrie de masse des solutions contenant le ligand propylamide-tartrique ($5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) et Cu(II) ($2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) à différents pH. Nous avons choisi comme mode d'ionisation l'électrospray, qui permet une ionisation douce des solutions, adaptée à l'étude des complexes. La Figure 3-3 présente les résultats obtenus.

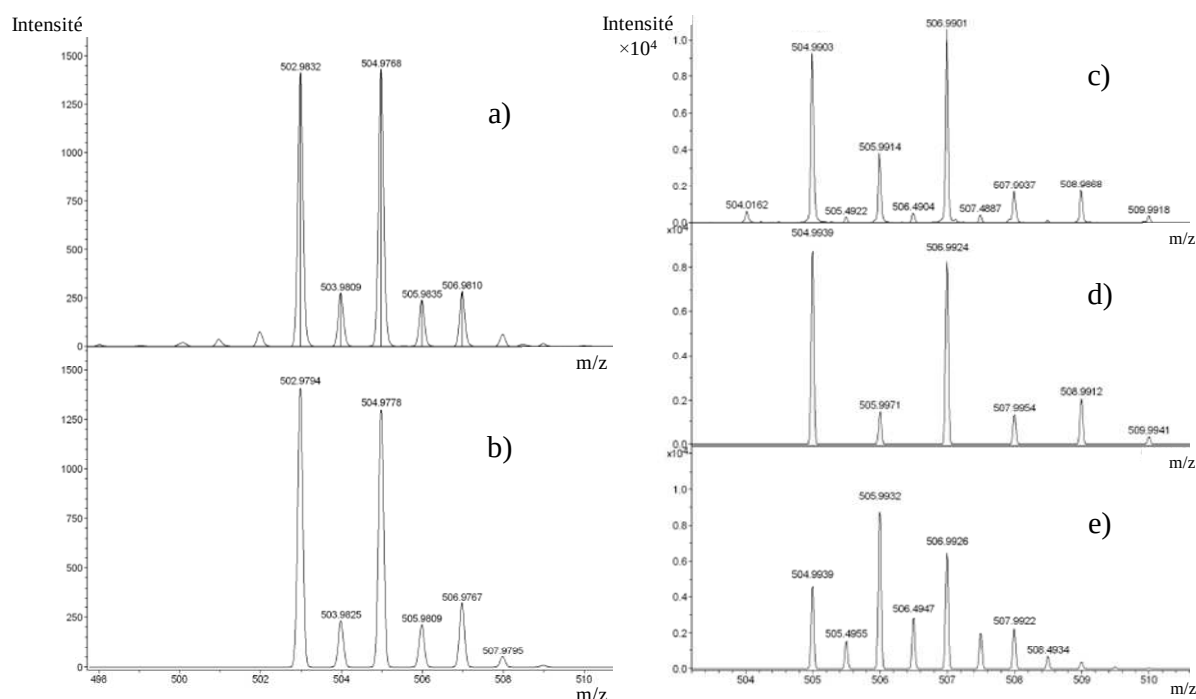


Figure 3-3 : Spectres de masse obtenus pour le système Cu(II)–dérivé propylamide-tartrique à pH = 4,7. $[\text{Cu(II)}] = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{C}_3\text{T}^-] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$: (a) spectre de $[\text{Cu}_2\text{L}_2, -3\text{H}]^-$ ($m/z = 502,9832$), (b) simulation du spectre de cette espèce, (c) spectre de $[\text{Cu}_2\text{L}_2, -1\text{H}]^+$ et $[\text{Cu}_4\text{L}_4, -2\text{H}]^{2+}$ ($m/z = 504,9903$), (d) simulation du spectre de $[\text{Cu}_2\text{L}_2, -1\text{H}]^+$, (e) simulation du spectre de $[\text{Cu}_4\text{L}_4, -2\text{H}]^{2+}$.

Les espèces $[\text{Cu}_2\text{L}_2, -3\text{H}]^-$ et $[\text{Cu}_2\text{L}_2, -1\text{H}]^+$ sont clairement identifiées en modes négatif et positif, respectivement. Ces deux espèces correspondent au complexe dimérique $\text{Cu}_2\text{L}_2^{2+}$ auquel ont été arrachés respectivement 3 et 1 proton H^+ au cours du processus d'ionisation. La simulation de la distribution isotopique associée à $[\text{Cu}_2\text{L}_2, -3\text{H}]^-$ est présentée en Figure 3-3 b). On observe un accord excellent au niveau de l'intensité des raies

et du rapport m/z entre le spectre expérimental et le spectre théorique. La Figure 3-3 c) présente le spectre expérimental correspondant à un mélange de $[\text{Cu}_2\text{L}_2, -1\text{H}]^+$ et $[\text{Cu}_4\text{L}_4, -2\text{H}]^{2+}$. Les simulations des distributions isotopiques de ces deux espèces sont présentées en Figure 3-3 d) et Figure 3-3 e). La concentration en tétramère est faible mais elle croît légèrement en milieu basique. Cette observation démontre la faculté du ligand propylamide-tartrique à former des complexes oligomériques de Cu(II), comme précédemment mentionné pour le Pr(III). Cependant, dans le cadre de nos études, nous nous sommes attachés à travailler en conditions diluées afin de minimiser la formation de tels oligomères. Par conséquent, seuls les complexes dimériques sont détectés en pH-métrie comme présenté dans le Tableau 3-2. Il en sera de même dans la suite de cette étude consacrée aux analyses spectroscopiques.

En conclusion, cette étude de spectrométrie de masse nous permet de confirmer la formation de complexes dimériques de Cu(II) avec le ligand propylamide-tartrique. Afin de confirmer les valeurs de constantes de formation obtenues par modélisation des courbes de dosage pH-métriques à l'aide du programme PSEQUAD [99] et d'obtenir des informations sur la structure des complexes de Cu(II), nous avons mené des études de spectroscopie UV-visible et de dichroïsme circulaire.

3. 3. 3 Étude spectroscopique

a) Validation du système de complexes établi par pH-métrie

i) Étude par spectroscopie UV-visible

Nous avons enregistré, simultanément à l'acquisition des courbes de dosage, les spectres UV-visible des solutions contenant le ligand propylamide-tartrique et du Cu(II). Cet enregistrement simultané a été rendu possible par l'utilisation d'une sonde directement immergée dans la solution dosée. Une description détaillée de cette procédure est réalisée dans la partie expérimentale (Chapitre 5 page 220). La Figure 3-4 présente l'évolution des spectres UV-visible observée en fonction du pH.

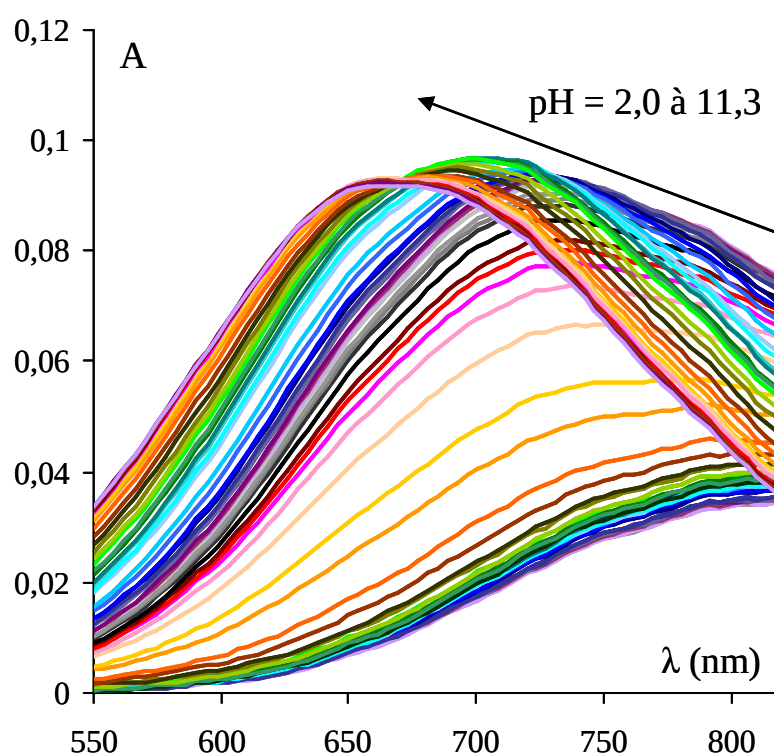


Figure 3-4 : Spectres UV-visible du système Cu(II) –dérivé propylamide-tartrique en solution aqueuse.
 $[\text{Cu(II)}] = 2,4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{C}_3\text{T}^-] = 2,9 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 25,0^\circ\text{C}$, $I = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}(\text{KCl})$.

Entre 500 et 850 nm, on observe uniquement les bandes d'absorption du Cu(II). En effet, les tartramides ne présentent aucune absorption dans cette gamme de longueur d'onde. On constate un décalage des maxima d'absorption vers les bleus (faibles longueurs d'onde) et une modification de l'intensité des spectres quand le pH augmente. Ces observations sont caractéristiques d'une modification de la sphère de coordination du Cu(II) suite au remplacement des molécules d'eau par des atomes donneurs plus forts quand le pH augmente. Afin d'analyser ces séries de spectres UV-visible, nous avons eu recours au programme pHab2006 [137, 138] qui permet de calculer β_{pqr} (Équation 3-4) pour chaque complexe et d'effectuer la séparation des spectres, $\epsilon_\lambda = f(\lambda)$, pour chaque espèce (avec λ la longueur d'onde et ϵ_λ le coefficient d'absorption molaire). Par ce traitement, nous obtenons un système de complexes dimériques identique à celui issu des études pH-métriques. Les valeurs des constantes de formation β_{pqr} associées à chaque complexe sont présentées en Tableau 3-3.

Complexe	$\text{Cu}_2\text{L}_2^{2+}$	$\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_2^0$	$\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_3^-$	$\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_4^{2-}$	$\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_5^{3-}$
Traitement des données UV-visible (programme pHab2006 [137, 138])					
$\log\beta_{\text{pqr}}$	$8,49 \pm 0,03$	$-2,33 \pm 0,07$	$-7,4 \pm 0,4$	$-14,8 \pm 0,2$	$-24,1 \pm 0,1$
Traitement des données pH-métriques (programme PSEQUAD [99])					
$\log\beta_{\text{pqr}}$	$8,59 \pm 0,06$	$-1,58 \pm 0,05$	$-7,84 \pm 0,06$	$-16,5 \pm 0,1$	$-27,3 \pm 0,1$

Tableau 3-3 : Constantes de formation des complexes Cu(II)–dérivé propylamide-tartrique obtenues grâce au programme pHab2006 [137, 138] (traitement des données UV-visible). T = 25,0°C ; I = 0,10 mol.L⁻¹ (KCl). Nombre de spectres : 346. Rappel des valeurs obtenues par traitement des données pH-métriques (Tableau 3-2).

Les valeurs de β_{pqr} obtenues par les deux méthodes sont en bon accord. Pour expliquer les différences observées entre le traitement PSEQUAD [99] et le traitement pHab2006 [137, 138], nous nous sommes penchés sur les définitions des constantes de formation propres à chaque programme. Nous avons noté que les deux définitions diffèrent d'un facteur lié à l'activité des ions H^+ en solution ; ce qui pourrait expliquer, en partie les différences observées. De plus, l'existence de complexes oligomériques en faibles concentrations aux pH élevés peut interférer dans l'ajustement des différents paramètres. Quoiqu'il en soit, le système est bien décrit par les complexes dimériques présentés en Tableau 3-3. Les spectres séparés de chaque complexe sont présentés en Figure 3-5.

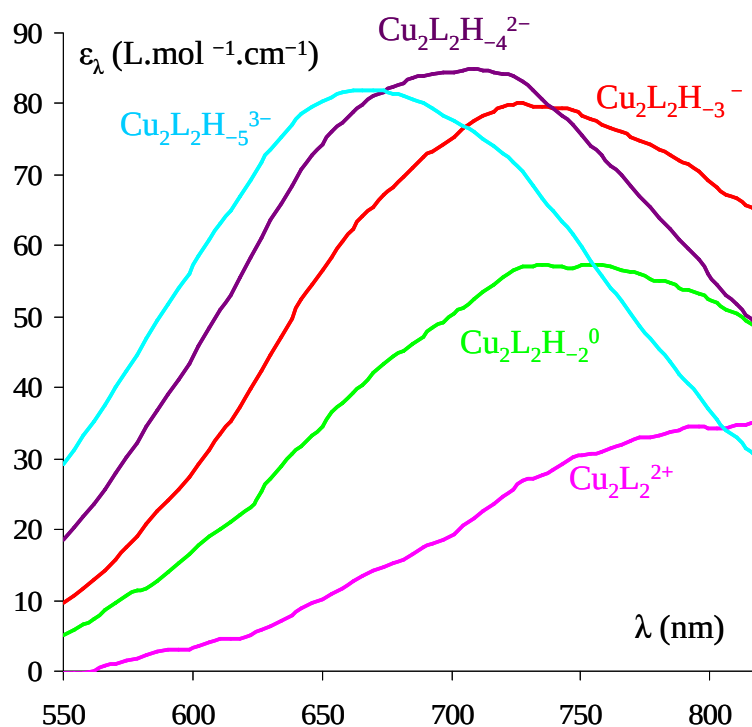


Figure 3-5 : Spectres UV-visible séparés des complexes Cu(II)-dérivé propylamide-tartrique en solution aqueuse.

Traitement des données expérimentales par le programme pHab2006 [137, 138].

$T = 25,0^{\circ}\text{C}$, $I = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}(\text{KCl})$.

ii] Étude par spectroscopie de dichroïsme circulaire

Les tartramides sont des ligands qui se prêtent aisément aux études de dichroïsme circulaire de par la présence dans leur structure de deux atomes de carbone asymétriques (Figure 2-1). Nous avons réalisé l'enregistrement de spectres de dichroïsme circulaire de solutions contenant le dérivé propylamide-tartrique ($2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) et Cu(II) ($1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) à différents pH variant de pH = 2,0 à 11,3. Les résultats sont présentés en Figure 3-6.

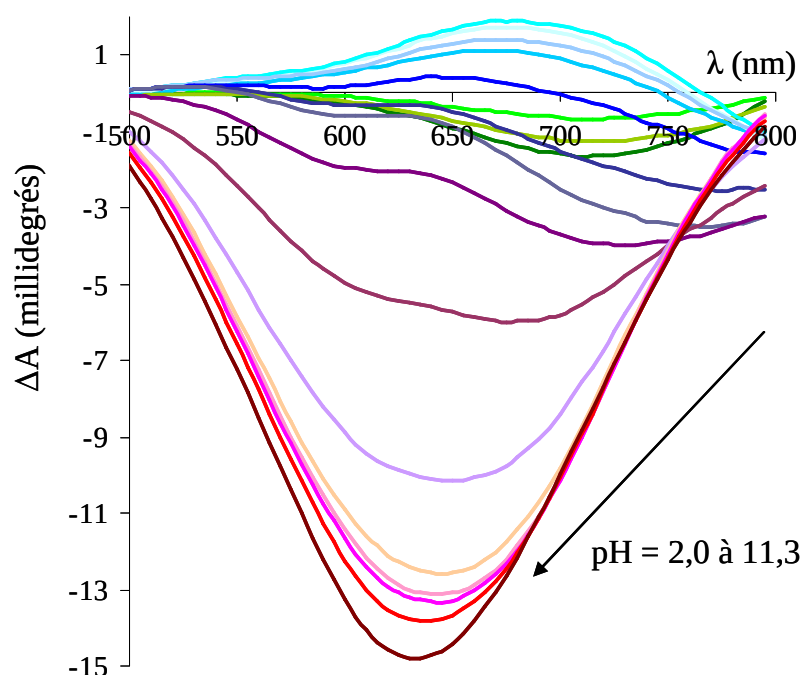


Figure 3-6 : Spectres de dichroïsme circulaire du système Cu(II)–dérivé propylamide-tartrique en solution aqueuse.

$[\text{Cu(II)}] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{C}_3\text{T}^-] = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 25,0^\circ\text{C}$, $I = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}(\text{KCl})$.

Comme précédemment pour les spectres UV-visible, entre 500 et 800 nm, nous observons le signal dichroïque du Cu(II). L'existence d'un tel signal est caractéristique de la présence de centres asymétriques dans la sphère de coordination du Cu(II). Ce signal ainsi que les modifications notables des spectres de dichroïsme circulaire observées lorsque le pH augmente confirment la complexation du Cu(II) par le ligand propylamide-tartrique, seule molécule présentant des centres chiraux dans le milieu.

À partir des constantes de formation des complexes β_{pqr} , il est possible de calculer la concentration de chaque espèce dans le milieu à un pH donné. La distribution des complexes dans les conditions d'enregistrement des spectres de dichroïsme circulaire a été présentée précédemment en Figure 3-2. Chaque spectre est donc une combinaison linéaire des spectres individuels des cinq complexes (le Cu(II) seul dans l'eau ne présente pas de signal dichroïque). Comme indiqué en Équation 3-5, connaissant les concentrations des cinq espèces en solution et en utilisant la loi de Beer-Lambert, les valeurs de $\Delta\epsilon_\lambda$ (dichroïsme circulaire molaire) de chaque complexe peuvent être calculées à chaque longueur d'onde en considérant

cinq spectres enregistrés à cinq pH différents (résolution d'un système de cinq équations à cinq inconnues).

$$\Delta A_{\lambda}^i = \sum_{j=1}^5 \Delta \varepsilon_{\lambda,j} l c_j^i \quad 3-5$$

où j désigne un des cinq complexes de Cu(II), i est une des 5 valeurs de pH (i = 1 à 5), ΔA est le dichroïsme circulaire (différence entre l'absorbance d'une lumière polarisée circulairement gauche et d'une lumière polarisée circulairement droite), l est la longueur du chemin optique et c_j est la concentration du complexe j. Les résultats de ce traitement sont présentés en Figure 3-7.

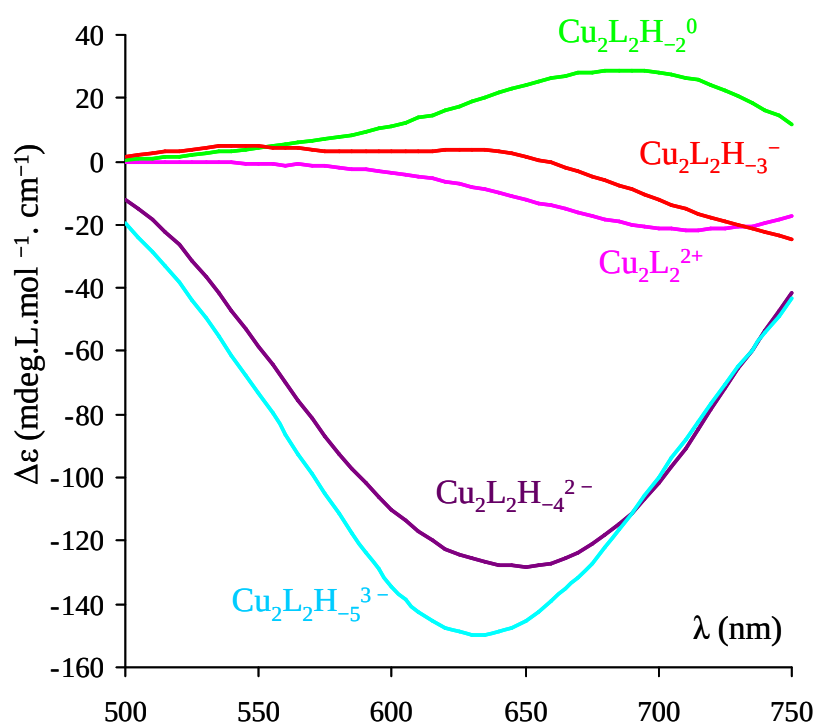


Figure 3-7 : Spectres de dichroïsme circulaire séparés des complexes Cu(II)-dérivé propylamide-tartrique en solution aqueuse.

[Cu(II)] = $1,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹, [C₃T⁻] = $2,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹, T = 25,0°C, l = 0,10 mol.L⁻¹ (KCl). Traitement effectué à partir de l'Équation 3-5.

Comme représenté en Figure 3-7, le spectre de $\text{Cu}_2\text{L}_2^{2+}$ présente une bande négative peu intense autour de 715 nm, le spectre de $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-2}^0$ présente une bande positive peu intense autour de 685 nm, le spectre de $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-3}^-$ présente une bande négative autour de 750 nm, les spectres de $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-4}^{2-}$ et $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-5}^{3-}$ présentent des bandes négatives intenses autour de 645 et 630 nm, respectivement.

Les études spectroscopiques sont donc en bon accord avec les résultats pH-métriques et les analyses de spectrométrie de masse : la formation d'un système de complexes

dimériques entre le Cu(II) et le ligand propylamide-tartrique est démontrée. Les constantes thermodynamiques de formation des complexes ont été mesurées. Afin d'obtenir des informations sur les atomes entrant en jeu dans la sphère de coordination du Cu(II), nous avons approfondi l'analyse des données spectroscopiques.

b) Sphère de coordination du Cu(II)

i) *Interprétation des données UV-visible*

L'analyse des spectres UV-visible séparés des complexes de Cu(II) (Figure 3-5, page 127) montre que les coefficients d'absorption molaires ϵ_λ présentent des valeurs inférieures à $100 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, ce qui prouve que le Cu(II) est dans un environnement octaédrique ou plan carré [139]. Cet environnement a été étudié grâce au modèle développé par Billo *et al.* [140] et complété par Prenesti *et al.* [141] qui permet de discriminer la coordination d'un atome d'azote d'une fonction amide (noté ap), d'un atome d'azote d'une fonction amine (noté aa), d'un atome d'azote d'une fonction imidazole (noté ai), d'un atome d'oxygène d'une fonction acide carboxylique (noté oc), d'un atome d'oxygène d'une fonction alcool (noté oa) ou d'un ion hydroxyde (noté oh) et d'un atome d'oxygène d'une molécule d'eau (noté oe) en positions équatoriales du cation. Chaque site de coordination est affecté d'un incrément de longueur d'onde, ce qui permet de calculer de manière théorique les maxima d'absorbance des spectres UV-visible pour différentes sphères de coordination à partir de l'Équation 3-6.

$$\sigma_{\text{calc}} = n_{\text{ap}}\sigma_{\text{ap}} + n_{\text{aa}}\sigma_{\text{aa}} + n_{\text{ai}}\sigma_{\text{ai}} + n_{\text{oc}}\sigma_{\text{oc}} + n_{\text{oa}}\sigma_{\text{oa}} + n_{\text{oh}}\sigma_{\text{oh}} + n_{\text{oe}}\sigma_{\text{oe}} \quad 3-6$$

avec σ_{calc} la valeur du nombre d'onde (en cm^{-1}) calculée au maximum d'absorbance, n_i les nombres de sites de coordination correspondant à chaque type d'atome donneur (ap : azote amide, aa : azote amine, ai : azote imidazole, oc : oxygène acide carboxylique, oa : oxygène alcoolate, oh : oxygène hydroxyde, oe : oxygène eau) tels que $\sum_i n_i = 4$ (ligands en position équatoriale). Les valeurs des incréments de longueurs d'onde dans le modèle de Prenesti *et al.* [141] sont présentées dans le Tableau 3-4.

Atome donneur	Notation	σ (μm^{-1})
Azote amine	aa	$0,450 \pm 0,006$
Azote amide	ap	$0,495 \pm 0,008$
Azote imidazole	ai	$0,427 \pm 0,009$
Oxygène acide carboxylique	oc	$0,353 \pm 0,008$
Oxygène alcoolate	oa	$0,39 \pm 0,01$
Oxygène hydroxyde	oh	$0,39 \pm 0,03$
Oxygène eau	oe	$0,296 \pm 0,006$

**Tableau 3-4 : Incréments de nombre d'onde pour le calcul de σ_{calc} suivant l'Équation 3-6.
Sphère de coordination équatoriale des complexes de Cu(II) en solution aqueuse.
Modèle de Prenesti *et al.* [141]**

Les longueurs d'onde au maximum d'absorbance, notées λ_{max} (en nm), ont été mesurées pour chaque complexe à partir des spectres de la Figure 3-5 (page 127), issus du traitement des données expérimentales (λ_{max} expérimentale). Nous les avons comparées aux λ_{max} calculées à partir du modèle de Prenesti *et al.* (λ_{max} calculée), ce qui nous a permis de proposer pour chaque complexe les sphères de coordination présentées dans le Tableau 3-5.

Complexe	Sphère de coordination	λ_{max} (nm)	
		calculée	expérimentale
$\text{Cu}_2\text{L}_2^{2+}$	1 oc, 3 oe	806 ± 17	820 ± 10
$\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-2}^0$	1 oc, 1 oa, 2 oe	749 ± 17	745 ± 15
$\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-3}^-$	1 oc, 1 oh, 1 oa, 1 oe	700 ± 27	730 ± 10
$\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-4}^{2-}$	1 oc, 2 oa, 1 oe	700 ± 17	710 ± 10
$\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-5}^{3-}$	1 oc, 2 oa, 1 oh	657 ± 26	665 ± 10

Tableau 3-5 : Valeurs des longueurs d'onde au maximum d'absorbance (λ_{max} en nm) pour chaque complexe Cu(II)–ligand propylamide-tartrique dans l'eau.

Comparaison des valeurs issues de la Figure 3-5 (notées « expérimentales ») et des valeurs calculées à partir du modèle de Prenesti *et al.* [141] pour un atome de Cu(II) des complexes dimériques sous l'hypothèse d'un environnement symétrique des deux cations dans les complexes.

Les valeurs de $\lambda_{\max}$ ont été calculées en faisant l'hypothèse que les complexes dimériques sont symétriques, c'est-à-dire que l'environnement de chaque atome de Cu(II) est identique. On constate un bon accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées, en tenant compte des incertitudes du modèle. Les conclusions de cette étude concernant les fonctions du dérivé propylamide-tartrique impliquées dans la sphère de coordination (plan équatorial) du Cu(II) sont les suivantes :

- dans l'espèce $\text{Cu}_2\text{L}_2^{2+}$, intervient le carboxylate,
- dans l'espèce $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-2}^0$, interviennent le carboxylate et un alcoolate (porté par C^2 ou par C^3 , Figure 2-1).
- dans l'espèce $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-3}^-$, interviennent le carboxylate, un alcoolate et un hydroxyde (OH^-),
- dans l'espèce $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-4}^{2-}$, interviennent le carboxylate et deux alcoolates (portés par C^2 et C^3 , Figure 2-1),
- dans l'espèce $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-5}^{3-}$, interviennent le carboxylate, deux alcoolates et un hydroxyde (OH^-).

Avant d'approfondir l'identification des sites de coordination, on constate que, d'après cette étude, le ligand propylamide-tartrique lie le Cu(II) uniquement par les fonctions carboxylate et alcoolates, comme montré précédemment dans le cas du Pr(III) [96, 97]. L'azote amidique du dérivé propylamide-tartrique n'intervient pas dans la sphère de coordination. Ce résultat est surprenant car le Cu(II) est décrit dans la littérature comme présentant une grande affinité pour les groupements peptidiques en abaissant fortement la constante de déprotonation de l'azote amidique [131, 132, 136, 142-145]. Afin de confirmer ce résultat, nous avons enregistré des spectres RMN du ^{13}C de solutions contenant le système Cu(II)-dérivé propylamide-tartrique dans des rapports variant de 1/2000 à 1/10 et pour $\text{pH} = 6,2$; 8,1 et 11,9. Le cation Cu(II) étant paramagnétique, on constate un élargissement des pics correspondants aux atomes de carbone porteurs de groupements complexants du Cu(II). Ainsi, si le Cu(II) est complexé par l'azote amidique, on devrait observer un élargissement conséquent du pic relatif au C^4 (Figure 2-1). La Figure 3-8 présente un spectre RMN ^{13}C enregistré à 400 MHz pour un mélange Cu(II)-dérivé propylamide-tartrique à $\text{pH} = 6,2$ en rapport de concentration : $[\text{Cu(II)}]/[\text{C}_3\text{T}] = 1/2000$.

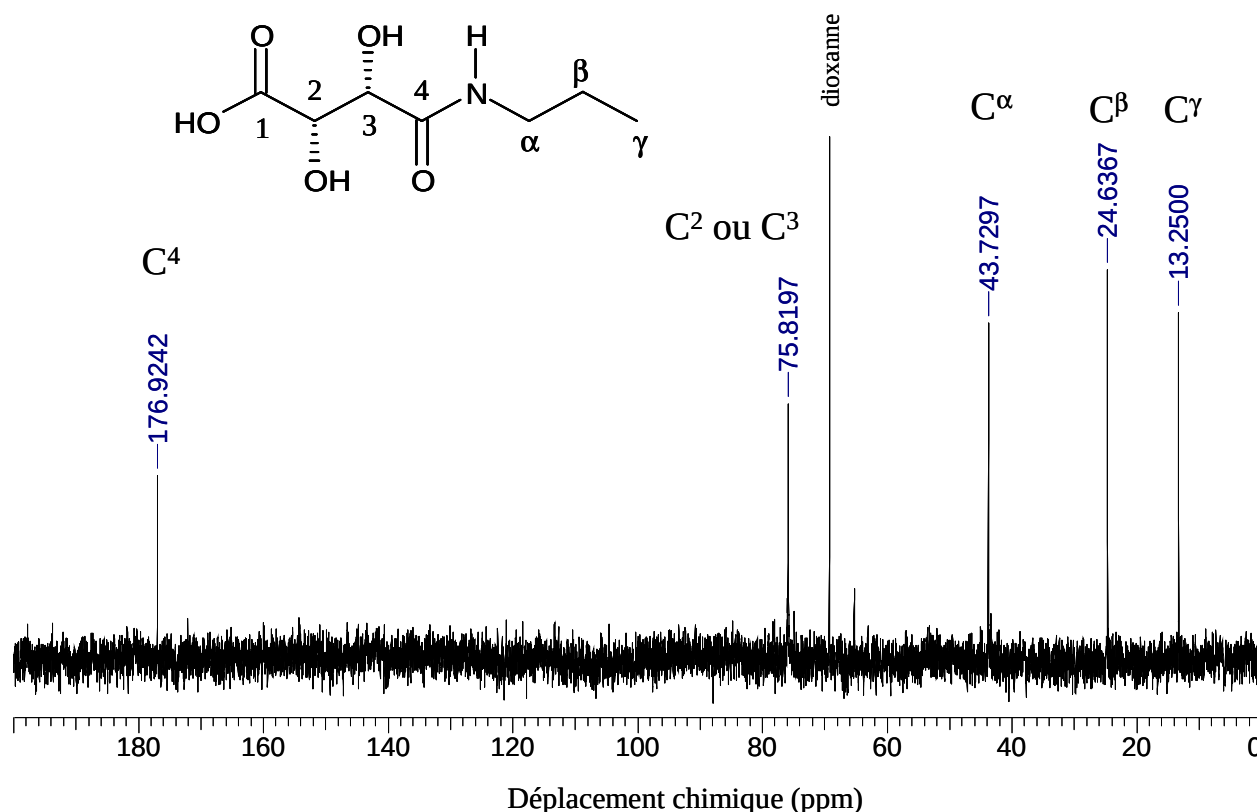


Figure 3-8 : Spectre RMN ^{13}C d'un mélange Cu(II) – dérivé propylamide-tartrique. Rapport de concentrations 1/2000, enregistrement à 400 MHz, pH = 6,2 et T = 25°C. Capillaire externe D_2O /dioxanne.

Comme indiqué en Figure 3-8, on observe la raie fine du carbone amidique C^4 à 176,92 ppm. La raie du carbone carboxylique (C^1) qui devrait apparaître à 180,40 ppm a disparu du fait d'un fort élargissement du signal ou d'un déplacement important [96]. Le pic à 75,82 ppm peut correspondre aux carbones C^2 ou C^3 . Cependant, on n'observe qu'un seul pic sur le spectre alors que dans le spectre du dérivé propylamide-tartrique pur, deux pics sont observés. Ceci signifie qu'un pic correspondant à un carbone porteur d'une fonction hydroxyle (C^2 ou C^3) est fortement élargi ou déplacé et disparaît. Aucune donnée ne nous permet de choisir entre une complexation par la fonction hydroxyle portée par le C^2 ou celle portée par le C^3 , d'où l'imprécision sur l'attribution du signal à 75,82 ppm.

Comme illustré en Figure 3-8, nous avons observé dans toutes les expériences que le pic correspondant au C^1 carboxylique est fortement élargi et disparaît. Au contraire, le pic du C^4 amidique est observé quel que soit le rapport des concentrations de Cu(II) et de ligand propylamide-tartrique et quel que soit le pH. Il en est de même pour le pic du C^α voisin de l'azote amidique. Cette étude confirme donc que l'azote amidique n'intervient pas dans la

sphère de coordination du Cu(II) et que le carbone C⁴ est relativement éloigné du centre paramagnétique. Cette conclusion est en bon accord avec les valeurs de pK_A élevées mesurées au Chapitre 2 page 87 pour la fonction amide des tartramides, qui se donc déprotonne difficilement.

ii] Interprétation des données de dichroïsme circulaire

Les résultats de dichroïsme circulaire rendent compte de la proximité du Cu(II) avec les centres asymétriques du ligand propylamide-tartrique (C² et C³, Figure 2-1). Les intensités des bandes d'absorption s'interprètent d'une part par la proximité spatiale du cation Cu(II) et des centres asymétriques et d'autre part, par l'intensité de la liaison entre le Cu(II) et le centre de coordination. On constate un bon accord entre les résultats obtenus par le modèle de Prenesti *et al.* [141] et l'évolution des spectres de dichroïsme circulaire décrite précédemment. En effet, dans le cas de l'espèce Cu₂L₂²⁺, l'analyse UV-visible indique une complexation du Cu(II) par le groupement carboxylate, ce qui est cohérent avec le faible signal observé en dichroïsme circulaire du fait de la proximité entre les C¹, C² et C³. Dans le cas de l'espèce Cu₂L₂H₂⁰, l'analyse UV-visible indique la participation d'un alcoolate dans la sphère de coordination du Cu(II), ce qui se traduit par une modification du spectre de dichroïsme circulaire qui passe d'une bande négative à une bande positive. Pour l'espèce Cu₂L₂H₃⁻, l'analyse UV-visible indique la participation d'un ion hydroxyde dans la sphère de coordination du Cu(II). Sous l'hypothèse de dimères symétriques, on peut envisager l'existence d'un ion OH⁻ pontant pour rendre compte de ce résultat. L'existence de cet OH⁻ pontant se traduit sur le spectre de dichroïsme circulaire par une modification du signal qui redevient négatif. Les signaux dichroïques très intenses observés pour les espèces Cu₂L₂H₄²⁻ et Cu₂L₂H₅³⁻ indiquent une forte interaction entre le Cu(II) et les C² et C³ du ligand propylamide-tartrique. Ceci est cohérent avec l'analyse UV-visible qui nous a permis de proposer la participation des deux alcoolates du ligand propylamide-tartrique dans les sphères de coordination des complexes Cu₂L₂H₄²⁻ et Cu₂L₂H₅³⁻. Concernant Cu₂L₂H₅³⁻, on peut comme pour Cu₂L₂H₃⁻, proposer l'existence d'un ion OH⁻ pontant dans la structure du complexe. Une limite de l'analyse UV-visible par le modèle de Prenesti *et al.* [141] provient du fait que le modèle ne permet pas de discriminer la coordination d'un ion OH⁻ et celle d'un alcoolate (Tableau 3-4). Ceci explique les valeurs de λ_{max} calculées identiques pour les complexes Cu₂L₂H₃⁻ et Cu₂L₂H₄²⁻ et le manque de précision sur la sphère de coordination

des deux espèces. Ces études démontrent la tendance des complexes de propylamide-tartrate à se lier par ponts hydroxo (OH^- pontants proposés dans les complexes $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-3}^-$ et $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-5}^{3-}$), ce qui pourrait être à l'origine des espèces oligomériques (tétramères) détectées en spectrométrie de masse. Cette tendance des dérivés tartramides à former des complexes oligomériques de Cu(II) a été décrite dans la littérature par Tounsi *et al.* dans le cas du ligand *N*-(pyridin-2-ylméthyl)lactamide [142].

iii] Quelques structures possibles pour les complexes de Cu(II)–ligand propylamide-tartrique

Pour illustrer les interprétations des études spectroscopiques, nous avons représenté en Figure 3-9 quelques propositions de structures pour les complexes dimériques de Cu(II) avec le ligand propylamide-tartrique. Concernant $\text{Cu}_2\text{L}_2^{2+}$, on peut envisager une complexation par la fonction hydroxyle portée par le C^2 non déprotonée comme c'était le cas dans la sphère de coordination du Pr(III) [96, 97]. Aucun élément ne nous permet cependant d'éliminer l'hypothèse d'une coordination par la fonction hydroxyle portée par le C^3 non déprotonée. Le modèle de Prenesti *et al.* [141] ne proposant pas d'incrément dans ce cas (groupement hydroxyle non déprotoné), on peut faire l'hypothèse que la contribution d'un tel groupement donneur est proche de celle de l'eau comme proposé au Tableau 3-5 (page 131). Les autres structures proposées respectent les conclusions des analyses UV–visible et de dichroïsme circulaire. Pour le complexe $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-5}^{3-}$, l'existence d'un OH^- pontant semblable au cas du complexe $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-3}^-$ est envisageable. Suite aux expériences de RMN, nous n'avons pas fait intervenir le $\text{C}=\text{O}$ amidique dans la sphère de coordination du Cu(II) malgré la présence de doublet libre sur l'oxygène et la formation d'un cycle à 5 favorisée.

Ces structures sont à considérer avec beaucoup de précautions car des analyses complémentaires de résonance paramagnétique électronique pour prouver l'existence de OH^- pontant dans les structures de $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-3}^-$ et $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-5}^{3-}$ sont envisagées, de même que l'analyse cristallographique après obtention de cristaux.

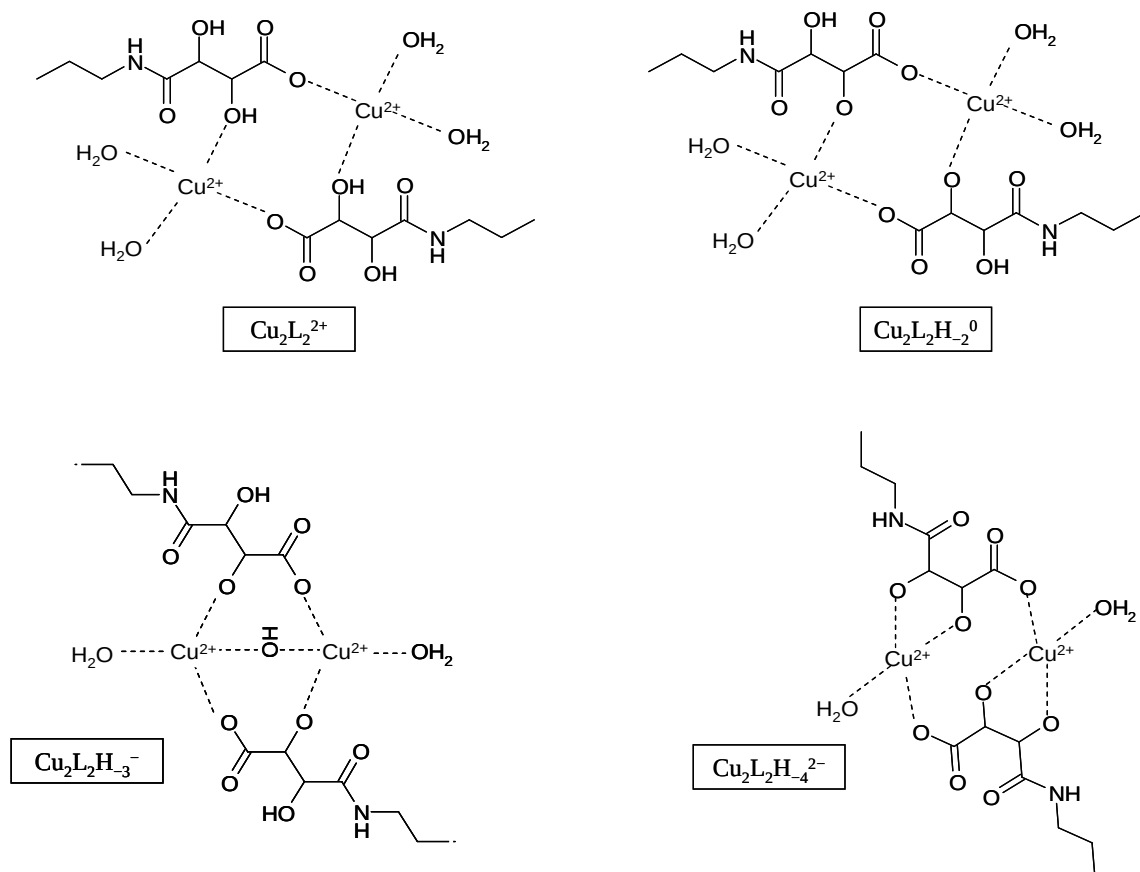


Figure 3-9 : Propositions de quelques structures des complexes dimériques Cu(II)–ligand propylamide-tartrique.
 Sous l'hypothèse d'un environnement symétrique des deux cations dans les complexes.

3. 3. 4 Conclusion

Le cation Cu(II) est complexé par le ligand propylamide-tartrique dans l'eau dès $\text{pH} = 2$. Des études pH-métriques ont permis d'établir l'existence d'un système de cinq complexes dimériques entre $\text{pH} = 2$ et $\text{pH} = 12$ et de calculer leurs constantes de formation. La structure dimérique des complexes a été confirmée par spectrométrie de masse. Cette technique analytique nous a permis de détecter également l'existence de complexes oligomériques (tétramères). Des analyses par spectroscopies UV-visible et dichroïsme circulaire nous ont permis de confirmer le système de complexes et les constantes de formation calculées par pH-métrie. Elles nous ont fourni, en outre, des informations sur la sphère de coordination des cations Cu(II) dans les différents complexes. On peut conclure que seules les fonctions acide carboxylique et alcoolates du ligand propylamide-tartrique participent à la complexation du Cu(II). La fonction amide n'intervient pas dans la coordination. De plus, l'existence d'ions OH^- pontants a été proposée pour expliquer la

structure de certains complexes. La présence de ponts hydroxo pourrait être à l'origine de la formation des espèces oligomériques détectées en spectrométrie de masse.

La réalisation d'expériences du même type avec le ligand octylamide-tartrique n'est pas possible car nous observons dans l'eau la formation d'un précipité dès $\text{pH} = 3$ qui ne se redissout qu'à $\text{pH} = 11$. Les complexes de Cu(II) , qui sont probablement sous forme de dimères, ne sont plus solubles dans l'eau du fait de la présence d'une chaîne aliphatique à huit atomes de carbone. Nous supposons donc que le système de complexes est peu modifié par allongement de la chaîne carbonée.

Nous pouvons à présent étudier la complexation du Cu(II) en présence de micelles non ioniques de B58. À partir de nos connaissances du milieu aqueux, plusieurs questions se posent : sera-t-il toujours possible de modéliser les résultats expérimentaux par le système de complexes établi dans l'eau ? Les constantes de formation des complexes seront-elles modifiées par la présence de micelles comme c'était le cas pour les pK_a des tartramides ? Des différences seront-elles observées entre le ligand propylamide-tartrique et octylamide-tartrique ? Les complexes (quasiment tous chargés) seront-ils solubilisés dans les micelles ? Afin de répondre à ces questions, nous avons repris les études de pH-métrie et de spectroscopies UV-visible et dichroïsme circulaire en présence de micelles de B58.

3.4 Complexation du Cu(II) en présence de micelles non ioniques

3.4.1 Système Cu(II) –dérivé propylamide-tartrique–B58

Nous avons repris les études pH-métriques et spectroscopiques, présentées précédemment, en présence de micelles non ioniques de B58. Comme démontré au Chapitre 2 (paragraphe 2.3), les propriétés acido-basiques des ligands alkylamide-tartriques sont modifiées en milieu micellaire. Plus précisément, le $\text{pK}_{a,\text{app}}$ évolue avec la concentration totale en B58 dans le milieu. Nous avons donc choisi de travailler à concentrations en ligand et en tensioactif B58 constantes : $[\text{C}_3\text{TH}] = 2,86 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{B58}] = 2,86 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Dans

ces conditions, $pK_{a,app} (C_3TH / C_3T^-) = 3,61$ à $T = 25,0^\circ C$ et $I = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ (sel de fond : KCl).

Nous avons réalisé les dosages pH-métriques de solutions de B58 et de dérivé propylamide-tartrique en présence de concentrations variables en Cu(II) (de $7,1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ à $1,43 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). Parallèlement à l'enregistrement des courbes de dosages, nous avons enregistré les spectres UV-visible des solutions dosées grâce à une sonde directement immergée en solution. Les observations expérimentales sont les suivantes :

- nous n'avons pas constaté la formation de précipités dans le milieu quels que soient la concentration en Cu(II) et le pH,
- les courbes de dosage pH-métrique évoluent en fonction de la concentration totale en Cu(II) dans le milieu comme précédemment en phase aqueuse (Figure 3-1 page 121),
- on observe un déplacement des maxima d'absorption des spectres UV-visible du Cu(II) vers les faibles longueurs d'onde et une variation de leur intensité avec le pH comme précédemment en phase aqueuse (Figure 3-4 page 125).

Ces observations nous permettent de conclure à la complexation du Cu(II) en présence de micelles de B58. Afin d'identifier le système de complexes formé, nous avons analysé les données pH-métriques par le programme PSEQUAD [99] et les données UV-visibles par le programme pHab2006 [137, 138]. Nous avons essayé d'analyser les données avec différents systèmes de complexes monomériques et dimériques. Dans tous les cas, les meilleurs paramètres d'ajustement ont été obtenus avec un système de complexes dimériques identique à celui proposé en phase aqueuse. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3-6.

Complexe	$\text{Cu}_2\text{L}_2^{2+}$	$\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-2}^0$	$\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-3}^-$	$\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-4}^{2-}$	$\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-5}^{3-}$
Traitement des données pH-métriques (programme PSEQUAD [99])					
$\log\beta_{\text{pqr}}$	$8,81 \pm 0,07$	$-1,69 \pm 0,08$	$-7,22 \pm 0,05$	$-15,09 \pm 0,07$	$-26,61 \pm 0,08$
Traitement des données UV-visible (programme pHab2006 [137, 138])					
$\log\beta_{\text{pqr}}$	$8,7 \pm 0,1$	$-2,1 \pm 0,1$	$-7,09 \pm 0,07$	$-14,58 \pm 0,06$	$-23,9 \pm 0,1$

Tableau 3-6 : Constantes de formation des complexes Cu(II)–dérivé propylamide tartrique en présence de micelles de B58.

Valeurs obtenues grâce au programme PSEQUAD [99] (traitement des données pH-métriques, nombre de points : 301) et grâce au programme pHab2006 [137, 138] (traitement des données UV-visible, nombre de spectres : 165). $[\text{C}_3\text{TH}] = 2,86 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{B58}] = 2,86 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Cu}^{2+}]$ variant de $7,1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ à $1,43 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $T = 25,0^\circ\text{C}$; $I = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ (KCl).

On constate, comme précédemment en phase aqueuse, un bon accord entre les traitements pH-métriques et UV-visible avec des écarts croissants sur les deux derniers complexes. Ces valeurs sont proches des constantes de formation déterminées pour le même système dans l'eau (Tableau 3-3).

Le traitement par le programme pHab2006 [137, 138] nous a permis d'obtenir les spectres UV-visible des espèces séparées. Afin d'étudier l'influence de la présence de micelles de B58 sur la structure des complexes de Cu(II), nous avons comparé ces spectres aux spectres des complexes dans l'eau. Les résultats sont présentés en Figure 3-10. On constate que les spectres UV-visible de chaque complexe dimérique dans l'eau ou en présence de micelles sont quasiment similaires ; ce qui prouve que la sphère de coordination du Cu(II) est peu modifiée en présence de micelles de B58. Les écarts observés entre les spectres de certains complexes (Figure 3-10) sont attribués à un manque de données UV-visible dans la gamme de pH 6–8 qui correspond au saut de pH du dosage pH-métrique. Du fait de l'acquisition simultanée des courbes de dosage et des spectres UV-visible, peu de spectres sont enregistrés dans cette zone de variation rapide de pH. De plus, dans les zones de pH élevés, une perte de sensibilité de l'électrode de pH est constatée.

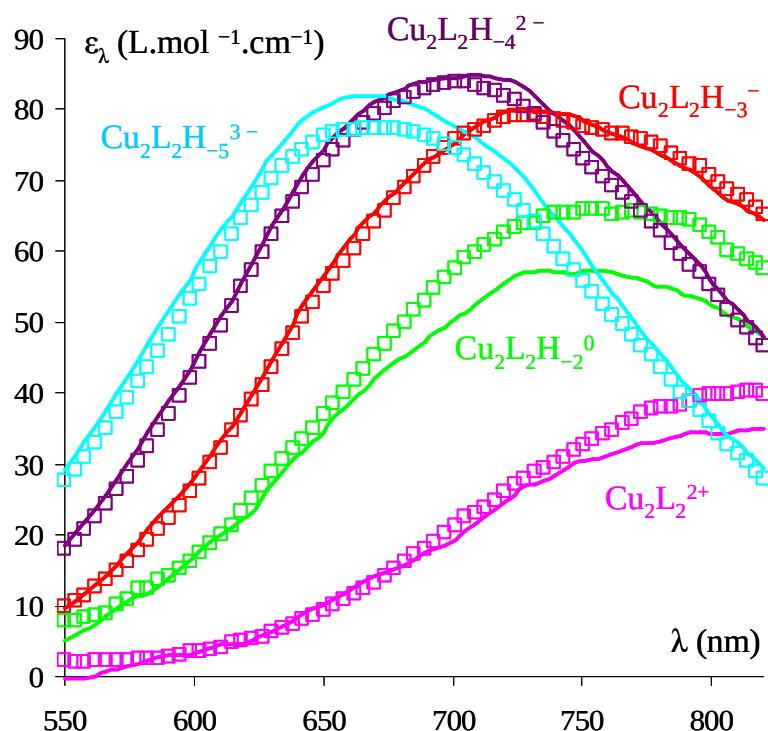


Figure 3-10 : Spectres UV-visible séparés des complexes Cu(II)–dérivé propylamide-tartrique en présence de micelles de B58 (□□□□) et en solution aqueuse (—).

Traitement des données expérimentales par le programme pHab2006 [137, 138]. T = 25,0°C, I = 0,10 mol.L⁻¹(KCl).

Cette étude démontre que la présence de micelles non ioniques de B58 modifie très peu :

- le système de complexes Cu(II)–dérivé propylamide-tartrique puisque les données pH-métriques et UV-visible ont pu être traitées avec les mêmes espèces dans l'eau et en présence de B58,
- les constantes de formation de ces complexes dimériques,
- la structure de ces complexes dimériques.

Compte tenu des résultats obtenus au Chapitre 2 concernant la faible solubilisation de l'acide propylamide-tartrique dans les micelles de B58 et la non incorporation de la base conjuguée propylamide-tartrate en pseudophase micellaire, ces faibles modifications sont attribuées à une faible incorporation des complexes de Cu(II) dans les micelles de B58. Afin de favoriser l'incorporation des complexes de Cu(II) en pseudophase micellaire, nous avons augmenté le caractère hydrophobe du ligand tartramide en travaillant avec le dérivé octylamide-tartrique.

3. 4. 2 Système Cu(II)–dérivé octylamide-tartrique–B58

En phase aqueuse, l'étude de la complexation du Cu(II) par le ligand octylamide-tartrique s'est avérée impossible du fait de la formation d'un précipité dans le milieu dès $\text{pH} = 3$. En présence de B58 ($4,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), nous n'avons pas observé de précipité et nous avons mené des études pH-métrique et spectroscopiques (UV-visible et dichroïsme circulaire) de complexation du Cu(II) par le ligand octylamide-tartrique ($4,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). Dans les conditions de concentrations de l'étude, à $T = 25,0^\circ\text{C}$ et $I = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ (KCl) : $\text{pK}_{\text{a,app}}(\text{C}_8\text{TH} / \text{C}_8\text{T}^-) = 4,07$. Les acquisitions des courbes de dosage pH-métriques et des spectres UV-visible ont été réalisées simultanément. Nous avons réalisé plusieurs dosages pour des concentrations en Cu(II) variant de $C = 9,9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ à $C = 3,6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Les courbes de dosage sont présentées en Figure 3-11.

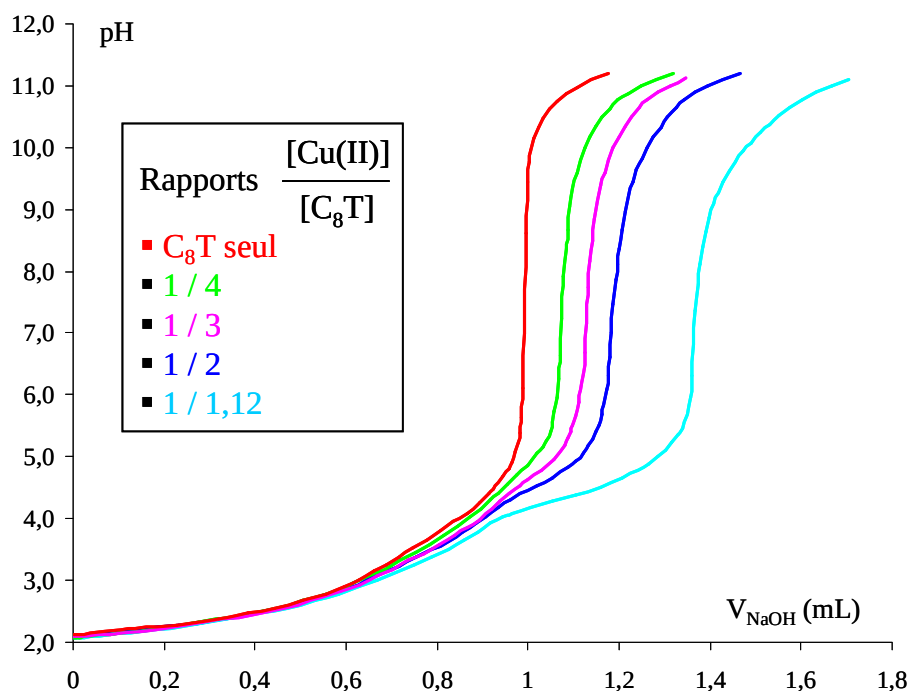


Figure 3-11 : Courbes de dosage en présence de B58 ($4,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) de l'acide octylamide-tartrique (noté C_8T) seul ($4,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) et en présence de Cu(II). Rapports $[\text{Cu(II)}]/[\text{C}_8\text{T}]$ variant de 1/4 à 1/1,12. $T = 25,0^\circ\text{C}$; $I = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ (KCl).

La courbe de dosage du ligand seul en milieu micellaire ne présente qu'un seul saut, dans lequel est dosé l'acide fort en excès (HCl, ajouté au mélange pour commencer le dosage à $\text{pH} \approx 2$) et l'acide octylamide-tartrique. Quand on ajoute des quantités croissantes d'ions Cu(II) dans le milieu, les courbes de dosage sont modifiées. Dès le début du dosage (avant le saut), la courbe s'écarte de la courbe du ligand seul, ce qui prouve que la complexation a lieu

à de faibles pH ($\text{pH} \approx 3$) et qu'on a affaire à une déprotonation anticipée du ligand. On observe une consommation supplémentaire de soude en présence de Cu(II) , correspondant à la déprotonation d'espèces dans la sphère de coordination du cation. Ces observations, ainsi que les modifications des spectres UV-visible (spectres présentés en Figure 3-12), prouvent la complexation du Cu(II) en présence de micelles de B58. De plus, la disparition du précipité observé en phase aqueuse en présence de micelles de B58, indique que les complexes sont probablement solubilisés en pseudophase micellaire.

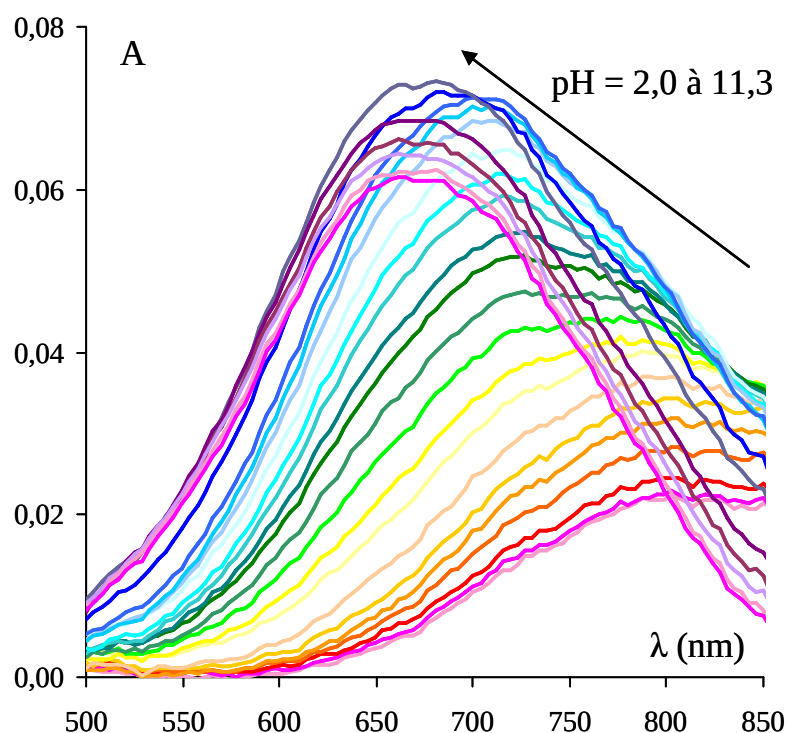


Figure 3-12 : Spectres UV-visible du système Cu(II) -dérivé octylamide-tartrique en présence de micelles de B58.

$$[\text{Cu(II)}] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}, [\text{C}_8\text{T}] = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}, [\text{B58}] = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1};$$

$$T = 25,0^\circ\text{C}; I = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}(\text{KCl}).$$

Comme précédemment, nous avons traité les données pH-métriques et spectroscopiques grâce aux programmes PSEQUAD [99] et pHab2006 [137, 138]. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3-7.

Complexe	$\text{Cu}_2\text{L}_2^{2+}$	$\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-2}^0$	$\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-3}^-$	$\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-4}^{2-}$	$\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-5}^{3-}$
Traitement des données pH-métriques (programme PSEQUAD [99])					
$\log\beta_{\text{pqr}}$	$8,41 \pm 0,09$	$-0,02 \pm 0,06$	$-5,4 \pm 0,1$	$-15,67 \pm 0,08$	$-27,6 \pm 0,2$
Traitement des données UV-visible (programme pHab2006 [137, 138])					
$\log\beta_{\text{pqr}}$	$8,75 \pm 0,05$	$-0,2 \pm 0,3$	$-5,7 \pm 0,7$	$-14,3 \pm 0,5$	$-24,6 \pm 0,2$

Tableau 3-7 : Constantes de formation des complexes Cu(II)–dérivé octylamide-tartrique en présence de micelles de B58.

Valeurs obtenues grâce au programme PSEQUAD [99] (traitement des données pH-métriques, nombre de points : 446) et grâce au programme pHab2006 [137, 138] (traitement des données UV-visible, nombre de spectres : 353). $[\text{C}_8\text{T}] = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{B58}] = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Cu}^{2+}]$ variant de $9,9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ à $3,6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $T = 25,0^\circ\text{C}$; $I = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ (KCl).

Comme observé précédemment pour le dérivé propylamide-tartrique, les meilleurs ajustements ont été obtenus avec un système de complexes dimériques identique à celui déterminé en solution aqueuse. Dans le cas du système Cu(II)–dérivé octylamide-tartrique–B58, suivant les concentrations en Cu(II), le complexe $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-5}^{3-}$ est difficilement détectable, ce qui explique les fortes erreurs sur la valeur de sa constante de formation. On constate néanmoins un bon accord entre les traitements des données pH-métriques et UV-visible.

Les écarts entre les constantes de formation des complexes Cu(II)–dérivé octylamide-tartrique–B58 et Cu(II)–dérivé propylamide-tartrique dans l’eau sont notables (Tableau 3-3). Ceci tend à confirmer une incorporation des complexes dans les micelles. L’analyse des spectres UV-visible des espèces séparées en présence de B58 nous a permis de mettre en évidence des différences importantes par rapport aux spectres des espèces séparées dans l’eau, contrairement à ce qui avait été observé pour le système Cu(II)–dérivé propylamide-tartrique–B58 (Figure 3-10 page 140). Cette observation démontre une modification de l’environnement du Cu(II) en présence de micelles de B58. Nous avons confirmé ces résultats en enregistrant les spectres de dichroïsme circulaire à différents pH pour le système Cu(II)–dérivé octylamide-tartrique–B58. Les résultats sont présentés en Figure 3-13.

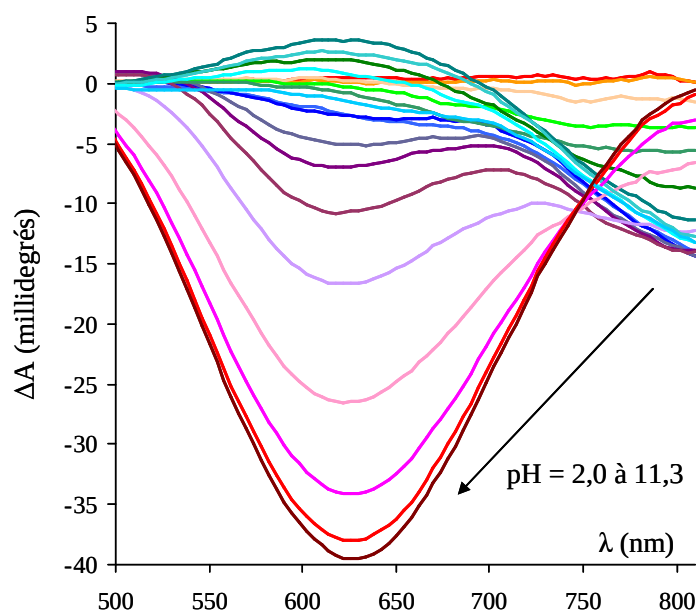


Figure 3-13 : Spectres de dichroïsme circulaire du système Cu(II)–dérivé octylamide-tartrique–B58.
 $[\text{Cu(II)}] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{C}_8\text{TH}] = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{B58}] = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;
 $T = 25,0^\circ\text{C}$; $I = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}(\text{KCl})$.

À partir des constantes de formation des complexes présentées dans le Tableau 3-7, il est possible de calculer la concentration de chaque espèce (Cu(II) libre et les cinq complexes) présente dans le milieu à un pH donné. Un exemple de diagramme de distribution est présenté en Figure 3-14.

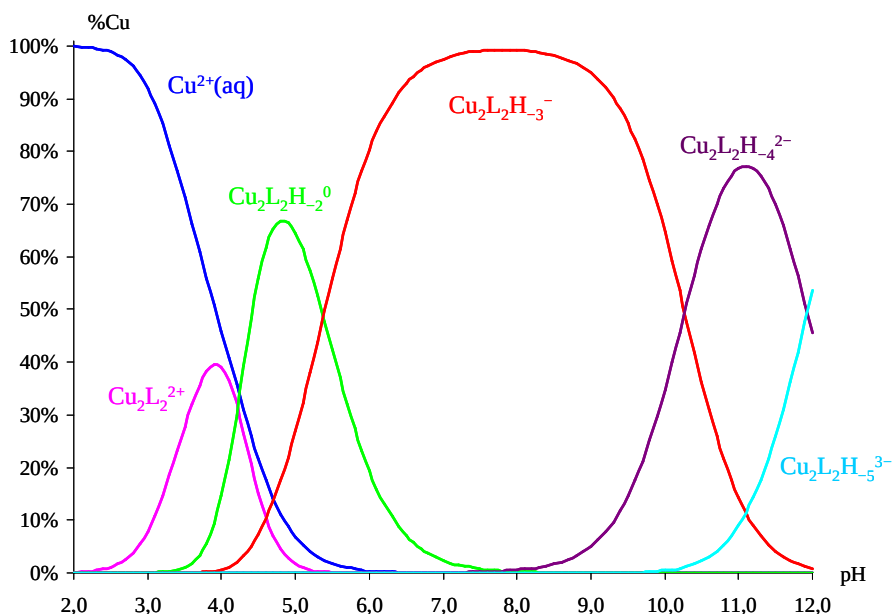


Figure 3-14 : Diagramme de distribution des complexes Cu(II)–ligand octylamide-tartrique en fonction du pH.

$[\text{Cu(II)}] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{C}_8\text{T}] = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{B58}] = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 25,0^\circ\text{C}$ et
 $I = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}(\text{KCl})$. Tracé à partir des résultats pH-métriques.

En comparant la Figure 3-2 et la Figure 3-14, on remarque que le complexe $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-5}^{3-}$ est présent à pH = 11 à 75% dans le milieu pour le système Cu(II)–ligand propylamide-tartrique dans l’eau, alors qu’au même pH, on en trouve moins de 10% dans le milieu pour le système Cu(II)–ligand octylamide-tartrique en présence de micelles de B58. Ces observations confirment les difficultés rencontrées pour le détecter en pH-métrie et spectroscopie UV-visible et les fortes erreurs sur sa constante de formation.

À partir de la distribution des complexes dans les conditions d’enregistrement des spectres de dichroïsme circulaire, il est possible d’interpréter chaque spectre de dichroïsme circulaire présenté en Figure 3-13 comme une combinaison linéaire des spectres individuels des cinq complexes (le Cu(II) seul dans l’eau ne présente pas de signal dichroïque). Un traitement des données de dichroïsme circulaire, semblable à celui présenté en Équation 3-5 dans le cas du système Cu(II)–ligand propylamide-tartrique dans l’eau, a été effectué pour les complexes Cu(II)–ligand octylamide-tartrique en présence de micelles de B58. Les résultats sont présentés en Figure 3-15.

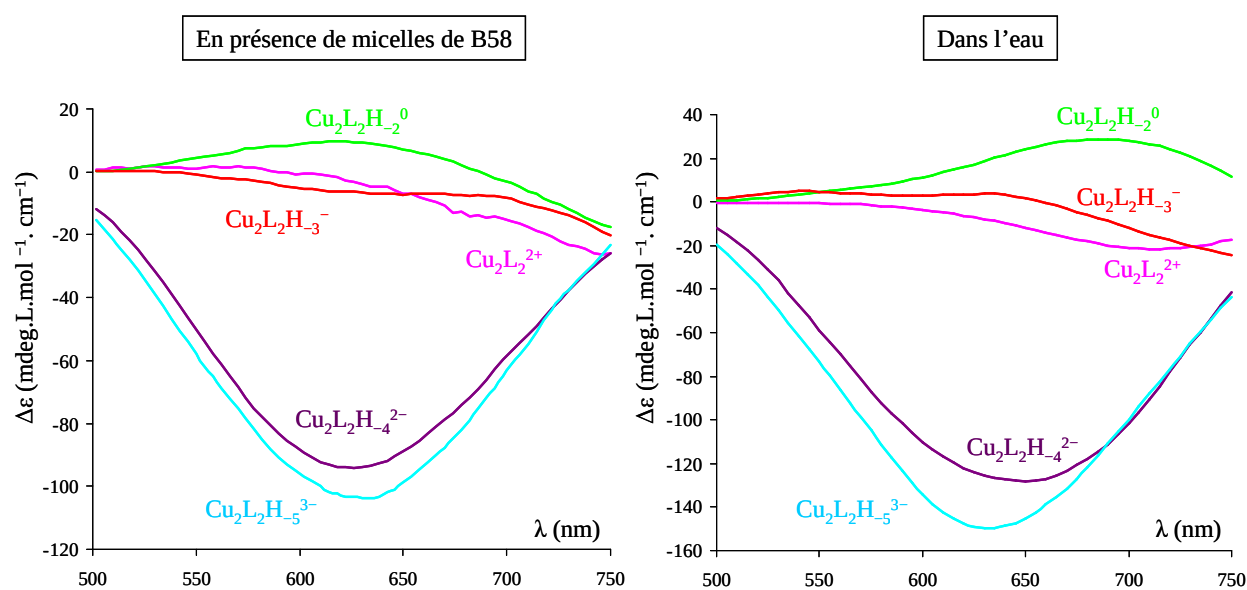


Figure 3-15 : Spectres de dichroïsme circulaire séparés des complexes Cu(II) –dérivé octylamide-tartrique en présence de micelles de B58.

$[\text{Cu(II)}] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{C}_8\text{T}^-] = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{B58}] = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 25,0^\circ\text{C}$, $I = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}(\text{KCl})$. Traitement effectué à partir de l'Équation 3-5. Comparaison par rapport au traitement effectué pour le système Cu(II) –dérivé propylamide-tartrique dans l’eau.

On constate une modification des spectres de dichroïsme circulaire des complexes séparés (forme et intensité) quand on compare les résultats obtenus pour le système Cu(II)–ligand octylamide-tartrique en présence de micelles de B58 et Cu(II)–ligand propylamide-tartrique dans l'eau. Ces modifications peuvent être dues :

- à des signaux dichroïques différents quand on passe du ligand propylamide-tartrique au ligand octylamide-tartrique,
- à une modification de la sphère de coordination externe du cation Cu(II). En effet, si les complexes sont solubilisés en pseudophase micellaire, il est possible d'envisager la participation des atomes d'oxygène donneurs des motifs polyéthylène glycol du B58 à la sphère de coordination du Cu(II), comme reporté dans la littérature [123-125].

Avant de vérifier ces hypothèses relatives à la solubilisation des complexes en pseudophase micellaire, il nous est apparu utile de discuter les variations des constantes de formation de complexes observées (Tableau 3-6 et Tableau 3-7) en termes de déplacements d'équilibres, comme nous l'avons présenté au Chapitre 2 (paragraphe 2. 4) pour les équilibres acido-basiques.

3. 4. 3 Discussion

En présence de micelles non ioniques de B58 :

- nous avons vérifié que ni le cation Cu(II), ni le proton H^+ (Chapitre 2 page 97) n'étaient solubilisés en pseudophase micellaire,
- nous avons prouvé l'incorporation de l'ion octylamide-tartrate (C_8T^-) en pseudophase micellaire ($K_{p-} = 8,7$),
- nous avons prouvé que l'ion propylamide-tartrate n'était pas solubilisé en pseudophase micellaire ($K_{p-} = 0$).

Comme discuté précédemment au Chapitre 2 pour les équilibres acido-basiques, la comparaison des constantes de formation des complexes en présence de micelles (constantes thermodynamiques apparentes) et des constantes de formation de ces mêmes complexes en phase aqueuse constitue un outil intéressant d'interprétation de l'incorporation de ces espèces en pseudophase micellaire. Pour réaliser cette analyse, le système de réactions présenté en Figure 3-16, a été considéré.

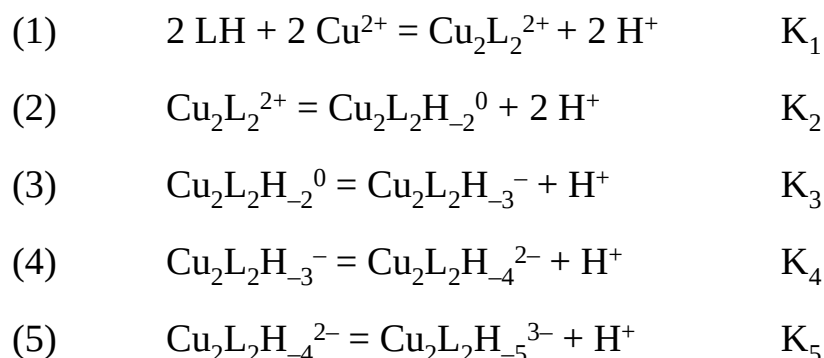


Figure 3-16 : Réaction (1) d'échange de proton H^+ et de cation Cu(II) de constante thermodynamique K_1 et réactions (2) à (5) de déprotonation des complexes dimériques de Cu(II) de constantes K_i ($i = 2$ à 5). LH représente l'acide alkylamide-tartrique (C_3TH ou C_8TH suivant les systèmes) ; L^- correspond à l'ion alkylamide-tartrate (C_3T^- ou C_8T^- suivant les systèmes).

Les réactions considérées correspondent soit à l'échange de protons H^+ et de cations Cu(II) (réaction (1) de constante thermodynamique K_1 , Figure 3-16), soit à la déprotonation des complexes (réactions (2) à (5), de constantes thermodynamiques K_i avec $i = 2$ à 5 , Figure 3-16). Nous avons calculé les constantes K_i des réactions (1) à (5) à partir des constantes de formation des complexes β_{pqr} obtenues à partir des traitements des données pH-métriques et UV-visible (Tableau 3-3, Tableau 3-6 et Tableau 3-7). Les résultats sont présentés dans le Tableau 3-8 sous forme de pK_i et correspondent à la moyenne des résultats obtenus à partir des données pH-métriques et UV-visible.

	$\text{Cu(II)-C}_3\text{T}$	$\text{Cu(II)-C}_3\text{T-B58}$	$\text{Cu(II)-C}_8\text{T-B58}$
pK_1	-1,6	-1,6	-0,4
pK_2	10,5	10,5	8,7
pK_3	5,7	5,3	5,4
pK_4	8,0	7,7	9,5
pK_5	10,0	10,4	11,1

**Tableau 3-8 : pK_i correspondant aux systèmes Cu(II) -ligand propylamide-tartrique (noté $\text{Cu(II)-C}_3\text{T}$), Cu(II) -ligand propylamide-tartrique-B58 (noté $\text{Cu(II)-C}_3\text{T-B58}$) et Cu(II) -ligand-octylamide tartrique-B58 (noté $\text{Cu(II)-C}_8\text{T-B58}$).
 $T = 25,0^\circ\text{C}$; $I = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ (KCl).**

Comparons tout d'abord les systèmes Cu(II)–ligand propylamide-tartrique dans l'eau et en présence de micelles de B58 :

- Les équilibres (1) et (2) ne sont pas modifiés en présence de micelles de B58 car les valeurs de pK_1 et pK_2 sont identiques pour les deux systèmes. Comme l'acide propylamide-tartrique (C_3TH , noté LH dans la Figure 3-16) est faiblement incorporé dans les micelles de B58, on peut en conclure que les complexes $Cu_2L_2^{2+}$ et $Cu_2L_2H_{-2}^0$ ne sont quasiment pas solubilisés en pseudophase micellaire.
- On note quelques différences pour les équilibres (3), (4) et (5), qui peuvent être dues à une faible incorporation des complexes $Cu_2L_2H_{-3}^-$, $Cu_2L_2H_{-4}^{2-}$ et $Cu_2L_2H_{-5}^{3-}$ dans les micelles de B58.

En ce qui concerne la comparaison des systèmes Cu(II)–ligand propylamide-tartrique dans l'eau et Cu(II)–ligand octylamide-tartrique en présence de micelles de B58, des modifications plus importantes sont observées :

- On constate une forte augmentation du pK_1 quand on passe du système Cu(II)– C_3T au système Cu(II)– C_8T –B58. Cette tendance met en évidence que la réaction (1) est plus difficile en présence de micelles de B58 (K_1 diminue). En effet, nous avons prouvé au Chapitre 2 que l'acide octylamide-tartrique (C_8TH , noté LH dans la Figure 3-16) était majoritairement solubilisé dans les micelles de B58, ce qui le rend moins disponible pour réagir avec les ions Cu(II), qui sont quant à eux uniquement solubilisés en phase aqueuse.
- On constate, au contraire, une diminution sensible de pK_2 quand on passe du système Cu(II)– C_3T au système Cu(II)– C_8T –B58. Une telle tendance peut être interprétée par une plus forte solubilisation du complexe neutre $Cu_2L_2H_{-2}^0$ dans les micelles non ioniques de B58 que du complexe cationique $Cu_2L_2^{2+}$. Cette différence de solubilité explique le déplacement de l'équilibre (2) dans le sens direct (pour les équilibres acido-basiques, nous avons constaté, au contraire, un déplacement de l'équilibre de déprotonation des acides carboxyliques dans le sens indirect car la forme acide est davantage solubilisée en micelles non ioniques que la forme basique). Le complexe neutre $Cu_2L_2H_{-2}^0$ est sans doute peu soluble en phase aqueuse et correspond très probablement au précipité observé lors des expériences avec le système Cu(II)–ligand octylamide-tartrique dans l'eau.

- Les déprotonations des complexes $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-3}^-$ et $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-4}^{2-}$ en présence de micelles de B58 sont plus difficiles que dans l'eau, puisque les valeurs de pK_4 et pK_5 sont plus élevées que pour le système $\text{Cu(II)}-\text{C}_3\text{T}$. Cette tendance est sans doute due à une forte incorporation de ces complexes en pseudophase micellaire, qui constitue un environnement peu dissociant.

En présence de micelles de B58, nous avons mis en évidence la formation de systèmes de complexes dimériques de Cu(II) avec les ligands propyl et octylamide-tartriques, identiques à celui observé en phase aqueuse pour le système $\text{Cu(II)}-\text{C}_3\text{T}$. Concernant le système $\text{Cu(II)}-\text{C}_3\text{T}$ -B58, peu de modifications des constantes de formation associées à ces complexes ont été observées. De plus, par comparaison des données spectroscopiques, peu de changements dans la sphère de coordination du cation Cu(II) ont été constatés. Les complexes de Cu(II) et de ligand propylamide-tartrique sont probablement majoritairement solubilisés en phase aqueuse et faiblement incorporés dans les micelles de B58. Concernant les complexes de Cu(II) avec le ligand octylamide-tartrique, des modifications sensibles des constantes de formation des complexes ont été mises en évidence, par comparaison avec le système $\text{Cu(II)}-\text{C}_3\text{T}$ dans l'eau. Ces modifications ont été interprétées en termes de déplacement d'équilibres de complexation et une forte incorporation des complexes de Cu(II) , notamment $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-2}^0$, $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-3}^-$, $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-4}^{2-}$ et $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-5}^{3-}$, est envisagée pour rendre compte des résultats expérimentaux.

Afin de confirmer nos interprétations quant à l'incorporation ou non des complexes de Cu(II) en pseudophase micellaire, nous avons réalisé des expériences d'ultrafiltration micellaire qui nous ont permis de séparer la pseudophase micellaire de la phase aqueuse. L'analyse de ces deux phases permet d'identifier les sites de solubilisation des complexes.

3. 4. 4 Confirmation des sites de solubilisation des complexes par expériences d'ultrafiltration micellaire

i) Principe

L'ultrafiltration micellaire, connue dans la littérature sous le nom de micellar enhanced-ultrafiltration (noté MEUF), est une technique analytique permettant de séparer la pseudophase micellaire de la phase aqueuse. Comme décrit dans la partie expérimentale (Chapitre 5 page 226), cette séparation est rendue possible par l'utilisation d'une membrane de porosité choisie de telle façon que les micelles (édifices nanométriques) ne puissent la traverser. En pratique, la solution micellaire est filtrée sous agitation par application d'une pression (de 3,8 bar dans notre cas, maintenue par un flux de diazote) : les micelles sont maintenues dans le rétentat et on récupère une phase aqueuse ne contenant pas de micelles dans le filtrat.

Afin de ne pas perturber la structure et la composition de la pseudophase micellaire, il convient de ne pas ultrafiltrer un volume trop important de solution micellaire. Une concentration trop élevée en micelles dans le rétentat pourrait conduire à la formation de phases lamellaires, par exemple, et aux déplacements des équilibres de solubilisation. Aussi, nous avons, dans le cadre de ces études, travaillé avec des volumes de 10,0 mL. Nous avons pris soin de ne filtrer que 5,0 mL de solution afin de ne pas perturber la composition du rétentat. Nous avons utilisé des membranes d'ultrafiltration en cellulose régénérée après avoir vérifié qu'elles ne retiennent pas les ions Cu(II) libres. Les expériences d'ultrafiltration ont été réalisées à différents pH dans la gamme : pH = 3,0 à pH = 11,0 (gamme d'utilisation des membranes de cellulose régénérée).

Une fois les filtrations réalisées, nous avons dosé le Cu(II) présent dans le filtrat et dans le rétentat par spectroscopie d'absorption atomique. Cette méthode analytique nous permet d'accéder à la quantité totale de Cu(II) présent dans les échantillons, sans distinguer le Cu(II) libre du Cu(II) complexé ni le Cu(II) complexé en phase aqueuse du Cu(II) complexé en pseudophase micellaire.

On note R, le rendement d'ultrafiltration, défini en Équation 3-7:

$$R = \frac{n^R - n^F}{n_0} = \frac{n_{micelle}^R}{n_0} \quad 3-7$$

où n_0 représente le nombre de moles total de Cu(II) dans la solution, avant ultrafiltration, n^R et n^F représentent les nombres de moles de Cu(II) (libre ou complexé) dans le rétentat et dans le filtrat, respectivement. Dans le rétentat, deux types d'espèces sont à considérer : les espèces solubilisées dans les micelles (nombre de moles noté $n_{micelle}^R$) et les espèces solubilisées en phase aqueuse (nombre de moles noté n_{aq}^R). On peut formuler l'hypothèse, dans le cadre de micelles non ioniques, que l'effet Donnan¹ est négligeable [146]. Ainsi, il y a égalité du nombre de moles des espèces solubilisées en phase aqueuse de part et d'autre de la membrane : $n_{aq}^R = n^F$, les volumes du rétentat et du filtrat étant égaux. Par conséquent, la quantité $n^R - n^F$ est égale au nombre de moles d'espèces solubilisées dans les micelles, noté $n_{micelle}^R$. La mesure du rendement d'ultrafiltration R permet donc de quantifier l'incorporation en pseudophase micellaire des espèces contenant du Cu(II).

ii] Résultats expérimentaux

Nous avons réalisé des expériences d'ultrafiltration micellaire à différents pH pour les systèmes Cu(II)–ligand propylamide-tartrique et Cu(II)–ligand octylamide-tartrique en présence de micelles de B58. Les résultats sont présentés en Figure 3-17 et Figure 3-18.

¹ L'effet Donnan concerne le comportement des particules chargées proches d'une membrane hémiperméable qui ne sont pas distribuées également de chaque côté de la membrane (dans le cas de micelles chargées, par exemple, le compartiment rétentat contient beaucoup plus de tensioactifs ioniques que le compartiment filtrat). Dans ce cas, les différents ions diffusibles présents dans le milieu se répartissent de part et d'autre de la membrane en concentrations inégales, pour qu'à l'équilibre l'électro-neutralité soit conservée dans chacun des compartiments. Pour chaque ion diffusible, il apparaît un potentiel d'équilibre (concentrations inégales de part et d'autre de la membrane). À l'équilibre, il existe entre les deux compartiments une différence de potentiel appelé potentiel Donnan.

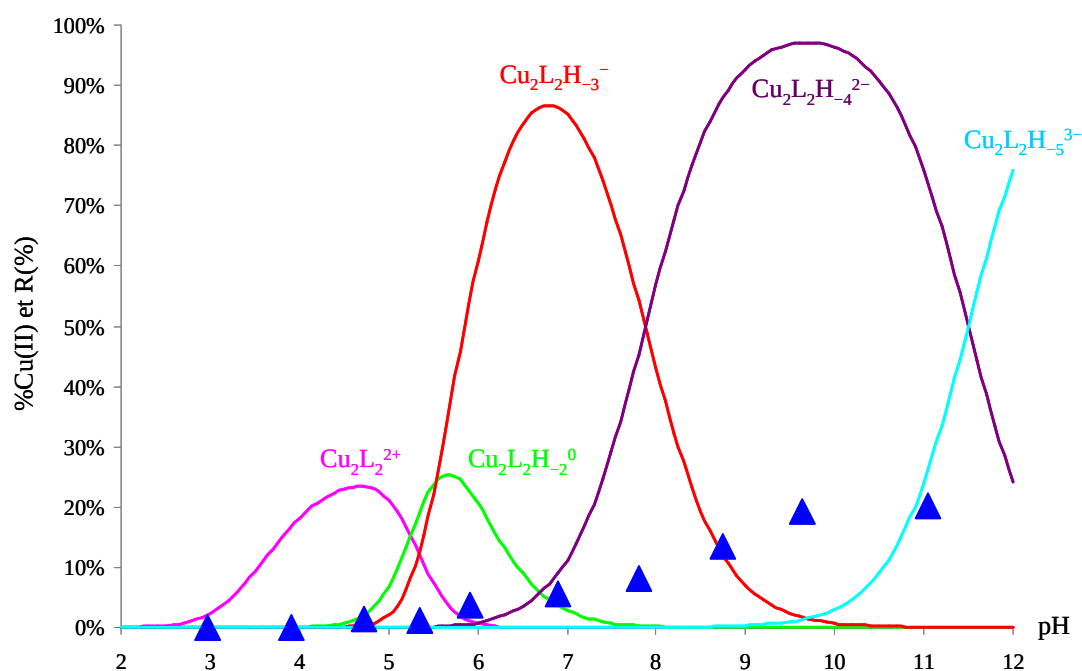


Figure 3-17 : Rendements d’ultrafiltration, R (▲) en fonction du pH pour le système Cu(II)–ligand propylamide-tartrique–B58.
Superposition du diagramme de distribution des complexes de Cu(II). T = 25°C, I = 0,10 mol.L⁻¹ (KCl), [C₃T] = 1,0×10⁻³ mol. L⁻¹, [Cu(II)] = 5×10⁻⁴ mol. L⁻¹, [B58] = 1,0×10⁻² mol. L⁻¹.

En ce qui concerne le système Cu(II)–ligand propylamide-tartrique–B58, les rendements d’ultrafiltration sont nuls jusqu’à pH = 5,5. On observe une augmentation des rendements d’ultrafiltration à partir de pH = 5,5. Le rendement R atteint une valeur maximale de 20% pour des pH supérieurs à 9,7. À partir de pH = 9,7, les rendements sont constants. Nous avons superposé à cette courbe de rendement le diagramme de distribution des complexes dimériques de Cu(II), établi à partir des valeurs des constantes de formation β_{pqr} , mesurées par pH-métrie (Tableau 3-6). Cette superposition nous permet d’identifier les complexes présents dans le milieu aux différents pH. On observe en Figure 3-17 que les complexes $\text{Cu}_2\text{L}_2^{2+}$ et $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-2}^0$ ne sont pas extraits dans les micelles non ioniques de B58. $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-3}^-$, $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-4}^{2-}$ et $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-5}^{3-}$ sont partiellement solubilisés en pseudophase micellaire puisque, dans leur domaine d’existence, les rendements R ne sont pas nuls. Si on se place à pH = 9,7, d’après le diagramme de distribution, seul le complexe $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-4}^{2-}$ est présent dans le milieu. On déduit de la valeur R = 20% que ce complexe est solubilisé à 20% dans les micelles de B58. Ces résultats confirment les conclusions établies à partir de l’étude des pK_i (Chapitre 3, paragraphe 3. 4. 3), à savoir que les complexes Cu(II)–ligand propylamide-tartrique sont pas ou peu extraits dans les micelles non ioniques de B58.

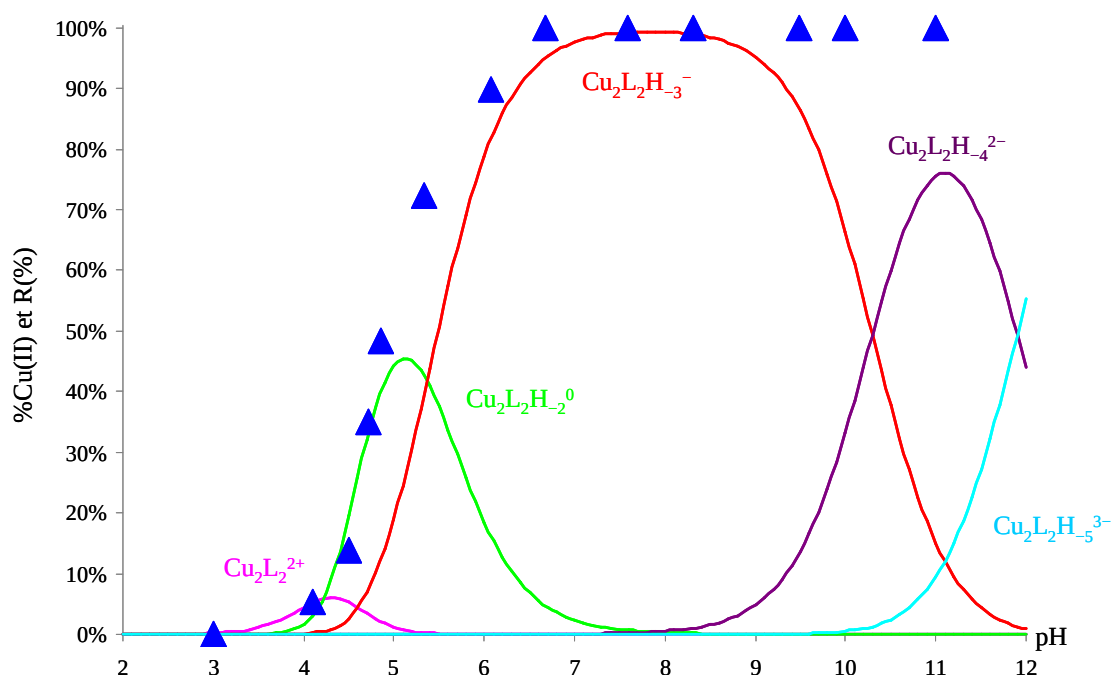


Figure 3-18 : Rendements d'ultrafiltration, R (▲) en fonction du pH pour le système Cu(II)-ligand octylamide-tartrique-B58.

Superposition du diagramme de distribution des complexes de Cu(II). T = 25°C, I = 0,10 mol.L⁻¹ (KCl), [C₈T] = 1,0×10⁻³ mol. L⁻¹, [Cu(II)] = 5×10⁻⁴ mol. L⁻¹, [B58] = 1,0×10⁻² mol. L⁻¹.

En ce qui concerne le système Cu(II)-ligand octylamide-tartrique-B58, l'extraction dans les micelles commence entre pH = 3,0 et 4,1. Le rendement d'ultrafiltration R atteint 100% à pH = 6,7 et ne décroît plus jusqu'à pH = 11,0. Comme précédemment, nous avons superposé à cette courbe de rendement le diagramme de distribution des complexes dimériques de Cu(II), établi à partir des valeurs des constantes de formation β_{pqr} , mesurées par pH-métrie (Tableau 3-7). Cette superposition (Figure 3-18) nous permet de prouver que les complexes $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-2}^0$, $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-3}^-$, $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-4}^{2-}$ et $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-5}^{3-}$ sont solubilisés quantitativement dans les micelles de B58. Aucune conclusion claire ne peut être proposée pour $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-2}^{2+}$ car il existe en très faible quantité dans le milieu, dans les conditions de concentrations des expériences d'ultrafiltration. Néanmoins, cette étude confirme les conclusions établies à partir de l'étude des pK_i (Chapitre 3, paragraphe 3. 4. 3), à savoir que les complexes Cu(II)-ligand octylamide-tartrique sont majoritairement solubilisés dans les micelles non ioniques de B58.

iii] Prédiction des résultats expérimentaux

À partir de ces résultats expérimentaux sur le système Cu(II)–ligand octylamide-tartrique–B58, nous nous sommes demandés s’il était possible de prédire l’évolution des rendements d’ultrafiltration R en fonction du pH, à partir des courbes de distribution

En formulant l’hypothèse que 100% des complexes de Cu(II) sont extraits dans les micelles (à l’exception de $\text{Cu}_2\text{L}_2^{2+}$ que l’on considère ne pas être solubilisé en pseudophase micellaire) et sachant que le cation Cu(II) non complexé par le ligand octylamide-tartrique n’est présent qu’en phase aqueuse, le rendement R_{calc} s’exprime suivant l’Équation 3-8 :

$$R_{\text{calc}} = \left(1 - \frac{n_{\text{aq}}}{n_0} \right) \quad 3-8$$

où n_{aq} représente le nombre de moles de Cu(II) en phase aqueuse (c’est-à-dire non solubilisé dans les micelles de B58) et n_0 , le nombre de moles total de Cu(II) avant filtration.

La Figure 3-19 permet de comparer les rendements expérimentaux R aux rendements calculés suivant l’Équation 3-8, que nous noterons R_{calc} .

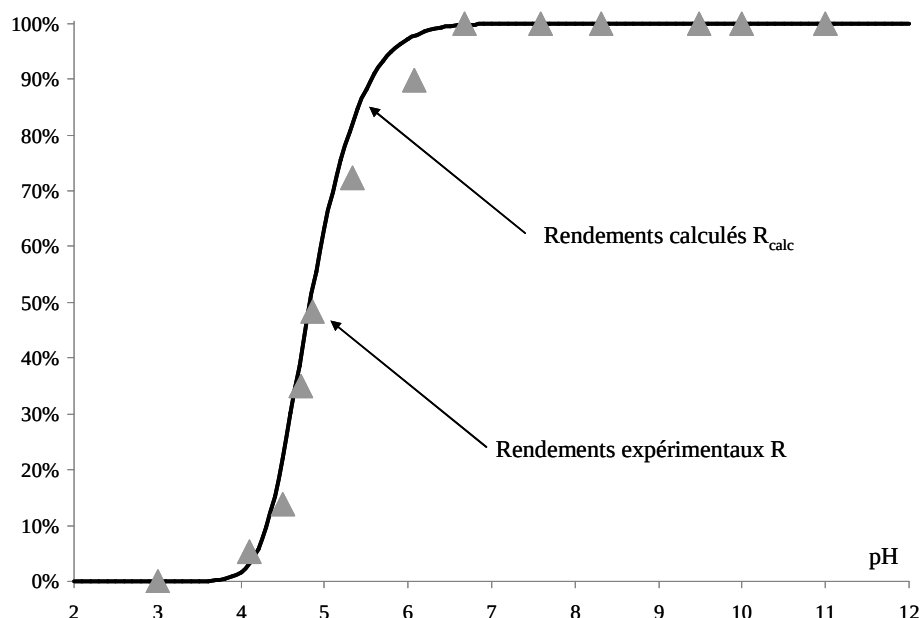


Figure 3-19 : Rendements d’ultrafiltration expérimentaux, R (▲) et calculés, à partir de l’Équation 3-8, R_{calc} (—) en fonction du pH pour le système Cu(II)–ligand octylamide-tartrique–B58.
 $T = 25^\circ\text{C}$, $I = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ (KCl), $[\text{C8T}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Cu(II)}] = 5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{B58}] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

On observe un très bon accord entre les rendements expérimentaux et les rendements calculés suivant l'Équation 3-8, R_{calc} . Ce très bon accord confirme les hypothèses formulées : le cation Cu(II) non complexé par le ligand octylamide-tartrique et $\text{Cu}_2\text{L}_2^{2+}$ ne sont pas extraits dans les micelles alors que les complexes $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-2}^0$, $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-3}^-$, $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-4}^{2-}$ et $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_{-5}^{3-}$ y sont solubilisés à 100%.

Cette étude permet de mettre en évidence l'influence de la longueur de chaîne aliphatique des ligands tartramides sur la solubilisation des complexes de Cu(II) en pseudophase micellaire. En effet, alors que les complexes du dérivé propylamide-tartrique ne sont pas ou peu extraits, les complexes Cu(II)-ligand octylamide-tartrique sont quantitativement incorporés dans les micelles de B58. La présence de deux chaînes aliphatiques à huit atomes de carbones confère à ces complexes un caractère hydrophobe qui favorise leur solubilisation en pseudophase micellaire. L'incorporation d'espèces chargées dans des micelles non ioniques a été décrite précédemment dans la littérature [123, 146, 147]. Plus particulièrement, nous observons dans le cadre de cette étude que les espèces anioniques sont davantage solubilisées que les espèces cationiques ($\text{Cu}_2\text{L}_2^{2+}$ pas ou peu extrait) dans les micelles de B58, ce qui est cohérent avec les résultats de la littérature [148]. De tels phénomènes peuvent être expliqués en tenant compte du rôle joué par les contre-ions dans la solubilisation d'espèces chargées dans les micelles. La forte affinité des éthers oxydes pour les cations alcalins permet de prévoir une incorporation quantitative des cations Na^+ et K^+ dans la couronne hydrophile des micelles de B58 (structure représentée en Figure 2-22). Ces cations sont susceptibles de former des paires d'ions avec les complexes anioniques comme observé en extraction liquide-liquide dans des solvants peu dissociants ; ce qui est à l'origine de la solubilisation quantitative de ces complexes anioniques en pseudophase micellaire.

3. 4. 5 Conclusion

Le cation Cu(II) est complexé par les ligands propylamide-tartrique et octylamide-tartrique en présence de micelles de B58. Les données pH-métriques et UV-visible ont pu être analysées grâce à un système de cinq complexes dimériques identique à celui présenté en phase aqueuse. Néanmoins, les constantes de formation de ces complexes sont modifiées par rapport aux constantes mesurées dans l'eau. Ces modifications ont été analysées et corrélées

avec la solubilisation des complexes en pseudophase micellaire. Des expériences d'ultrafiltration micellaire ont été réalisées pour confirmer les conclusions établies à partir des constantes thermodynamiques. Un très bon accord entre ces deux analyses a été observé, ce qui permet de conclure que :

- Les complexes Cu(II)–ligand propylamide-tartrique sont peu solubilisés dans les micelles non ioniques de B58 et leurs structures sont très proches de celles des complexes de Cu(II) décrites en phase aqueuse.
- Les complexes Cu(II)–ligand octylamide-tartrique sont quantitativement solubilisés dans les micelles de B58, à l'exception du complexe cationique $\text{Cu}_2\text{L}_2^{2+}$.

La spéciation réalisée à partir des constantes de formation des complexes s'est révélée un outil très précieux pour prédire l'évolution des rendements d'ultrafiltration micellaire en fonction du pH et pour identifier les espèces extraites. L'influence de la longueur de chaîne aliphatique des dérivés tartramides sur la solubilisation des complexes a été démontrée et discutée. Ce travail démontre également l'influence de la charge des complexes sur leur incorporation en pseudophase micellaire : les complexes anioniques sont davantage solubilisés dans les micelles de B58 que les complexes cationiques. Ce phénomène met en évidence le rôle joué par les contre-ions dans la solubilisation des espèces chargées.

Les très bons rendements d'ultrafiltration micellaire obtenus dans le cas du système Cu(II)–ligand octylamide-tartrique–B58 démontrent l'efficacité de cette méthode pour l'extraction du Cu(II). De plus, d'après la Figure 3-18, il est possible de récupérer le Cu(II) en faisant varier le pH d'une valeur supérieure à pH = 8 à une valeur inférieure à pH = 3. Ce résultat ouvre des perspectives prometteuses dans le domaine de l'extraction et de la pré-concentration de cations à partir de micelles métallées.

3. 5 Conclusion générale du chapitre

Ce chapitre nous a permis d'illustrer l'influence des systèmes micellaires sur la thermodynamique des réactions de complexation (évolution des constantes thermodynamiques des réactions de formation de complexes en présence de micelles). Cependant, dans le cadre de la complexation du Cu(II) par les ligands alkylamide-tartriques, le même système de complexes dimériques est formé en phase aqueuse ou en présence de micelles non ioniques de B58. L'influence de divers facteurs sur la solubilisation des complexes de Cu(II) en pseudophase micellaire a été mise en évidence : influence de la longueur de chaîne aliphatique des tartramides et de la charge des complexes.

La solubilisation quantitative des complexes Cu(II)–ligand octylamide-tartrique dans les micelles de B58 est un résultat prometteur dans une perspective d'extraction micellaire de cations métalliques. Le Chapitre 4 va donc être consacré à l'étude et la mise en œuvre de l'extraction micellaire de différents types de cations.

Chapitre 4

Application : extraction micellaire de cations

Chapitre 4

Application : extraction micellaire de cations

4. 1 Introduction

L'influence du milieu micellaire sur les propriétés cinétiques et thermodynamiques de certaines réactions a été illustrée dans les Chapitre 1, Chapitre 2 et Chapitre 3. Plusieurs effets caractéristiques du milieu micellaire ont été mis en évidence : des **effets de solvant** (solubilisation d'espèces dans les micelles), des **effets stériques** (mise en évidence d'une modification de la conformation d'une molécule solubilisée dans les micelles), des **effets de proximité** (phénomène de diffusion à la surface de la micelle) et des **effets d'interface** (concentration d'espèces chargées à la surface des micelles par interaction électrostatique). Ces propriétés sont mises à profit pour développer de nouvelles synthèses organiques en milieu micellaire, souvent métallocatalysées [5, 8, 11, 126-128]. Le recours aux micelles permet ainsi de varier les milieux réactionnels et d'éviter l'utilisation de solvants organiques, souvent toxiques, inflammables et de coût élevé. Cette démarche s'inscrit dans le respect des douze principes de la chimie verte, développés par Anastas et Warner [4] qui recommandent notamment la réduction des volumes de solvants utilisés (principe n°5), l'utilisation de réactifs renouvelables (principe n°7) et le développement d'une chimie plus sûre (principe n°12).

Dans cette même optique, l'utilisation des micelles peut constituer une alternative intéressante à l'extraction liquide-liquide, technique séparative utilisée à l'échelle industrielle (dans l'industrie nucléaire, par exemple [149]) qui nécessite d'importants volumes de solvants organiques. Le cœur hydrophobe des micelles peut, en effet, mimer le rôle joué par la phase

organique dans un processus d'extraction liquide-liquide [31] en solubilisant des molécules organiques, des ions métalliques ou des complexes hydrophobes comme illustré au Chapitre 2 et au Chapitre 3. Les premiers travaux sur ce concept d'extraction micellaire ont été décrits dans les années 70 [150-152]. Depuis, de nombreuses études ont été réalisées et ont permis d'illustrer l'intérêt de l'extraction micellaire dans des domaines très variés tels que :

- l'extraction de polluants organiques [15-19] ou de cations métalliques dans le domaine de la dépollution des eaux [15, 16, 20-24] ou du traitement des déchets nucléaires [25-30],
- la concentration d'ions métalliques pour l'analyse [15, 16, 153],
- la séparation de produits dans le domaine biomédical [15, 16].

Dans de nombreux cas, le recours à l'extraction micellaire constitue une alternative moins coûteuse en énergie en comparaison avec d'autres techniques séparatives telles que la distillation par exemple [154]. Cet argument constitue un atout supplémentaire aux techniques d'extraction micellaire, de nature économique. Cependant, contrairement à l'extraction liquide-liquide où les phases aqueuse et organique ne sont pas miscibles, les solutions micellaires forment une phase continue. Ainsi, la séparation de la phase aqueuse et de la pseudophase micellaire, contenant l'espèce à extraire, est plus délicate. Plusieurs méthodes permettent d'effectuer cette séparation [154] ; nous présenterons plus précisément dans une première partie deux d'entre elles : l'extraction par point de trouble (cloud point extraction, noté CPE) et l'ultrafiltration micellaire (micellar enhanced-ultrafiltration, noté MEUF). Dans une deuxième partie, nous étudierons l'extraction du Cu(II) et du Ni(II) à l'aide des ligands tartramides solubilisés dans des micelles non ioniques de B58, afin de mettre en évidence la sélectivité de cette extraction. Enfin, dans une troisième partie, nous nous intéresserons à l'extraction du Cu(II) et du Ni(II) à l'aide de micelles complexantes constituées de tensioactifs biodégradables et biocompatibles, les alkylpolyglucosides.

4. 2 Généralités

4. 2. 1 L'extraction par point de trouble

a) Principe

Le point de trouble, noté T_c , désigne la température au dessus de laquelle des solutions de tensioactifs non ioniques ou zwitterioniques deviennent turbides. Plus précisément, pour une température T supérieure à T_c , on observe la séparation de la solution micellaire en deux phases :

- une phase concentrée en tensioactif, de faible volume,
- une phase aqueuse diluée, contenant le tensioactif en faible concentration (proche de sa CMC).

La Figure 4-1 permet d'illustrer l'apparition de ces deux phases et le phénomène de point de trouble.

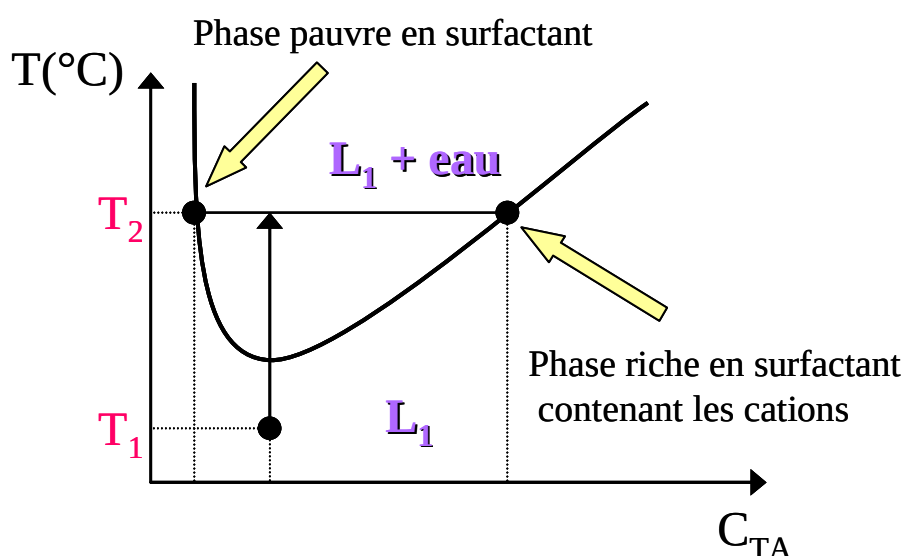


Figure 4-1 : Diagramme de phase illustrant le phénomène de point de trouble.
 C_{TA} représente la concentration en tensioactif.

Ce phénomène est interprété par une augmentation de la taille des micelles et une déshydratation de la couronne hydrophile micellaire par augmentation de la température. Quelques exemples de points de trouble pour différents tensioactifs non ioniques sont présentés dans le Tableau 4-1.

Tensioactif (nom commercial)	Point de trouble (°C)
Triton X100	64–65
Triton X114	23–25
PONPE–7,5	5–20
PONPE–10	62–65
Brij 30	2–7
Brij 56	64–69
C ₈ G ₁	2–20

Tableau 4-1 : Points de trouble de quelques tensioactifs non ioniques employés en extraction micellaire par point de trouble, valeurs issues de la référence [16].

Une description des tensioactifs cités dans ce tableau est proposée en Annexe 1.

Plusieurs facteurs peuvent modifier les valeurs des points de trouble tels que l'addition de sels, d'alcools, de surfactants non ioniques ou de molécules organiques (effets de salting-in et salting-out) [15, 30, 153].

Ce phénomène de point de trouble est mis à profit dans l'extraction micellaire depuis les travaux pionniers de Watanabe *et al* [150]. En effet, tout soluté solubilisé dans les micelles peut être extrait de la phase aqueuse et concentré dans le faible volume de la phase enrichie en tensioactif.

b) Applications

L'extraction par point de trouble est appliquée à la pré-concentration, la séparation et/ou l'extraction ainsi que la purification de cations métalliques, de biomatériaux et de composés organiques [15, 16].

En ce qui concerne l'extraction de cations métalliques, l'utilisation de tensioactifs non ioniques nécessite le recours à des ligands hydrophobes afin de solubiliser les ions en pseudophase micellaire. En effet, les tensioactifs ioniques, qui pourraient interagir avec les cations à la surface des micelles par interactions électrostatiques, ne présentent pas de point de

trouble. Le Tableau 4-2 présente quelques travaux décrits dans la littérature au sujet de l'extraction de cations métalliques par point de trouble.

Cation métallique	Ligand	Tensioactif	%E	Référence
Au(III)	Cl ⁻	PONPE-10	>90	[16]
Cu(II)	Acide Benzoïque	OP-10	>90	[155]
La(III)	Calix[4]resorcinarene phosphonic acid	Triton X100	>90	[29]
Gd(III)	Calix[4]resorcinarene phosphonic acid	Triton X100	>90	[29]
La(III)	Calix[4]resorcinarene phosphonic acid	Triton X100	>80	[29]
Yb(III)	Calix[4]resorcinarene phosphonic acid	Triton X100	>50	[29]
U(VI)	8-hydroxyquinoline	Triton X114	>99	[27]
Gd(III)	8-hydroxyquinoline	Triton X114	>95	[28]

Tableau 4-2 : Extraction micellaire de cations métalliques par point de trouble. Une description des tensioactifs cités dans ce tableau est proposée en Annexe 1.

On observe dans le Tableau 4-2 que, par cette technique, on obtient de très bonnes efficacités d'extraction E (définies comme le rapport du nombre de moles de cations dans la phase concentrée en tensioactif sur le nombre de moles de cations initial) avec des systèmes extractant-tensioactif très variés. Cette technique est en plein développement dans le domaine du traitement des déchets nucléaires comme alternative à l'extraction liquide-liquide. Une des grandes problématiques de ce secteur d'activité est la séparation sélective des ions lanthanides et actinides [96]. Or, on observe qu'une extraction sélective est possible par extraction micellaire par point de trouble à travers la série Gd(III), La(III), Yb(III) présentée en Tableau 4-2. Comme démontré précédemment au Chapitre 3, les propriétés thermodynamiques mais aussi les propriétés cinétiques [36, 156-158] et la stœchiométrie des complexes peuvent être modifiées en présence d'une pseudophase micellaire. Les principaux

enjeux dans le domaine de l'extraction par point de trouble résident dans la compréhension des phénomènes de complexation en présence de micelles et de solubilisation des complexes formés en pseudophase micellaire.

Dans le cadre de cette étude, nous avons souhaité mettre à profit les résultats établis sur le système Cu(II)–ligand octylamide-tartrique–B58 au Chapitre 3. Or, le tensioactif non ionique B58 présente un point de trouble supérieur à 100°C. Dans ces conditions, une extraction par point de trouble n'est pas envisageable. C'est pourquoi, nous nous sommes orientés vers la technique d'ultrafiltration micellaire, présentée brièvement au Chapitre 3, qui constitue une autre technique de séparation de la pseudophase micellaire et de la phase aqueuse.

4. 2. 2 L'ultrafiltration micellaire

a) Principe

L'ultrafiltration micellaire (en anglais Micellar Enhanced-Ultrafiltration, noté MEUF) est une technique de séparation membranaire développée par Leung *et al.* [152] suite aux travaux pionniers de Grieves *et al.* [151] sur l'ultrafiltration de solutions micellaires. Le principe de la séparation est basé sur l'utilisation d'une membrane de porosité choisie, de telle sorte que les micelles sont retenues dans le rétentat, permettant ainsi de récupérer un filtrat contenant le tensioactif en faible quantité (présence d'une concentration en tensioactifs dans la phase aqueuse égale à CMC). La Figure 4-2 permet d'illustrer le principe de l'ultrafiltration micellaire.

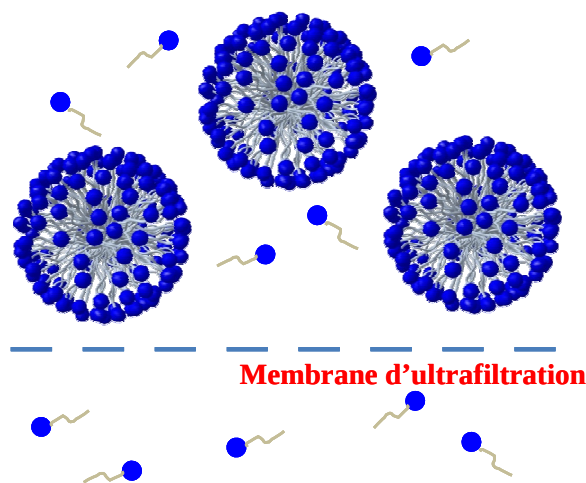


Figure 4-2 : Principe de l'ultrafiltration micellaire.

La filtration de la solution se fait par application d'une pression et peut être réalisée de manière frontale (le fluide circule perpendiculairement à la membrane) ou tangentielle (le fluide circule parallèlement à la membrane).

Ainsi, si l'espèce à extraire est majoritairement solubilisée en pseudophase micellaire, sa concentration dans le rétentat sera élevée (phénomène de concentration) alors que sa concentration dans le filtrat sera très faible (purification de la phase aqueuse). La qualité de l'extraction peut être décrite par le rendement d'extraction R , défini en Équation 3-7 (page 151) ou par la donnée du taux de réjection Ω , défini en Équation 4-1 :

$$\Omega = 1 - \frac{[\text{polluant dans le filtrat}]}{[\text{polluant dans le rétentat}]} \quad 4-1$$

Cette technique de séparation nécessite moins d'énergie que d'autres techniques séparatives telles que la distillation ou l'évaporation. Une analyse comparative du coût d'extraction du Cu(II) par MEUF et par extraction liquide-liquide a été réalisée par Fillipi *et al.* [159]. Cette étude démontre que cette technique de séparation est applicable à l'échelle industrielle avec des coûts d'autant plus faibles que le tensioactif utilisé sera peu coûteux et de faible CMC. Des installations d'ultrafiltration (pas nécessairement micellaire) sont utilisées à l'heure actuelle dans le domaine du traitement des eaux de lavage d'ateliers d'encre, de l'épuration des saumures de fromagerie ou du traitement d'effluents d'industries contenant des traces de cations métalliques [160].

b) Applications

L'ultrafiltration micellaire a été étudiée pour l'extraction de molécules organiques d'une part et la concentration et l'extraction de cations métalliques d'autre part. En ce qui concerne l'extraction de molécules organiques, le Tableau 4-3 présente quelques études illustrant l'efficacité de cette technique et la diversité des polluants extraits (colorants, extractants dans le domaine de l'industrie nucléaire, composés organiques volatils).

Polluants extraits	Tensioactif	Ω (%)	Référence
Benzène	CPC	88,4	[154]
Phénol	OMD-11	>75%	[17]
Bleu de méthylène	SDS	>97%	[19]
Di-butyl phosphate (DBP)	SDS	>90%	[18]

Tableau 4-3 : Extraction micellaire de polluants organiques par MEUF.
 Une description des tensioactifs cités dans ce tableau est proposée en Annexe 1.

En ce qui concerne l'extraction de cations métalliques deux stratégies peuvent être envisagées :

- L'utilisation de micelles anioniques qui vont permettre la solubilisation des cations métalliques en pseudophase micellaire par interactions électrostatiques entre les têtes polaires du tensioactif et les cations. Le Tableau 4-4 présente quelques exemples issus de la littérature.

MEUF			
Polluants extraits	Tensioactif	Ω (%)	Référence
Ni(II) et Co(II)	SDS	$\approx 100\%$	[24]
Ni(II), Cu(II), Zn(II) et Cd(II)	DCMA-3Na	De 70 à 100%	[22]
Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II) et Cd(II)	Sulfonates d'alkylbenzènes linéaires	De 70 à 100%	[23]
Cd(II)	Mélanges SDS+Brij 35 ou SDS+Triton X100	De 85 à 100%	[21]

Tableau 4-4 : Extraction micellaire de cations métalliques par MEUF.
 Une description des tensioactifs cités dans ce tableau est proposée en Annexe 1.

- L'utilisation d'un ligand hydrophobe, solubilisé en pseudophase micellaire et présentant de bonnes propriétés complexantes vis-à-vis du cation métallique à extraire. Cette seconde stratégie, développée par Scamehorn *et al.* [161] porte le nom de LM-MEUF (ligand modified micellar enhanced-ultrafiltration) et permet de conférer un caractère sélectif à l'extraction. Le Tableau 4-5 présente quelques exemples de cette stratégie issus de la littérature.

LM-MEUF				
Cation	Extractant	Tensioactif	Ω (%)	Référence
Cu(II)	7-(4-éthyl-1-méthyl-octyl)-8-hydroquinoline (Kelex 100)	CTAB	$\approx 100\%$	[146]
Cu(II)	6-[(dodécyl-amino)méthyl]-2-(hydroxyméthyl)pyridine	Teroxofor A6	$\approx 100\%$	[146, 162]
Co(II) et Ni(II)	Acides organophosphoriques	PONPE-10	80% (Ni) 100% (Co)	[20]
Cu(II)	Acide N-dodécyliminodiacétique	CPC	90%	[161]

**Tableau 4-5 : Extraction micellaire de cations métalliques par LM-MEUF.
Une description des tensioactifs cités dans ce tableau est proposée en Annexe 1.**

Les données reportées dans le Tableau 4-5 illustrent la diversité des extractants et des micelles étudiées. D'une manière générale, l'efficacité de l'extraction par cette méthode est très bonne. Cependant, les taux de réjection présentés en Tableau 4-4 et Tableau 4-5 correspondent aux taux maximum observés. En effet, l'efficacité de l'extraction dépend de différents facteurs.

c) Facteurs influençant l'efficacité de l'extraction

Les facteurs décrits dans la littérature comme affectant l'extraction micellaire par MEUF ou LM-MEUF sont :

- la pression transmembranaire [20],
- le rapport de concentration du cation sur celle du tensioactif [20, 163],

- le rapport de concentration du cation sur celle de l'extractant [146, 162, 163],
- la force ionique [20, 164],
- le pH de la solution [20, 146, 165].

Généralement, des études de variations de ces différents facteurs sont effectuées afin de déterminer les conditions optimales d'extraction. Peu de liens sont établis dans la littérature entre ces variations et la distribution des espèces dans le milieu.

Dans le cadre du Chapitre 3, nous avons pu expliquer l'évolution en fonction du pH des rendements d'extraction du Cu(II) par le ligand octylamide-tartrique en présence de micelles non ioniques de B58 (stratégie de LM-MEUF) grâce à une étude préalable de spéciation. La connaissance des constantes de formation des différents complexes nous a permis de modéliser l'évolution des rendements en fonction du pH et d'identifier les espèces extraites. Forts de cette étude sur le Cu(II), nous avons souhaité démontrer la sélectivité du système extractant ligand octylamide-tartrique-B58 en étudiant des solutions contenant un mélange de Cu(II) et de Ni(II). Pour cela, nous avons, dans un premier temps, établi la distribution des complexes de Ni(II) en fonction du pH. Grâce à cette spéciation, nous pourrions prédire à quel pH effectuer les expériences d'ultrafiltration pour obtenir une extraction sélective.

4.3 LM-MEUF : étude de la sélectivité du système extractant ligand octylamide-tartrique-B58

4.3.1 Choix du système Ni(II)/Cu(II)

Nous avons choisi d'illustrer la sélectivité du système extractant ligand octylamide-tartrique-B58 en nous intéressant à la séparation Ni(II)/Cu(II) [166, 167]. La dépollution des effluents industriels et le fort intérêt économique que représente la valorisation des déchets contenant du nickel¹ ont motivé l'étude de cet élément.

¹ La totalité de la valeur ajoutée créée par les industries du nickel primaire, intermédiaire et de produits manufacturés est estimée à 6 G€.an⁻¹ ; ce secteur industriel emploie 105000 salariés en France.

Selon la directive européenne du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine, une valeur seuil de $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le nickel est imposée. En effet, le nickel est suspecté de présenter des effets cancérogènes. Pour comparaison, la valeur seuil admise pour le cuivre dans les eaux de consommation est de 2 mg.L^{-1} .

La présence de nickel dans l'environnement résulte, pour plus de 84% des émissions, de son utilisation dans la production d'acier et divers alliages (notamment avec le cuivre), dans les batteries, les circuits imprimés. Le nickel existe également naturellement dans l'environnement (la teneur moyenne de l'écorce terrestre en nickel est de 80 ppm). Malgré un déclin des rejets industriels liés à la mise en place de nouvelles technologies de contrôle des émissions de nickel, et un meilleur recyclage des effluents riches en nickel, les apports de cet élément aux milieux aquatiques vont perdurer encore longtemps. Ceci est lié à de multiples raisons :

- difficulté et/ou impossibilité de supprimer le nickel dans certaines applications particulières (alliages, aciers inoxydables),
- durée de vie importante des produits contenant du nickel,
- apports agricoles diffus via les engrais, difficilement contrôlables,
- croissance du marché de l'ensemble des produits contenant du nickel.

Le développement de nouveaux procédés de traitement des effluents riches en nickel est donc un enjeu d'actualité.

4. 3. 2 Complexation du Ni(II) par le ligand octylamide-tartrique en présence de micelles de B58

Nous avons dans un premier temps étudié la complexation du Ni(II) par le ligand octylamide-tartrique en présence de micelles de B58. Pour ce faire, nous avons mené, comme précédemment pour le Cu(II) (Chapitre 3), des études pH-métriques et spectroscopiques.

a) Étude pH-métrique

Tous les dosages pH-métriques ont été réalisés pour une concentration en B58 égale à $4,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et une concentration en ligand octylamide-tartrique égale à

$4,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Dans ces conditions de concentrations, à $T = 25,0^\circ\text{C}$ et $I = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ (KCl) : $\text{pK}_{a,\text{app}}(\text{C}_8\text{TH} / \text{C}_8\text{T}^-) = 4,07$. Nous avons réalisé plusieurs dosages pour des concentrations en Ni(II) variant de $C = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ à $C = 3,6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Les courbes de dosage sont présentées en Figure 4-3.

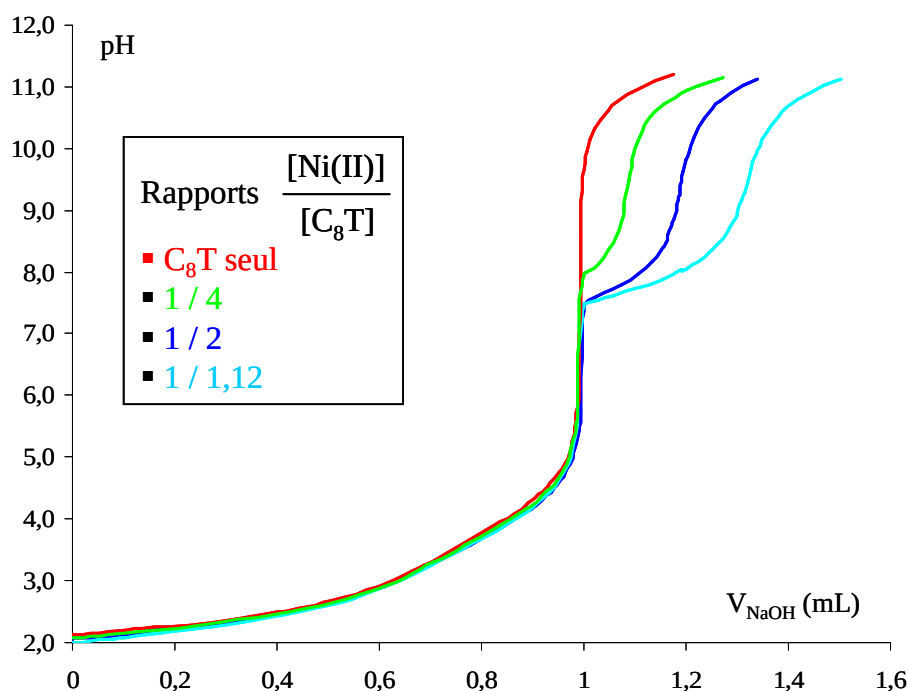
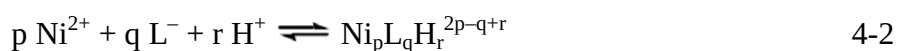


Figure 4-3 : Courbes de dosage en présence de B58 ($4,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) de l'acide octylamide-tartrique (noté C_8T) seul ($4,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) et en présence de Ni(II). Rapports $[\text{Ni(II)}]/[\text{C}_8\text{T}]$ variant de 1/4 à 1/1,12. $T = 25,0^\circ\text{C}$; $I = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ (KCl).

Comme observé précédemment dans le cas du Cu(II) (Figure 3-11, page 141), on observe une modification des courbes de dosage en présence de Ni(II) par rapport au dosage du ligand seul. Plus précisément, une consommation supplémentaire d'ions OH^- en présence de Ni(II) est observée ; celle-ci est proportionnelle à la concentration en Ni(II) dans le milieu et correspond à la déprotonation d'espèces dans la sphère de coordination du cation. Cependant, si on compare la Figure 3-11 et la Figure 4-3, on remarque que les courbes de dosage en présence de Ni(II) s'écartent de la courbe de dosage du ligand seul à des pH plus élevés : non plus au début du dosage (avant le saut de pH), comme c'était le cas pour le Cu(II) mais dans le saut de pH. Cette observation prouve que la complexation du Ni(II) par le ligand octylamide-tartrique a lieu à des pH plus élevés que dans le cas du Cu(II). Ceci est en bon accord avec les différences d'acidité des deux cations : le Cu(II) est un cation plus acide ($\text{pK}_a(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{OH})^+) = 7,54$ à 298,15K [168]) que le Ni(II) ($\text{pK}_a(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}(\text{OH})^+) = 9,3$ à

298,15K [169]) et va déprotoner plus facilement le ligand octylamide-tartrique ou les molécules d'eau présentes dans sa sphère de coordination.

Nous avons traité ces données pH-métriques grâce au programme PSEQUAD [99]. Les espèces formées dans le milieu ainsi que les constantes des équilibres de formation des complexes sont présentées dans les Équation 4-2 et Équation 4-3.



$$\beta_{pqr} = \frac{[\text{Ni}_p\text{L}_q\text{H}_r^{2p-q+r}]}{[\text{Ni}^{2+}]^p [\text{L}^{-}]^q [\text{H}^{+}]^r} \quad 4-3$$

Les résultats des traitements sont présentés dans le Tableau 4-6.

Complexe	$\text{Ni}_2\text{L}_2^{2+}$	$\text{Ni}_2\text{L}_2\text{H}_2^0$	$\text{Ni}_2\text{L}_2\text{H}_3^{-}$
$\log\beta_{pqr}$	$7,9 \pm 0,1$	$-7,37 \pm 0,08$	$-16,24 \pm 0,08$

Tableau 4-6 : Constantes de formation des complexes Ni(II)–ligand octylamide-tartrique en présence de micelles de B58 obtenues grâce au programme PSEQUAD [99] (traitement des données pH-métriques, nombre de points : 331).

$[\text{C}_8\text{T}] = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{B58}] = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $T = 25,0^\circ\text{C}$; $I = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ (KCl).

Comme précédemment dans le cas du Cu(II), les meilleurs paramètres de modélisation ont été obtenus avec un système de complexes dimériques. L'existence de dimères de Ni(II) avec des dérivés d'acide tartrique a été décrite dans la littérature, notamment par Tounsi *et al.* [145].

À partir de ces constantes de formation β_{pqr} , nous avons établi la distribution des complexes dans les conditions des expériences de pH-métrie. Les résultats sont présentés en Figure 4-4.

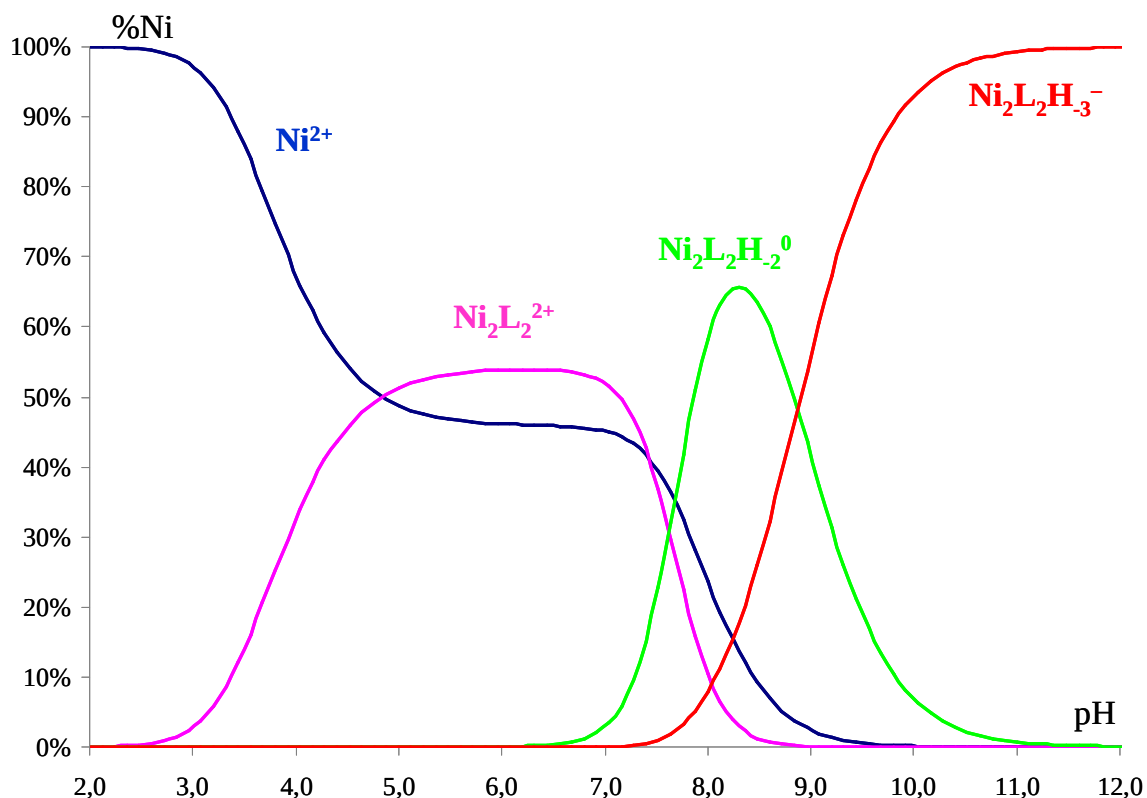


Figure 4-4 : Digramme de distribution des complexes Ni(II)–ligand octylamide-tartrique en fonction du pH.

$[\text{Ni(II)}] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{C}_8\text{T}] = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{B58}] = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 25,0^\circ\text{C}$ et $I = 0,10 \text{ mol.L}^{-1} (\text{KCl})$.

On remarque que le premier complexe de Ni(II) apparaît dès $\text{pH} = 2,5$ mais ce complexe n'est présent qu'au plus à 55% dans le milieu. Il faut attendre $\text{pH} = 9,5$ pour que le Ni(II) libre disparaisse du milieu. Le complexe $\text{Ni}_2\text{L}_2\text{H}_2^0$ apparaît à $\text{pH} = 6,7$ et le complexe $\text{Ni}_2\text{L}_2\text{H}_3^-$ apparaît à $\text{pH} = 7,2$, il est présent à 100% dans le milieu à $\text{pH} = 11,0$.

b) Étude spectroscopique

Nous avons enregistré les spectres UV-visible d'une solution contenant B58 ($4,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), le ligand octylamide-tartrique ($4,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) et Ni(II) ($2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) sur une gamme de pH variant de $\text{pH} = 2,0$ à $\text{pH} = 11,7$. Les résultats sont présentés en Figure 4-5.

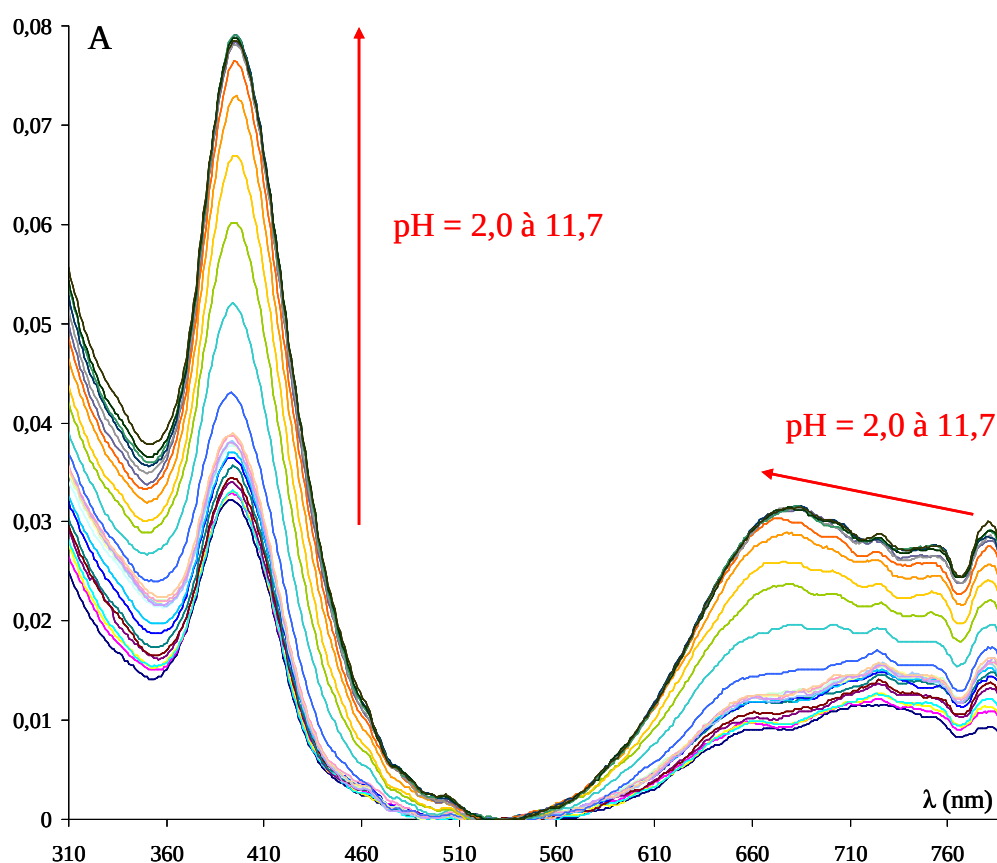


Figure 4-5 : Spectres UV-visible du système Ni(II)–ligand octylamide-tartrique en fonction du pH.
 $[\text{Ni(II)}] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{C}_8\text{T}] = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{B58}] = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 25,0^\circ\text{C}$ et
 $I = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ (KCl).

On observe des déplacements de bandes dans la gamme de longueurs d'onde : 560–770 nm et une augmentation de l'intensité de la bande d'absorption du Ni(II) à 395 nm. Ces observations sont caractéristiques d'une complexation du Ni(II) et de modifications dans la sphère de coordination du cation dans cette gamme de pH. Nous avons analysé ces spectres UV-visible par le programme pHab2006 [137, 138]. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4-7.

Complexe	$\text{Ni}_2\text{L}_2^{2+}$	$\text{Ni}_2\text{L}_2\text{H}_2^0$	$\text{Ni}_2\text{L}_2\text{H}_3^-$
$\log\beta_{\text{pqr}}$	$8,01 \pm 0,03$	$-8,06 \pm 0,03$	$-16,75 \pm 0,05$

Tableau 4-7 : Constantes de formation des complexes

Ni(II)–ligand octylamide-tartrique en présence de micelles de B58.

Valeurs obtenues grâce au programme pHab2006 (traitement des données UV-visible, nombre de spectres : 28). $[\text{C}_8\text{T}] = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Ni(II)}] = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{B58}] = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $T = 25,0^\circ\text{C}$;
 $I = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ (KCl).

Nous avons pu analyser les données spectroscopiques par un système de complexes identique à celui établi par étude pH-métrique. Par comparaison du Tableau 4-6 et du Tableau 4-7, on observe un bon accord entre les valeurs des constantes de formation déterminées par pH-métrie et UV-visible.

Afin d'obtenir quelques informations sur la sphère de coordination du Ni(II), nous avons enregistré les spectres de dichroïsme circulaire dans les mêmes conditions que l'étude UV-visible. Les résultats sont présentés en Figure 4-6.

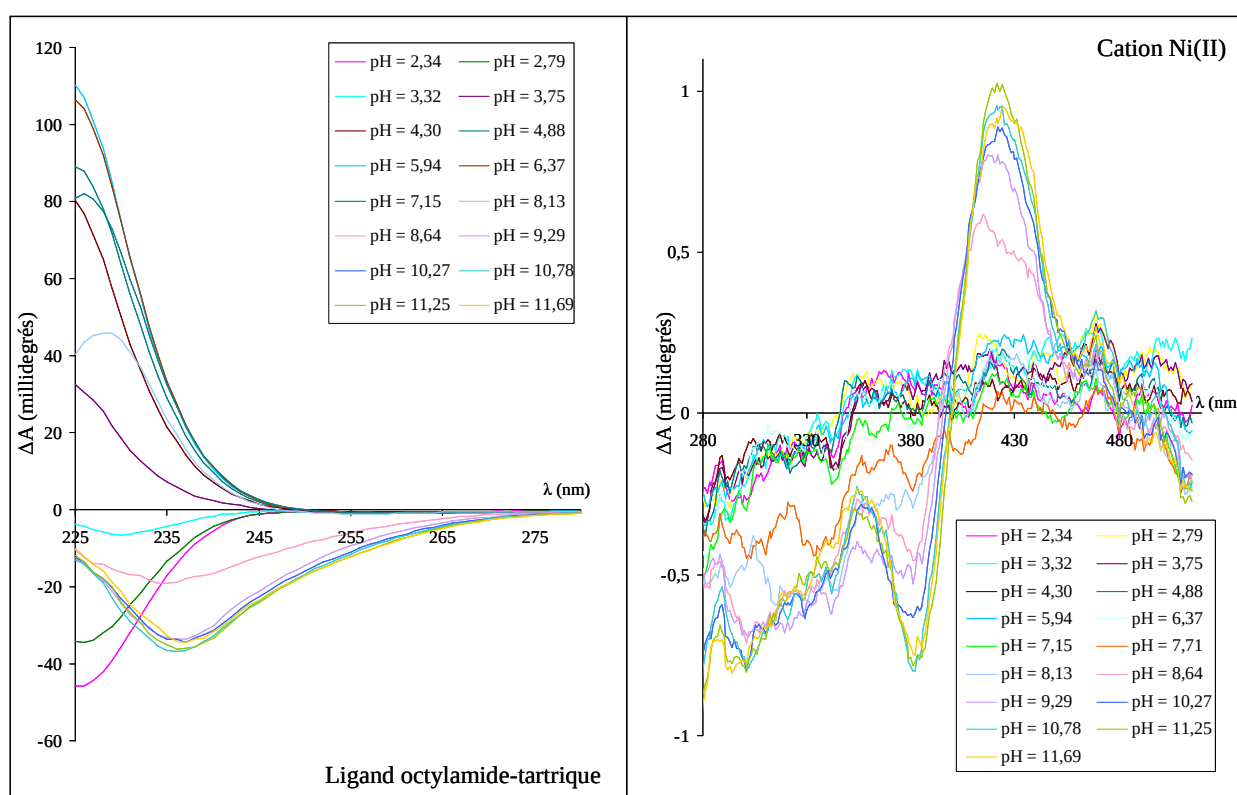


Figure 4-6 : Spectres de dichroïsme circulaire du système Ni(II)-ligand octylamide-tartrique en fonction du pH.
 $[\text{Ni(II)}] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{C}_8\text{T}] = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{B58}] = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 25,0^\circ\text{C}$ et $I = 0,10 \text{ mol.L}^{-1} (\text{KCl})$.

Conformément aux spectres UV-visible présentés en Figure 4-5, le signal dichroïque du Ni(II) complexé par le ligand octylamide-tartrique est attendu dans les gammes de longueurs d'onde 360–460 nm et 560–780 nm. La Figure 4-6 présente les spectres de dichroïsme circulaire enregistrés de 280 à 520 nm. On observe l'apparition d'un signal dichroïque très peu intense entre pH = 7,15 et pH = 7,71 qui s'intensifie vers pH = 8,13. Ce signal présente une bande négative autour de 330 nm. Entre pH = 8,13 et pH = 8,64, on observe une modification du

signal dichroïque avec l'apparition d'une inversion autour de 400 nm : le signal présente une bande négative à 380 nm et une bande positive à 430 nm. Dans tous les cas, l'intensité des signaux est très faible. Pour observer des signaux plus intenses, nous nous sommes intéressés aux spectres enregistrés entre 225 et 275 nm, qui correspondent aux bandes d'absorption du ligand octylamide-tartrique. Par balayage du pH de pH = 2,34 à pH = 11,69, on passe de la forme protonée C_8TH à la forme déprotonnée du ligand C_8T^- , ce qui se traduit sur le spectre par une inversion de bande, d'abord négative et centrée à 225 nm puis positive. L'intensification de cette bande positive et centrée à 225 nm entre pH = 4,30 et pH = 5,94 peut correspondre à la complexation du Ni(II) par le ligand (complexe $Ni_2L_2^{2+}$). À pH = 6,34, on observe une diminution de l'intensité de la bande intense à 225 nm puis dès pH = 7,15 un déplacement de cette bande vers les longueurs d'onde plus élevées (maximum vers 230 nm). Entre pH = 8,13 et pH = 8,64, cette bande devient négative et s'intensifie. On observe la prédominance d'une espèce entre pH = 10,27 et pH = 11,69 présentant un signal dichroïque négatif et centré à 237 nm.

Les expériences de dichroïsme circulaire confirment donc la formation de 3 complexes de Ni(II) (le premier complexe formé, c'est-à-dire M_2L_2 , est cependant impossible à détecter dans la zone d'absorption du cation). Ainsi, ces observations démontrent l'apparition d'une espèce entre pH = 8,13 et pH = 8,64 qui semble correspondre au complexe $Ni_2L_2H_3^-$ identifié en pH-métrie et UV-visible. Cette espèce présente un signal dichroïque, ce qui indique sans doute une participation des groupements hydroxyles du ligand portés par les atomes de carbone C^2 et C^3 du ligand octylamide-tartrique (Figure 2-1). L'espèce $Ni_2L_2H_2^0$ est mise en évidence entre pH = 6,34 et pH = 8,13. Le signal dichroïque du Ni(II) dans ce complexe est très faible, ce qui démontre une interaction cation-ligand plus faible que dans le cas du Cu(II).

4. 3. 3 Extraction du Ni(II) par LM-MEUF : influence du pH

Nous avons dans un premier temps cherché à prévoir l'évolution des rendements d'extraction par ultrafiltration micellaire en fonction du pH. Pour cela, nous avons établi la distribution des complexes en fonction du pH dans les conditions des expériences d'ultrafiltration micellaire ($[Ni(II)] = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[C_8T] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) à partir des constantes de formation des complexes mesurées par études pH-métriques. Le diagramme de distribution est présenté en Figure 4-7.

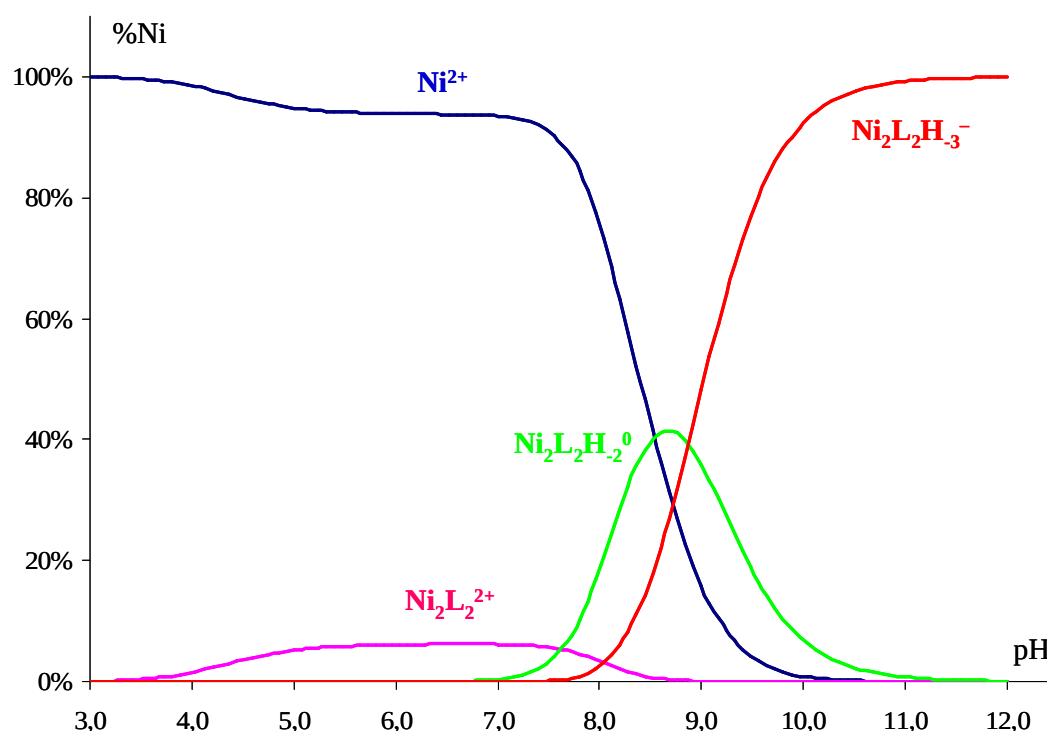


Figure 4-7 : Digramme de distribution des complexes Ni(II)-ligand octylamide-tartrique en fonction du pH dans les conditions des expériences d'ultrafiltration.

$[\text{Ni(II)}] = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{C}_8\text{T}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{B58}] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 25,0^\circ\text{C}$ et $I = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ (KCl). Tracé à partir des résultats pH-métriques.

On observe que jusqu'à $\text{pH} = 7,5$, le nickel se trouve majoritairement sous forme d'ions Ni^{2+} libres dans le milieu. Ce n'est qu'à partir de $\text{pH} = 7,0$ que la concentration en ions Ni^{2+} complexés commence à croître. À partir de $\text{pH} = 10,0$, 100% des ions Ni^{2+} sont complexés ($\text{Ni}_2\text{L}_2\text{H}_3^-$). Si on prend en compte les résultats obtenus pour le système Cu(II)-ligand octylamide-tartrique-B58 au Chapitre 3, on peut formuler les hypothèses suivantes :

- le complexe $\text{Ni}_2\text{L}_2^{2+}$ n'est pas extrait dans les micelles de B58 car c'est un complexe cationique,
- les complexes $\text{Ni}_2\text{L}_2\text{H}_2^0$ et $\text{Ni}_2\text{L}_2\text{H}_3^-$ sont extraits à 100% dans les micelles de B58 (complexe neutre, peu soluble dans l'eau d'une part et complexe anionique d'autre part).

À partir de ces hypothèses et après s'être assuré par des expériences d'ultrafiltration que le cation Ni^{2+} libre n'est présent qu'en phase aqueuse, le rendement R s'exprime suivant l'Équation 4-4 :

$$R = \left(1 - \frac{n_{\text{aq}}}{n_0} \right) \quad 4-4$$

où n_{aq} représente le nombre de moles de Ni(II) en phase aqueuse (c'est-à-dire non solubilisé dans les micelles de B58) et n_0 , le nombre de moles total de Ni(II) avant filtration. La Figure 4-8 présente en trait plein les rendements calculés à partir de ces hypothèses en fonction du pH.

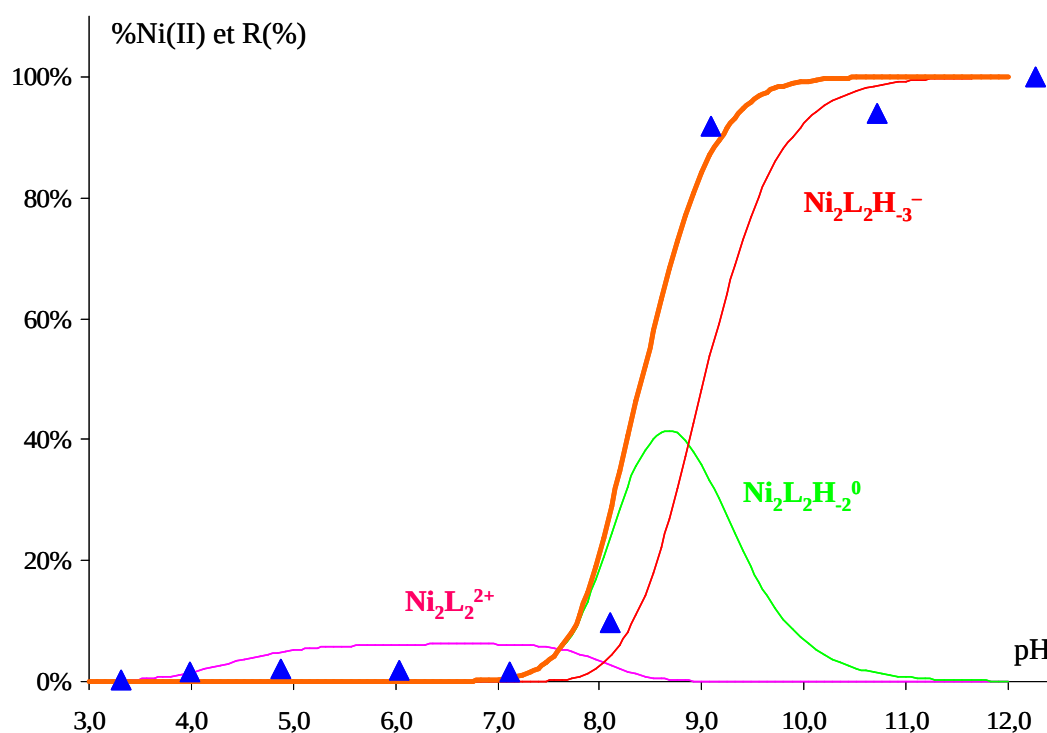


Figure 4-8 : Rendement d'ultrafiltration expérimentaux, R ($\blacktriangle$) et calculés, à partir de l'Équation 4-4, R_{calc} (—) en fonction du pH pour le système Ni(II) -ligand octylamide-tartrique-B58.

$T = 25^\circ\text{C}$, $I = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{C}_8\text{T}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Ni(II)}] = 5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{B58}] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Nous avons réalisé des expériences d'ultrafiltration micellaire de solutions contenant le ligand octylamide-tartrique ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), le cation Ni^{2+} ($5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) et le B58 ($1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) selon le principe décrit au Chapitre 3 (page 150). Les résultats sont présentés en Figure 4-8 (sous la forme de motifs $\blacktriangle$). On observe un bon accord entre les prévisions d'évolution des rendements d'ultrafiltration en fonction du pH basées sur la spéciation et l'évolution expérimentale. On observe que les rendements d'extraction du Ni(II)

sont très faibles jusqu'à $\text{pH} = 8,0$ puis augmentent brutalement pour devenir proches de 100% à $\text{pH} = 9,0$. Cette gamme de $\text{pH} = 8-9$ correspond à l'apparition du complexe $\text{Ni}_2\text{L}_2\text{H}_{-3}^-$ et à la disparition du Ni^{2+} non complexé dans le milieu.

Cette étude démontre l'efficacité du système ligand octylamide-tartrique-B58 pour extraire le Ni(II) à des pH toutefois relativement élevés. On peut ainsi envisager extraire le Ni(II) à $\text{pH} = 10,0$ et le désextraire par variation de pH (ajuster le pH à 6,0 par exemple pour désextraire). Si on compare la Figure 3-18 (page 153) et la Figure 4-8, on remarque que l'extraction du Cu(II) par ce système extractant commence à des pH plus bas, ce qui laisse présager une possibilité d'extraction sélective du Cu(II) par rapport au Ni(II) en se plaçant dans une zone de pH bien choisie.

4. 3. 4 Séparation Cu(II)/Ni(II) par LM-MEUF

La Figure 4-9 résume les résultats obtenus séparément pour l'extraction des ions Ni(II) et Cu(II) par le système ligand octylamide-tartrique-B58.

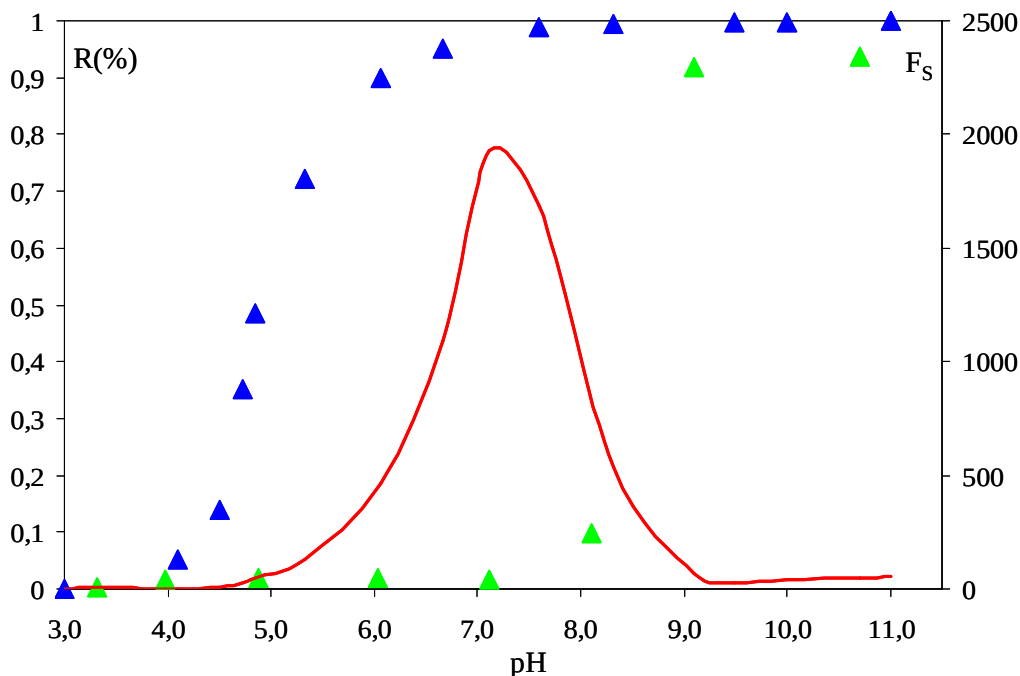


Figure 4-9 : Rendements d'ultrafiltration R en fonction du pH pour le système Cu(II)–ligand octylamide-tartrique-B58 (▲) et Ni(II)–ligand octylamide-tartrique-B58 (▲). Facteur de séparation F_s (—) en fonction du pH (F_s est défini en Équation 4-5).

$T = 25^\circ\text{C}$, $I = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ (KCl), $[\text{C}_8\text{T}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Ni(II)}]$ et $[\text{Cu(II)}] = 5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{B58}] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Il est possible de prévoir, à partir de ces résultats expérimentaux, la gamme de pH pour laquelle la séparation des deux cations est optimale. Pour cela, nous avons calculé à différents pH le facteur de séparation, noté F_S et défini en Équation 4-5.

$$F_S = \frac{D_{Cu}}{D_{Ni}} \quad 4-5$$

avec D_{Cu} et D_{Ni} les coefficients de distribution du Cu(II) et du Ni(II) définis en Équations 4-6 et 4-7.

$$D_{Cu} = \frac{(Cu)_m}{(Cu)_{aq}} \quad 4-6$$

$$D_{Ni} = \frac{(Ni)_m}{(Ni)_{aq}} \quad 4-7$$

Avec $(i)_m$ et $(i)_{aq}$ les concentrations totales en cations dans la pseudophase micellaire et dans la phase aqueuse. Les concentrations sont définies par rapport au volume de chaque phase et sont calculées à l'aide de dosages par spectroscopie d'absorption atomique. Plus F_S est élevé, plus la séparation du Cu(II) et du Ni(II) est efficace.

D'après la Figure 4-9, F_S est égal à 0 jusqu'à $pH \approx 4,5$ puis croît jusqu'à $pH \approx 7$, F_S décroît à partir de $pH \approx 7$ et redevient très faible à partir de $pH \approx 9$. La valeur maximale de F_S est d'environ 2000.

En milieu industriel, les séparations de cations sont généralement réalisées en milieu acide [170]. Afin de démontrer l'intérêt de cette technique séparative, nous avons réalisé des expériences d'ultrafiltration sur des solutions contenant du Cu(II) ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) et du Ni(II) ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) à $pH = 6,2$. À ce pH, on prévoit un facteur de séparation F_S supérieur à 500. Le Tableau 4-8 présente les concentrations en Cu(II) et Ni(II) mesurées par dosage par spectroscopie d'absorption atomique. Les expériences d'ultrafiltration ont été réalisées pour des pH et des concentrations initiales en Cu(II) variables.

		C_R (mol.L ⁻¹)	C_F (mol.L ⁻¹)	R
pH 6,2	Ni(II)	$4,51 \times 10^{-4}$	$4,44 \times 10^{-4}$	1%
	Cu(II)	$8,27 \times 10^{-4}$	$5,5 \times 10^{-6}$	93%
	Ni(II)	$4,13 \times 10^{-4}$	$4,13 \times 10^{-4}$	0%
	Cu(II)	$2,02 \times 10^{-4}$	$3,14 \times 10^{-6}$	100%
	Ni(II)	$4,65 \times 10^{-4}$	$4,63 \times 10^{-4}$	0%
	Cu(II)	$8,24 \times 10^{-5}$	$2,1 \times 10^{-6}$	97%
pH 11,0	Ni(II)	$8,49 \times 10^{-4}$	$3,6 \times 10^{-7}$	100%
	Cu(II)	$8,56 \times 10^{-4}$	$6,4 \times 10^{-7}$	98%

Tableau 4-8 : Ultrafiltration micellaire de solutions contenant un mélange de Cu(II) et de Ni(II) à différents pH et dans différentes conditions de concentrations.

Valeurs des concentrations en cation dans le rétentat (C_R), dans le filtrat (C_F) (mesurées par spectroscopie d'absorption atomique) et du rendement d'extraction R. $[C_8T] = 1,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹; $[B58] = 1,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹; $[Ni^{2+}] = 5,0 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹; $[Cu^{2+}]$ variant de 5×10^{-4} mol.L⁻¹ à 5×10^{-5} mol.L⁻¹; $T = 25^\circ C$; $I = 0,10$ mol.L⁻¹ (KCl).

On remarque qu'à pH = 6,2, on obtient une extraction sélective du Cu(II) par rapport au Ni(II). À pH = 11,0, les deux cations sont extraits de manière quantitative, sans aucune sélectivité. Ces résultats sont en parfait accord avec les prévisions effectuées par l'étude des facteurs de séparation; ce qui prouve que la complexation des cations est peu modifiée lorsque les cations Cu(II) et Ni(II) sont présents simultanément dans la solution. Cette étude démontre la sélectivité du système ligand octylamide-tartrique-B58 pour l'extraction du Cu(II) et du Ni(II). Par effet de pH cette sélectivité peut être modulée à souhait et la dés extraction des cations peut être réalisée.

Nous avons étudié l'effet de la concentration en cation sur cette sélectivité. Pour ce faire, nous avons réalisé des expériences d'ultrafiltration à pH = 6,2 pour des concentrations en Ni(II) d'environ 5×10^{-4} mol.L⁻¹ et des concentrations en Cu(II) de $1,0 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ et $5,0 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹. Les rendements d'extraction du Cu(II) demeurent très bons et les rendements d'extraction du Ni(II) très faibles, ce qui prouve que la sélectivité n'est pas modifiée par ces variations de concentrations.

4. 3. 5 Conclusion

Ces études permettent de mettre en évidence les avantages du système ligand octylamide-tartrique-B58 pour l'extraction de cations de la famille des métaux de transition. Ainsi, on observe :

- de bons rendements d'extraction au-delà de pH = 4 pour le Cu(II) et de pH = 8 pour le Ni(II),
- un très faible rejet de B58 dans le filtrat du fait de sa très faible CMC ; ce qui prouve l'intérêt de travailler avec des tensioactifs non ioniques qui présentent des CMC beaucoup plus faibles que les tensioactifs cationiques et anioniques.
- une sélectivité de la technique LM-MEUF du fait de la présence d'un ligand possédant des propriétés complexantes sélectives suivant le pH.

Cependant, ce système extractant présente différents inconvénients, dans l'objectif de respecter les concepts de la chimie verte :

- l'emploi d'un tensioactif non ionique dérivé des coupes pétrolières non biodégradable est requis,
- on constate une faible efficacité moléculaire¹ du fait des rapports de concentrations du tensioactif et du ligand [171].

Une approche possible pour corriger ces problèmes est l'utilisation de tensioactifs présentant des propriétés complexantes vis-à-vis du cation cible et des propriétés d'auto-organisation dans le milieu. Afin de répondre aux contraintes environnementales, notre choix s'est porté sur des dérivés de sucres biodégradables et biocompatibles : les tensioactifs alkylpolyglucosides (APG).

¹ Dans nos systèmes, le tensioactif Brij 58 est en moyenne dix fois plus concentré que le ligand octylamide-tartrique. Or, un ligand est requis pour extraire un cation. L'extraction d'une quantité importante de cation nécessite donc l'utilisation de quantités très importantes de tensioactif non ionique.

4.4 Extraction micellaire à l'aide de micelles complexantes

4.4.1 Présentation de la méthode et choix du tensioactif complexant

a) Les tensioactifs alkylpolyglucosides

Alors que les huiles végétales ou animales sont utilisées depuis longtemps pour la synthèse de tensioactifs tels que les alkyl sulfates ou les alkyl ether sulfates (dont l'exemple le plus connu est le SDS : dodécylsulfate de sodium), la production industrielle de tensioactifs présentant une tête hydrophile dérivée de sucres à partir de ces matières premières renouvelables n'a été développée que récemment [172]. Les tensioactifs ainsi produits sont dérivés de matières premières renouvelables et bon marché : le saccharose, le glucose et le sorbitol. Les structures de ces tensioactifs, produits à l'échelle industrielle, sont présentées en Figure 4-10.

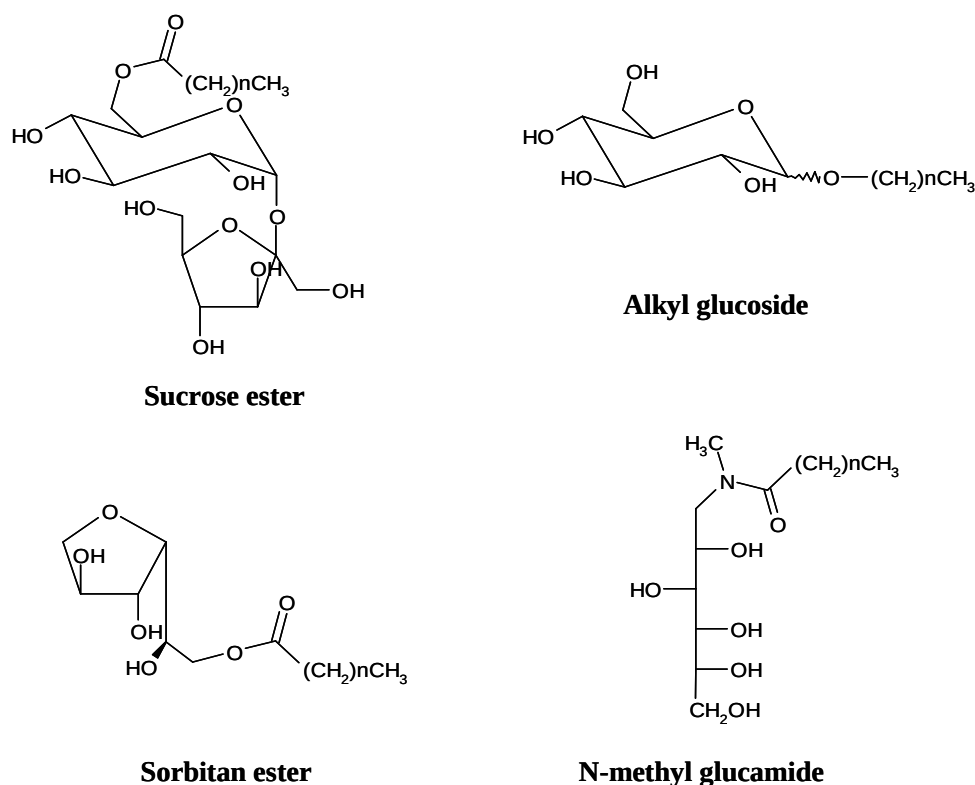


Figure 4-10 : Structures des tensioactifs dérivés de carbohydrates commerciaux.

Notre choix s'est porté sur les alkylglucosides pour lesquels la tête hydrophile et la partie hydrophobe sont liées par une liaison éther, comme indiqué en Figure 4-10. La notation usuelle pour ces molécules amphiphiles est C_mG_n , avec m le nombre d'atomes de carbones de la chaîne hydrophobe et n le degré de polymérisation de la tête hydrophile [173]. Le procédé industriel de synthèse consiste à déplacer l'équilibre d'acétalisation du glucose par un alcool à longue chaîne, en utilisant d'une part un excès d'alcool et en distillant d'autre part au fur et à mesure l'eau formée [174]. Si ce procédé est efficace en termes de rendements (70% de taux de transformation de glucose), les températures élevées utilisées conduisent à un taux de polymérisation important du glucose qui peut réagir sur lui-même : on parle donc d'alkyl**poly**glucosides, notés APG.

Les tensioactifs APG sont très importants en formulation courante (en détergence « douce », c'est-à-dire solubilisation non agressive des corps gras, dans les lessives, les shampooings) et donc de gros tonnage. Nous avons choisi de travailler avec des APG fournis par la société Cognis ¹, produits à l'échelle industrielle et de faible coût.

Pour déterminer la composition de l'échantillon commercial, nous avons, dans un premier temps, effectué des analyses par spectrométrie de masse (Figure 4-11) qui nous ont permis d'identifier la présence de quatre dérivés de carbohydrates dans l'échantillon, de type C_8G_1 et $C_{10}G_1$ (tête glucoside) et C_8G_2 et $C_{10}G_2$ (tête maltoside). Afin de déterminer la proportion de chaque dérivé dans l'échantillon, nous avons réalisé des analyses de RMN ^1H qui nous ont permis de déterminer la distribution des oligomères dans l'échantillon. Les résultats sont présentés en Figure 4-12.

¹ <http://www.cognis.com/company/>

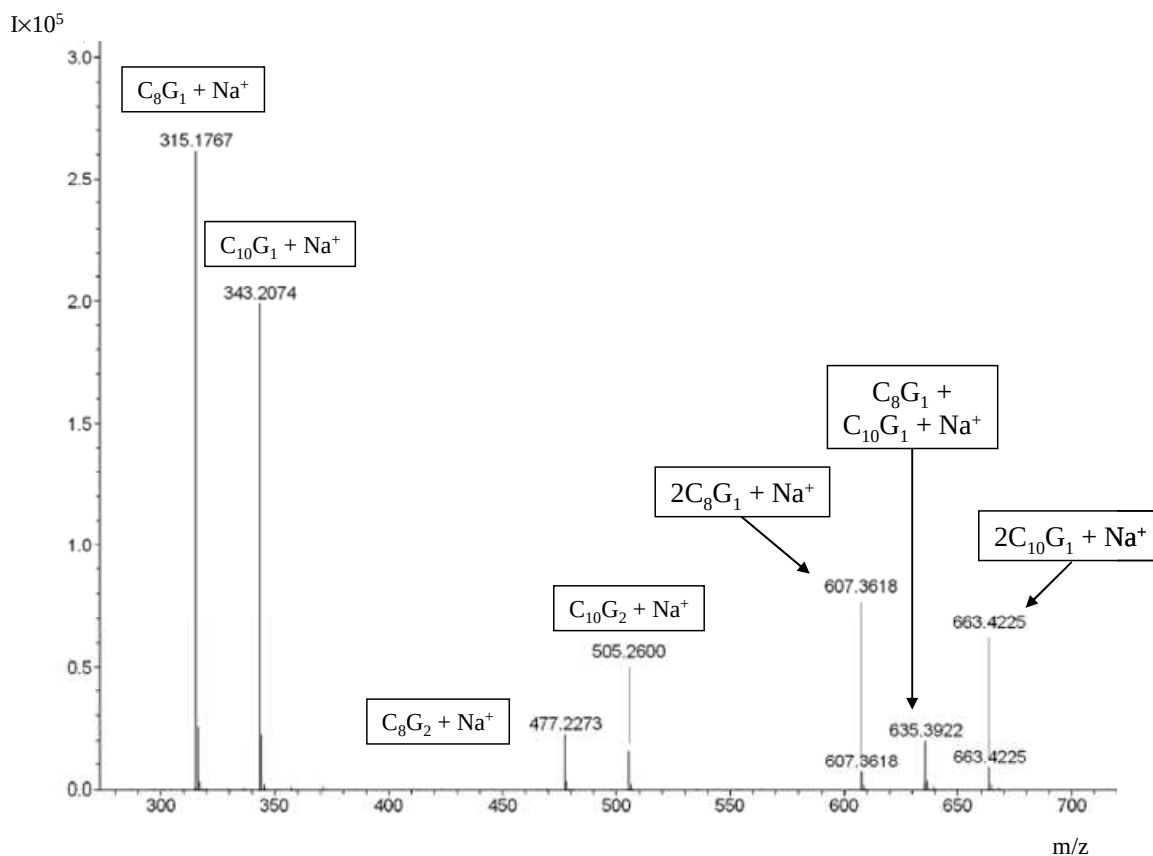


Figure 4-11 : Spectre de masse d'un échantillon de tensioactifs alkylpolyglucosides (Glucopon 215 UP, Cognis).

Identification des dérivés de carbohydrates présents dans l'échantillon : (a) C_8G_1 ($m/z = 315,1767$), (b) $C_{10}G_1$ ($m/z = 343,2074$), (c) C_8G_2 ($m/z = 477, 2273$), (d) $C_{10}G_2$ ($m/z = 505, 2600$).

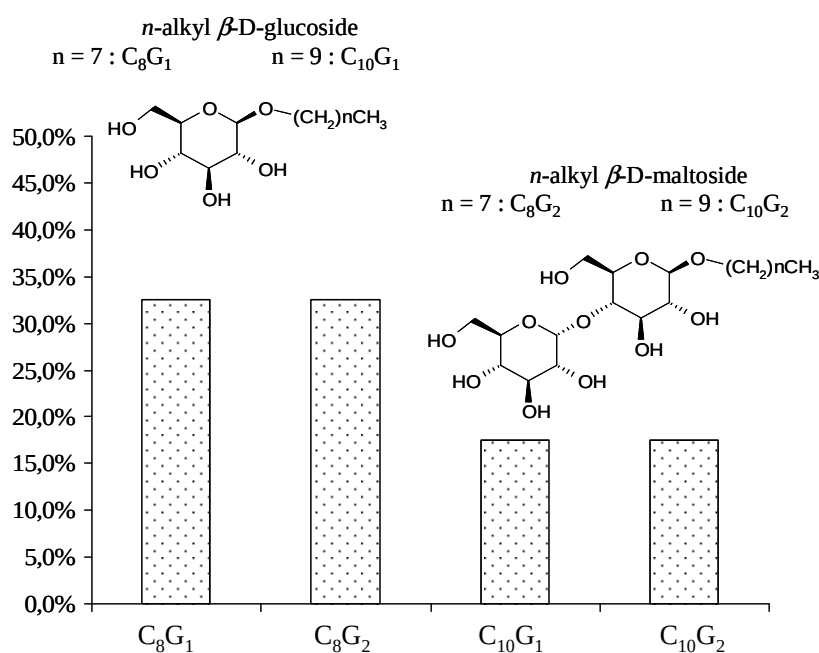


Figure 4-12 : Distribution des oligomères dans l'échantillon d'APG Cognis déterminée par spectroscopie RMN ^1H (D_2O ; $T = 25^\circ C$).

Ces analyses démontrent que ce produit commercial est constitué de 65% de chaînes octyle pour 35% de chaînes décyle et d'un mélange de 50% de têtes maltoside et 50% de têtes glucoside, ce qui est en bon accord avec les données de la littérature [175, 176]. Ce mélange de tensioactifs dérivés de carbohydrates présente une CMC égale à $1,1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

b) Stratégie d'utilisation des micelles complexantes

Les tensioactifs dérivés de sucres sont des molécules à haute valeur ajoutée dans lesquelles les têtes polaires dérivées de carbohydrates ont une place tout à fait privilégiée, jouant un rôle beaucoup plus important que d'apporter l'hydrosolubilité à l'ensemble amphiphile qu'elles constituent. En modifiant les têtes polaires, les propriétés des molécules peuvent être modulées. Différentes études sur des dérivés d'APG ont été menées. On peut ainsi citer les travaux de Rico-Lattes *et al.* sur les tensioactifs dérivés de sucres bioactifs [174] ou les travaux de Larpent *et al.* sur les tensioactifs dérivés de sucres à propriétés complexantes, utilisés pour l'extraction de cations par point de trouble [177, 178].

Dans le but de développer un procédé d'extraction par ultrafiltration micellaire applicable à l'échelle industrielle, nous avons préféré, dans le cadre de notre étude, travailler avec des APG industriels de faible coût, constitués d'un mélange de *n*-décyl β -D-maltoside (C_{10}G_2), *n*-octyl β -D-maltoside (C_8G_2), *n*-décyl β -D-glucoside (C_{10}G_1) et *n*-octyl β -D-glucoside (C_8G_1).

La complexation de différents cations par des dérivés de carbohydrates associant les propriétés complexantes des groupements hydroxyles et de groupements ancreurs (acide carboxylique, amide) a été démontrée [179]. Dans notre cas, on peut envisager une complexation des cations cibles par les groupements hydroxyles des motifs maltoside et glucoside. De plus, il a été démontré que cette famille de tensioactifs était adaptée au procédé d'ultrafiltration micellaire [173, 175]. La CMC plus élevée dans le cas des APG ($1,1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) par rapport au B58 ($3,5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) ne constitue pas un problème dans la mesure où ce tensioactif est biodégradable et biocompatible (les faibles quantités de tensioactifs dans le filtrat n'engendrent pas de toxicité).

Le système extractant proposé dans le cadre de cette étude diffère du système précédent dans la mesure où les APG permettent à la fois de former les micelles et de complexer les cations cibles ; on obtient ainsi des métallomicelles [11]. Quelques études d'extraction de cations par cette stratégie de micelles complexantes ont été réalisées [11, 14, 171, 177]. La principale difficulté de cette approche réside dans les profonds changements de structures et de solubilité des tensioactifs une fois complexés [180]. Ces changements sont souvent imprévisibles, bien que certaines molécules amphiphiles présentant des propriétés tensioactives et complexantes indépendantes aient été décrites [171, 177].

Nous avons dans un premier temps étudié la complexation du Cu(II) par le méthyl α -D-glucoside (molécule hydrosoluble utilisée pour étudier les propriétés complexantes en « conditions monomères ») puis par les APG, avant de mener des expériences d'ultrafiltration micellaire.

4. 4. 2 Extraction du Cu(II) par des micelles d'alkylpolyglucosides (APG)

a) Étude de la complexation en « conditions monomères »

Afin de mener les études de complexation du Cu(II) par les alkylpolyglucosides en « conditions monomères », nous avons travaillé avec le méthyl α -D-glucoside (noté C₁G₁), ligand hydrosoluble dont la structure est présentée en Figure 4-13.

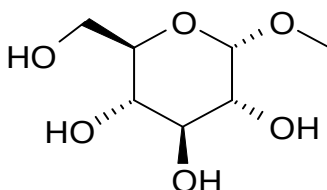


Figure 4-13 : Structure du méthyl α -D-glucoside, noté C₁G₁.

Des études simultanées de pH-métrie et de spectroscopie UV-visible ont été réalisées dans les conditions de concentrations décrites dans le Tableau 4-9.

$[\text{Cu}^{2+}]$ (mol.L ⁻¹)	$[\text{C}_1\text{G}_1]$ (mol.L ⁻¹)	Rapport
$2,0 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-2}$	1/1
$1,3 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-2}$	1/1,5
$6,7 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-2}$	1/3
$2,0 \times 10^{-3}$	$7,2 \times 10^{-2}$	1/36

Tableau 4-9 : Conditions d'étude du système Cu(II)–C₁G₁. T = 25,0°C.

Quel que soit le rapport de concentrations $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{C}_1\text{G}_1]$, on observe la formation d'un précipité à partir de pH $\approx$ 6 qui persiste jusqu'à la fin du dosage. Ce précipité est sans doute l'hydroxyde de Cu(II), Cu(OH)₂. Cette étude prouve donc que le ligand C₁G₁ ne présente pas de propriétés complexantes vis-à-vis du Cu(II). Ce résultat peut s'expliquer par l'absence de groupement ancrant dans la structure de C₁G₁ tel qu'un groupement acide carboxylique ou amine, indispensable à la complexation du Cu(II) [179]. Nous avons cependant repris la même étude en « conditions micellaires ».

b) Étude de la complexation en « conditions micellaires »

Nous avons enregistré simultanément les courbes de dosage pH-métrique et les spectres UV-visible de solutions contenant le système Cu(II)–APG. Plusieurs dosages pour des concentrations en Cu(II) variant de $C = 1,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ à $C = 1,15 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹ et des concentrations en APG variant de $C = 1,18 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹ à $C = 1,18 \times 10^{-1}$ mol.L⁻¹ ont été réalisés (rapports [cation]/[APG] variant de 1/36 à 1/7,7). Dans certaines conditions de concentrations (rapports [cation]/[APG] les plus élevés), nous avons observé la formation de précipités. Cependant, dans des rapports [cation]/[APG] relativement faibles, aucun précipité n'est formé dans le milieu. Les courbes UV-visible enregistrées dans ces conditions sont présentées en Figure 4-14. On observe un déplacement des maxima d'absorption du Cu(II) vers les faibles longueurs d'onde lorsque le pH augmente. La sphère de coordination du Cu(II) est donc modifiée. Il semble donc que le Cu(II) soit complexé par le mélange des ligands C₈G₂, C₈G₁, C₁₀G₂ et C₁₀G₁ micellisés.

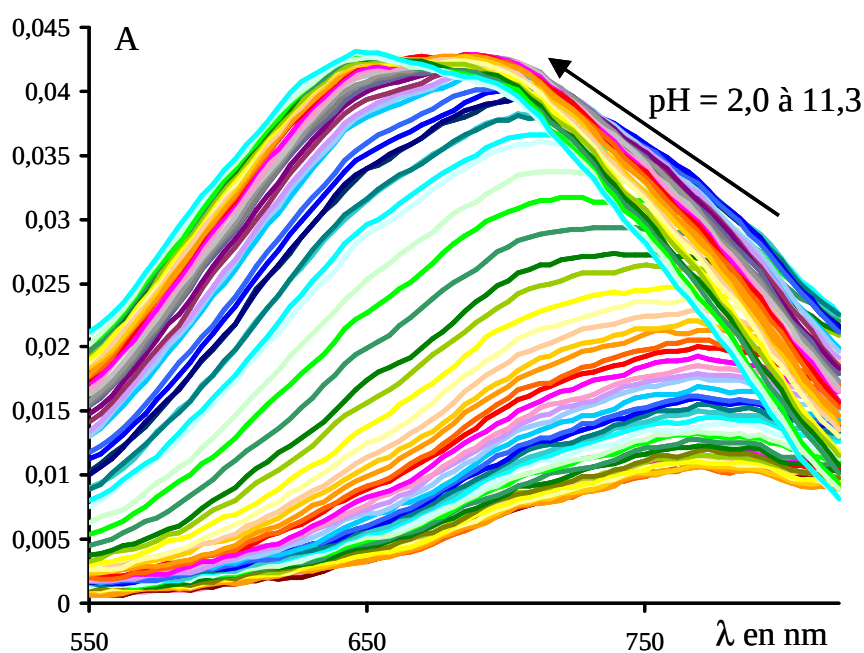
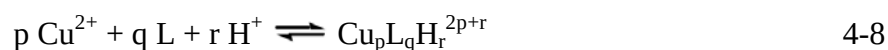


Figure 4-14 : Spectres UV-visible du système Cu(II) –APG.
 $[\text{Cu(II)}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{APG}] = 3,6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 25,0^\circ\text{C}$.

Nous avons traité les données UV-visible grâce au programme pHab2006 [137, 138]. Les espèces formées dans le milieu ainsi que les constantes des équilibres de formation des complexes sont présentées en Équation 4-8 et Équation 4-9.



$$\beta_{pqr} = \frac{[\text{Cu}_p\text{L}_q\text{H}_r^{2p+r}]}{[\text{Cu}^{2+}]^p [\text{L}]^q [\text{H}^+]^r} \quad 4-9$$

Contrairement aux systèmes précédemment étudiés, les ligands C_8G_2 , C_8G_1 , C_{10}G_2 et C_{10}G_1 ne sont pas déprotonnés dans l'eau entre $\text{pH} = 2$ et $\text{pH} = 12$. Le ligand L correspond donc à C_8G_2 , C_8G_1 , C_{10}G_2 et C_{10}G_1 sans distinction. Nous avons analysé les spectres expérimentaux à l'aide de deux systèmes de complexes présentés dans le Tableau 4-10. Pour le système 1, nous avons reporté les valeurs des maxima d'absorption des spectres des espèces séparées dans le Tableau 4-10. Nous avons comparé ces valeurs aux valeurs de longueurs d'onde calculées d'après le modèle de Prenesti *et al.* [141] présenté au Chapitre 3 (page 124) dans l'hypothèse d'une sphère de coordination constituée de groupements hydroxyles (oa et/ou oh, page 130).

Système 1		$\lambda_{\max}$ (nm)		Système 2	
Complexe	$\log\beta_{\text{pqr}}$	expérimentale	calculée	Complexe	$\log\beta_{\text{pqr}}$
CuLH_1^+	$-2,46 \pm 0,01$	788 ± 5	782 ± 17	$\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_2^{2+}$	$-1,03 \pm 0,02$
CuLH_2^0	$-8,44 \pm 0,01$	728 ± 5	728 ± 17	$\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_3^+$	$-5,32 \pm 0,05$
CuLH_3^-	$-16,07 \pm 0,02$	693 ± 5	682 ± 17	$\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_4^0$	$-11,28 \pm 0,06$
CuLH_4^{2-}	$-27,05 \pm 0,03$	646 ± 5	641 ± 17	$\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_5^-$	$-18,32 \pm 0,07$
				$\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_6^{2-}$	$-27,25 \pm 0,04$
				$\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_7^{3-}$	$-38,54 \pm 0,05$

Tableau 4-10 : Systèmes de complexes Cu(II)–APG déterminés par traitement des données UV-visible à l'aide du programme pHab2006 [137, 138] (nombre de spectres : 113). Valeurs des longueurs d'onde maximales issues des spectres séparés (expérimentale) et issues du modèle de Prenesti *et al.* [141] (calculée) pour le système 1. T = 25,0°C.

On observe un très bon accord entre les valeurs de longueurs d'onde maximales issues du traitement des spectres UV-visible par le programme pHab2006 [137, 138] et celles calculées par le modèle de Prenesti *et al.* [141] ce qui tend à confirmer une complexation du Cu(II) par les groupements hydroxyles des têtes polaires maltosides et glucosides, sous l'hypothèse du système 1. Nous avons représenté les courbes de distribution des complexes pour les deux systèmes de complexes (Figure 4-15).

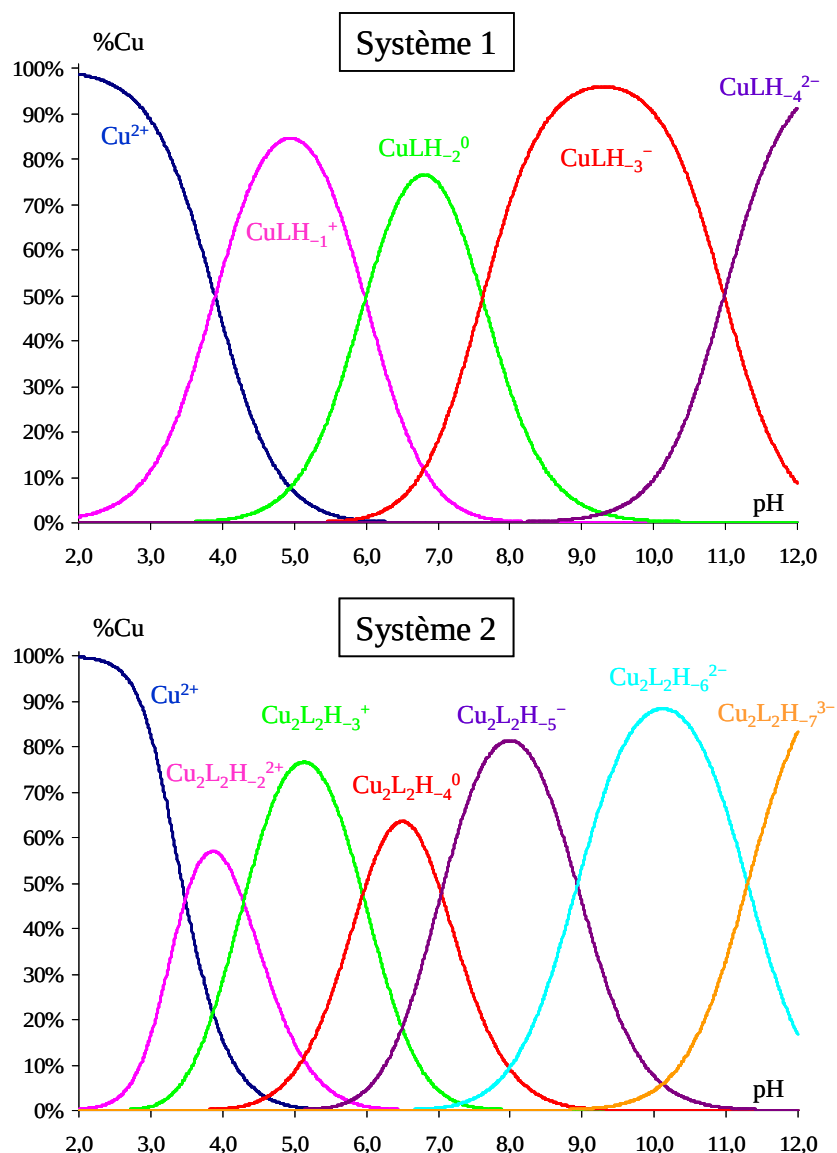


Figure 4-15 : Diagramme de distribution des complexes Cu(II)–APG en fonction du pH dans les conditions des expériences d’ultrafiltration.

$[\text{Cu(II)}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{APG}] = 3,6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 25,0^\circ\text{C}$.

On observe que pour le système 1, le Cu(II) libre disparaît autour de $\text{pH} = 6$ alors que pour le système 2, le Cu(II) libre disparaît dès $\text{pH} = 5$. Pour choisir entre les systèmes de complexes 1 et 2 (Tableau 4-10), il convient de connaître le nombre de déprotonations par cation Cu(II), information à laquelle nous avons accès habituellement par l’exploitation des données pH-métriques. Nous n’avons toutefois pas pu exploiter les courbes de dosage pH-métriques, dans ce cas, en raison de fortes erreurs sur les concentrations totales en acide dans le milieu. Afin de comprendre l’origine de ces imprécisions, nous avons analysé plus en détail l’échantillon d’APG commercial par RMN ^{13}C et avons observé sur le spectre RMN ^{13}C la présence d’un pic à 169 ppm qui ne correspond à aucun des signaux des carbohydrates

considérés. Étant donné que l'échantillon d'APG fourni est conservé à pH = 13, nous suspectons la présence de carbonates qui perturberaient l'interprétation des dosages pH-métriques. Pour palier cet inconvénient, des dosages pH-métriques sur les carbohydrates purs sont envisagés.

Malgré ces imprécisions sur la structure des complexes de Cu(II) formés en présence de micelles d'APG, nous avons réalisé des expériences d'ultrafiltration micellaire à différents pH.

c) Extraction par MEUF

Nous avons réalisé l'ultrafiltration micellaire de solutions contenant du Cu(II) ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) et les APG ($3,6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) sur une gamme de pH variant de pH = 3,0 à pH = 12,0. La Figure 4-16 présente l'évolution des rendements d'extraction du Cu(II) (définis en Équation 3-7) en fonction du pH.

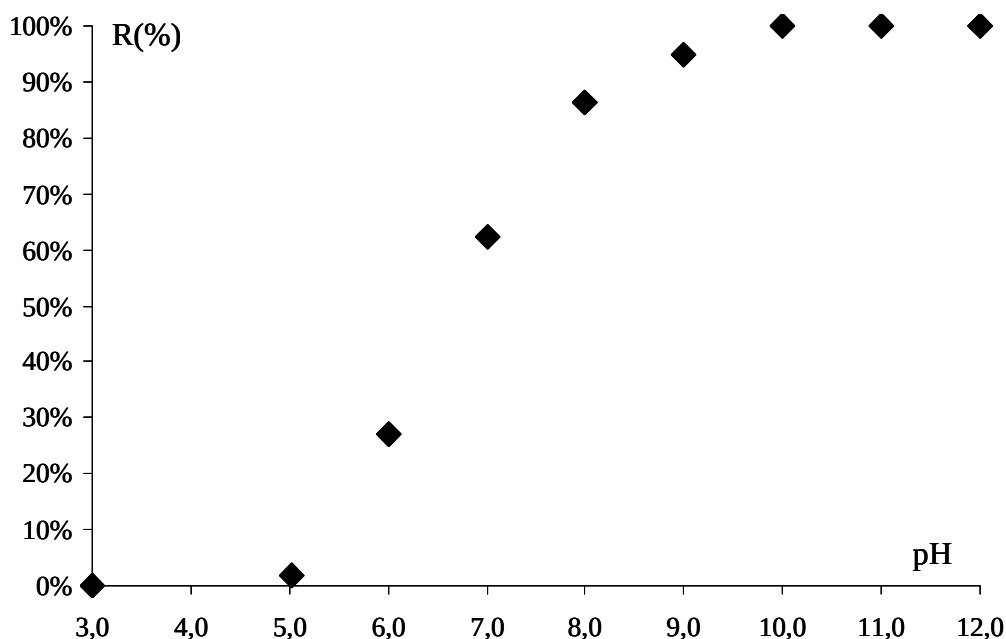


Figure 4-16 : Rendements d'ultrafiltration expérimentaux, R.
[APG] = $3,6 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$, [Cu(II)] = $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$, T = 25°C.

On observe que jusqu'à pH = 5,0, le Cu(II) n'est pas extrait dans les micelles. L'extraction du Cu(II) commence entre pH = 5,0 et pH = 6,0 : les rendements d'extraction

augmentent jusqu'à atteindre 100% à pH = 10,0 et demeurer constants jusqu'à pH = 12,0. Ces expériences prouvent l'efficacité du système pour l'extraction du Cu(II) à des pH toutefois élevés. Cependant, cette technique d'extraction est peu coûteuse (produits commerciaux produits en grands tonnages) et respectueuse de l'environnement.

D'un point de vue fondamental, si on se réfère aux diagrammes de distribution des complexes présentés en Figure 4-15, le premier complexe extrait serait le complexe neutre CuLH_2^0 dans le cas du système 1 ou le complexe $\text{Cu}_2\text{L}_2\text{H}_4^0$ dans le cas du système 2. L'existence de complexes de Cu(II) libres en phase aqueuse est possible compte tenu des concentrations en Cu(II) utilisées ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) et de la CMC des APG ($1,1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$). La complexation des ions Cu(II) en milieu micellaire peut être due :

- À la présence de têtes polaires de type maltoside qui complexeraient le Cu(II) contrairement à la tête glucoside que nous avons étudiée en phase aqueuse. Pour confirmer cette hypothèse, une étude en phase aqueuse de la complexation du Cu(II) par le ligand C_1G_2 est envisagée.
- À la proximité des têtes complexantes dans les micelles qui favoriserait la complexation des cations (**effet de proximité**).

Néanmoins, même si différentes incertitudes persistent quant à la nature des complexes de Cu(II) extraits dans les micelles (dus à la nature commerciale des tensioactifs étudiés), cette étude nous a permis de mettre en évidence une technique d'extraction peu coûteuse et respectueuse des 12 principes de la chimie verte.

4. 4. 3 Extraction du Ni(II) par des micelles d'alkylpolyglucosides (APG)

Nous avons tenté de reproduire les expériences d'extraction décrites ci-dessus avec le cation Ni(II) dans le but d'étudier la sélectivité de la technique. Cependant, nous n'avons pu mettre au point, à l'heure actuelle, des conditions de manipulations où l'on n'observe pas la formation de précipités.

4. 4. 4 Conclusion

Nous avons réalisé l'extraction du Cu(II) par ultrafiltration micellaire à l'aide de micelles complexantes d'alkylpolyglucosides. Ces tensioactifs issus de la biomasse sont biodégradables et produits en gros tonnages (faible coût). Leur mode de synthèse conduit à l'existence d'un mélange de produits que nous avons analysé par spectroscopie RMN et spectrométrie de masse : les APG utilisés sont formés de 32,5% de C₈G₁, 32,5% de C₈G₂, 17,5% de C₁₀G₁ et 17,5% de C₁₀G₂.

De très bons rendements d'extraction du Cu(II) sont observés au-delà de pH = 9,0. Des études pH-métriques et UV-visible ont été menées afin de déterminer la nature des complexes extraits. L'analyse des spectres UV-visible nous a permis de mettre en évidence :

- l'existence de deux systèmes de complexes susceptibles de décrire la spéciation.
- l'implication des groupements hydroxyles des carbohydrates dans la sphère de coordination du cation,

Nous n'avons pas pu choisir entre ces deux systèmes car les expériences pH-métriques s'avèrent délicates à interpréter avec le produit commercial. Des expériences similaires avec des carbohydrates purs sont envisagées.

Nous n'avons pas pu, dans ce cas, mettre en évidence la sélectivité du système extractant car nous avons observé la formation de précipité avec le Ni(II), ce qui met en évidence la complexité de l'étude des micelles complexantes.

4. 5 Conclusion générale du chapitre et perspectives

Dans le cadre de ce chapitre, nous avons illustré l'intérêt des micelles pour l'extraction des cations Cu(II) et Ni(II). La séparation phase aqueuse / pseudophase micellaire est assurée par ultrafiltration micellaire qui constitue une technique membranaire peu coûteuse en énergie comparativement à d'autres procédés et adaptable à l'échelle industrielle [159]. Afin d'assurer la solubilisation des cations en pseudophase micellaire, deux stratégies ont été étudiées :

- La stratégie LM-MEUF qui consiste en l'utilisation d'un ligand hydrophobe solubilisé dans les micelles et présentant de bonnes propriétés complexantes vis-à-vis du cation

cible. Pour ce faire, nous avons utilisé le ligand octylamide-tartrique dont nous avons démontré au Chapitre 2 et au Chapitre 3 l'incorporation quantitative dans les micelles non ioniques de B58 et les propriétés complexantes vis-à-vis du Cu(II).

- La stratégie des micelles complexantes qui consiste à utiliser un tensioactif susceptible à la fois de former des micelles et de complexer le cation cible, conduisant ainsi à la formation de métallomicelles. Notre choix s'est porté sur les tensioactifs alkylpolyglucosides (APG).

Les avantages et les inconvénients de ces deux stratégies, mis en évidence par ces études, sont résumés dans le Tableau 4-11.

Système C ₈ T-B58 (LM-MEUF)	Micelles complexantes d'APG
Avantages	
▪ Faible CMC de B58 : peu de rejets dans le filtrat. ▪ Extraction du Cu(II) très efficace au-delà de pH = 6,0. ▪ Extraction du Ni(II) très efficace au-delà de pH = 9,0. ▪ Désextraction par variation de pH. ▪ Extraction sélective du Cu(II) par rapport au Ni(II).	▪ APG : produits biodégradables et biocompatibles. ▪ APG : tensioactifs commerciaux produits en gros tonnages et de faible coût. ▪ Efficacité moléculaire. ▪ Extraction du Cu(II) très efficace au-delà de pH = 9,0. ▪ Désextraction par variation de pH.
Inconvénients	
▪ Faible efficacité moléculaire (rapports [L]/[TA] faibles). ▪ Ligand octylamide-tartrique : produit de synthèse non commercial. ▪ Tensioactif B58 issu des coupes pétrolières, non biodégradable.	▪ APG : produit commercial difficile à étudier d'un point de vue fondamental. ▪ Fréquents phénomènes de précipitations avec des micelles complexantes (exemple : avec Ni(II))

Tableau 4-11 : Avantages et inconvénients des stratégies d'extraction micellaire étudiées.

Afin de pallier le dernier inconvénient décrit dans le Tableau 4-11 concernant la stratégie des micelles complexantes d'APG, nous avons étudié l'effet de l'addition d'un contre ion complexant tel que l'acide tartrique sur la complexation. Le choix de l'acide tartrique se justifie par son faible coût en tant que sous-produit agricole et sa biocompatibilité. Les premiers résultats obtenus sont très encourageants :

- Pour l'extraction du Ni(II) par les APG : nous avons observé la disparition des précipités en présence d'acide tartrique et de bons rendements d'extraction micellaire à pH élevé dans ces conditions (Figure 4-17).

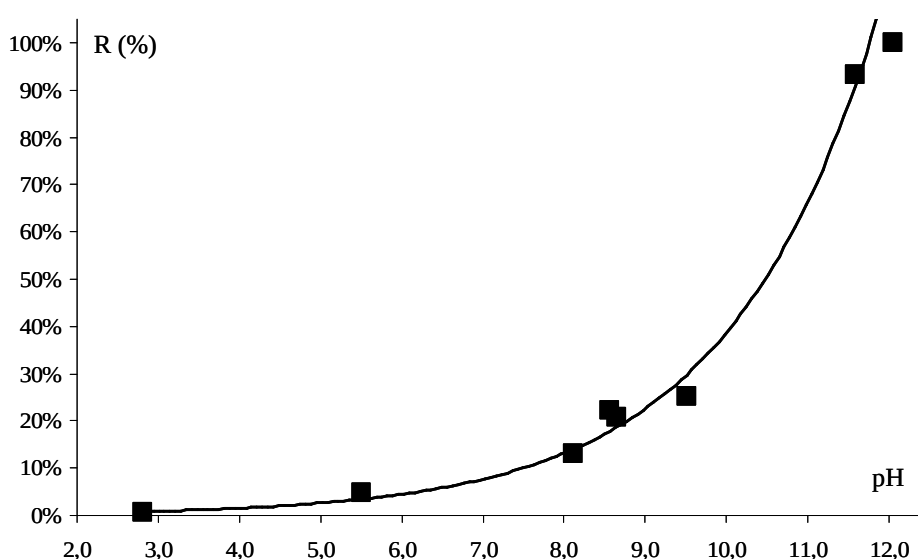


Figure 4-17 : Extraction micellaire de Ni(II) par des micelles d'APG en présence d'acide tartrique.
 $[\text{Ni(II)}] = 1,7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{APG}] = 3,7 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{acide tartrique}] = 1,7 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. $T = 25^{\circ}\text{C}$.

- Pour l'extraction du cation trivalent Dy(III), de la famille des lanthanides, les rendements d'extraction obtenus en présence d'acide tartrique et d'APG à pH élevé sont encourageants (Tableau 4-12).

pH	R(%)
5,1	26%
7,6	78%
11,0	97%

Tableau 4-12 : Rendements d'extraction micellaire R de Dy(III) par des micelles d'APG en présence d'acide tartrique à différents pH.

$[\text{APG}] = 3,66 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{acide tartrique}] = 3,33 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Dy(III)}] = 1,67 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $T = 25^{\circ}\text{C}$.

Cependant, de nombreuses études sont encore nécessaires pour comprendre d'un point de vue fondamental les phénomènes de complexation mis en jeu en présence d'APG, ce qui constitue la perspective principale de ce travail.

Chapitre 5

Partie expérimentale

Chapitre 5

Partie expérimentale

5. 1 Produits

- Eau

Les solutions aqueuses sont réalisées à partir d'eau osmosée provenant d'un appareil Elix 3 de Millipore (qualité analytique de type 2).

- Solutions

Les solutions de soude (NaOH) sont de marque Riedel-de Haën (concentrations de 0,1 et 1 mol.L⁻¹ avec une tolérance de $\pm 0,1\%$). Les solutions de soude concentrée utilisées pour les ajustements de pH au cours des expériences de transfert protonique sont réalisées à partir de pastilles de soude Fluka (98%).

Les solutions d'acide chlorhydrique (HCl) à 0,1 et 1 mol.L⁻¹ sont de marque Riedel-de Haën (tolérance de $\pm 0,1\%$). Les solutions de chlorure de potassium sont préparées à partir de KCl de chez DDH (99,5%). Les solutions de calibration en pH-métrie ont été préparées à partir de tris(hydroxyméthyl)aminométhane de chez Eurobio (99%).

- Solvants

Pour réaliser les spectres RMN, de l'eau deutérée (Aldrich, 99,9%) et du dioxanne (Acros Organics, 99%) ont été utilisés.

Pour les synthèses organiques, les solvants méthanol (VWR) et toluène (VWR, 99,9%) sont employés.

- Gaz

Nous avons utilisé de l'argon Alphagaz 1 et du diazote de catégorie U de chez Air Liquide.

- Produits

Pour les études de transfert protonique, les produits suivants ont été utilisés : chlorure de *N,N*-diméthyl-octylamine de chez Fluka (pureté>98%), chlorure de *N,N*-diméthyl-décylamine de chez Chemika (pureté>98%), chlorure de *N,N*-diméthyl-dodécylamine de chez Fluka (pureté>99,5%) et chlorure de *N*-méthyl-dodécylamine de chez Alfa Aesar (pureté>98%).

Pour les études de complexation en milieu micellaire, les solutions de Cu(II) ont été préparées à partir de nitrate de cuivre(II) trihydraté (Fluka, 99%) et celles de Ni(II) à partir de chlorure de nickel(II) hexahydraté (Fluka, 98%).

Les tensioactifs utilisés lors de cette étude sont le Brij 58 (Fluka), le Triton X100 (VWR), l'acide octanoïque (Acros Organics, pureté>99%) et le Glucopon 215 UP (Cognis). Une présentation détaillée des tensioactifs utilisés ou cités dans le cadre de cette étude est proposée en Annexe 1.

Pour synthétiser les dérivés alkylamide-tartriques, de l'acide L(+)-tartrique de chez Fluka (pureté>99,5%), de l'octylamine (Lancaster, 98%) et de la propylamine (Fluka, 98%) sont utilisés comme réactifs. Une description détaillée de la synthèse est proposée en Annexe 4. Le méthyl- α -D-glucopyranose provient de chez Fluka (pureté>99%).

Les techniques d'analyse par mesure de fluorescence ont nécessité l'utilisation de pyrène (Fluka, 97%) et de chlorure de cétylpyridinium monohydraté (Aldrich, 98%).

5. 2 Caractérisation des micelles : études structurales

5. 2. 1 Mesures de concentrations micellaires critiques

a) Tension superficielle

i] Principe

Cette technique permet de déterminer la concentration micellaire critique, notée CMC, par mesure de la tension superficielle γ . Nous avons utilisé, pour ce faire, la méthode de la lame de Wilhelmy [181].

Le dispositif est constitué d'une lame de platine dépolie suspendue à une balance électromagnétique. Au moment du contact entre la surface de la solution étudiée et la lame de platine, la force mesurée par la balance est définie par l'Équation 5-1.

$$F = 2 l \gamma \cos \theta \quad 5-1$$

Les différentes quantités intervenant dans cette équation sont présentées en Figure 5-1 : F représente la force exercée sur la lame, γ représente la tension superficielle, l représente la largeur de la lame et θ l'angle de mouillage.

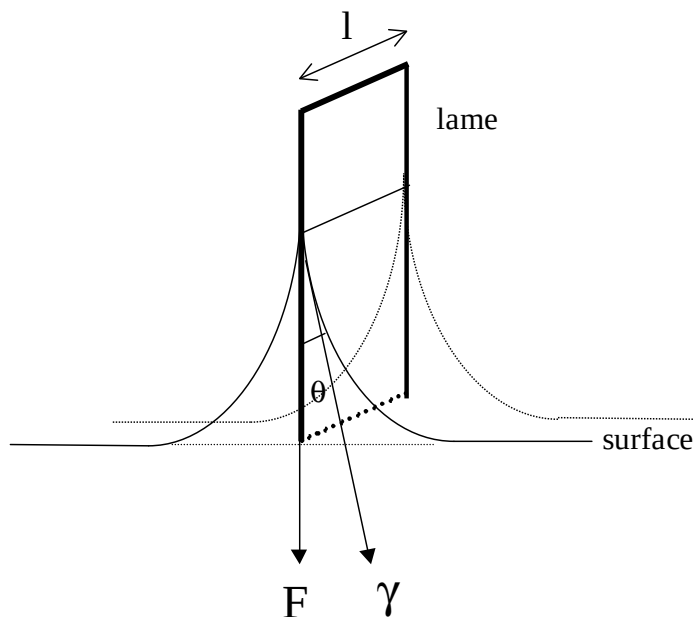


Figure 5-1 : Illustration de la méthode de la lame de Wilhelmy.

L'Équation 5-1 ne peut être utilisée en réalité que si θ est nul, car cet angle ne peut être mesuré. Le mouillage de la lame doit donc être total. La tension superficielle s'exprime alors suivant l'Équation 5-2.

$$\gamma = \frac{F}{2l} \quad 5-2$$

Gibbs a étudié les variations de tension superficielle causées par de faibles ajouts de tensioactifs [182]. Il a établi une relation à partir de l'expression de l'énergie libre de surface qui, après simplification, conduit à l'Équation 5-3.

$$A d\gamma + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad 5-3$$

où A est l'aire de la surface de contact, n_i est le nombre de moles de l'espèce i à la surface, μ_i est le potentiel chimique de l'espèce i et γ est la tension superficielle.

À partir de l'expression du potentiel chimique $\mu_i = \mu_i^0 + 2,303RT \log C$, on obtient l'équation de Gibbs qui permet de relier la quantité de tensioactif adsorbé à la surface et l'effet produit sur la tension superficielle (Équation 5-4).

$$\frac{d\gamma}{d \log C} = -2,303RT \Gamma_2 \quad 5-4$$

avec C la concentration totale en tensioactif, R la constante des gaz parfaits, T la température (en Kelvin) et $\Gamma_2 = \frac{n_2}{A}$ la concentration de surface d'excès du tensioactif (2 désigne le soluté tensioactif).

Cette relation (valable pour les tensioactifs non ioniques) démontre que l'augmentation de la concentration en tensioactifs provoque une saturation progressive de la surface. Ceci se traduit par un abaissement linéaire de la tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration. Les variations de la tension superficielle d'une solution aqueuse de tensioactif obéissent à l'équation de Gibbs jusqu'à la concentration micellaire critique. Au delà de cette concentration, il y a une rupture de pente comme illustré en Figure 5-2.

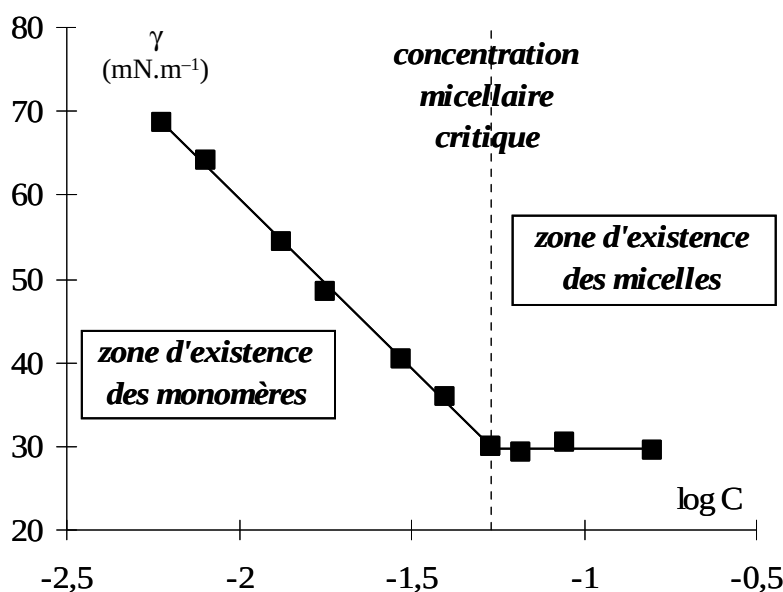


Figure 5-2 : Mesure de la concentration micellaire critique de l'octylamide-tartrate de sodium par tension superficielle à 25,0°C, pH = 10.

La mesure de la concentration micellaire critique s'effectue à l'intersection des deux droites.

ii] Conditions expérimentales

Les mesures de tension superficielle ont été réalisées à 25°C sur un tensiomètre Krüss T 10 SK. Nous procédons par dilutions successives d'une solution mère de concentration $C > \text{CMC}$. Les pH de la solution mère et de la solution diluante sont fixés par ajout de HCl ou de NaOH. Avant chaque préparation, on s'assure de la propreté des fioles par mesure de la tension superficielle de l'eau distillée ($\gamma = 71 \text{ mN.m}^{-1}$ à 25°C). Les fioles sont lavées au réactif de Jones et rincées à l'éthanol. Les mesures de tension superficielle sont effectuées sur 10 minutes afin de s'assurer de la stabilité de la mesure.

b) Spectroscopie de fluorescence

i] Principe

L'absorption de la lumière (photon) par une molécule permet de réaliser une transition électronique de l'état fondamental à un état électronique excité de plus haute énergie. Une fois la molécule portée dans cet état excité, elle revient spontanément à l'état fondamental selon des voies de désexcitation diverses comme indiqué en Figure 5-3 [183].

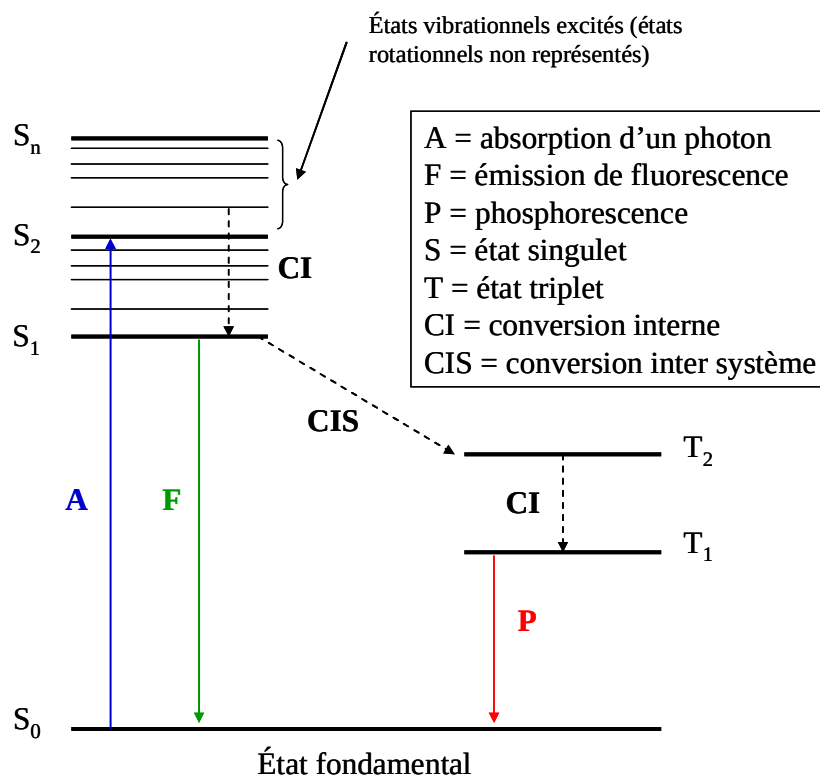


Figure 5-3 : Diagramme de Perrin Jablonsky.

On appelle fluorescence, l'émission de photons accompagnant la relaxation d'un état excité singulet S_1 vers l'état fondamental S_0 . Le pyrène, molécule aromatique dont la structure est présentée en Figure 5-4, possède la propriété d'émettre un signal de fluorescence.

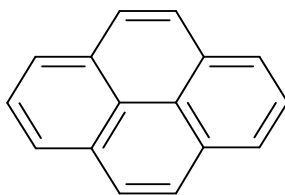


Figure 5-4 : Structure du pyrène.

Le pyrène est excité à une longueur d'onde $\lambda_{\text{ex}} = 334 \text{ nm}$. Le spectre d'émission de fluorescence du pyrène dans l'eau est représenté en Figure 5-5. Ce spectre a été enregistré pour une solution aqueuse contenant du pyrène ($10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) et du chlorure de diméthyl dodécylammonium (à une concentration de $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ pour la courbe en bleu et une concentration de $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ pour la courbe en rouge) à $\text{pH} = 0,5$. Le chlorure de diméthyl dodécylammonium est un tensioactif cationique qui est étudié dans le cadre du

Chapitre 1. Pour $C = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, il se trouve sous forme micellisée alors que pour $C = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, le tensioactif est sous forme monomère en solution.

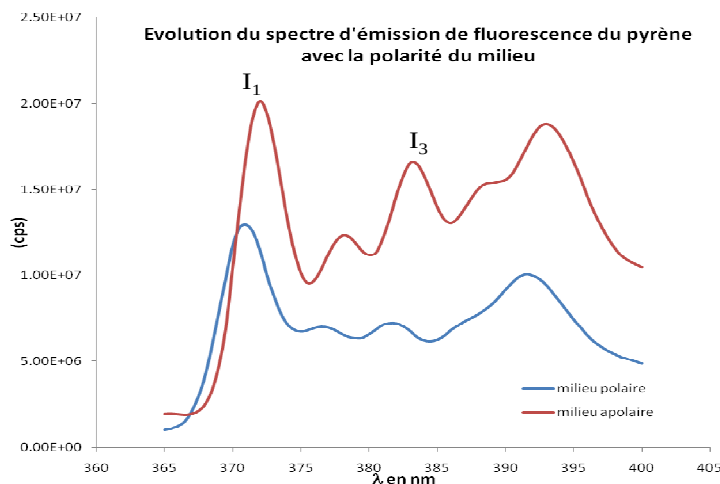


Figure 5-5 : Spectres d'émission de fluorescence du pyrène.

On peut observer en Figure 5-5 que le spectre d'émission de fluorescence du pyrène présente une structure de bandes due aux différentes transitions vibroniques. Les intensités de ces diverses bandes vibrationnelles sont très sensibles à la polarité du solvant. Kalyanasundaram *et al.* [77] ont montré que la mesure du rapport des intensités de la première bande (I_1) et de la troisième bande (I_3) du spectre d'émission du pyrène permet de suivre les changements de polarité du milieu environnant le pyrène. Comme le montre la Figure 5-5, le rapport I_1/I_3 augmente quand la polarité augmente. Or, le pyrène est une molécule apolaire, très peu soluble dans l'eau (solubilité dans l'eau égale à $4 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ à 298 K). En présence de micelles, le pyrène sera donc solubilisé dans le cœur micellaire, qui est un environnement peu polaire. La modification du spectre d'émission de fluorescence du pyrène permet donc de détecter l'apparition de micelles dans le milieu.

ii] Application à la mesure de CMC

Pour enregistrer les spectres d'émission de fluorescence, nous avons utilisé un spectrofluorimètre modèle Jobin Yvon Fluorolog-3. Une cuve en PVC, prévue à cet effet, contenant la solution à étudier est placée dans le spectrofluorimètre et thermostatée à 25,0°C. L'acquisition d'un spectre d'émission de fluorescence est lancée à l'aide de l'ordinateur

pilotant l'appareil. Les spectres sont enregistrés avec un pas de 0,5 nm et une bande passante de 2 nm.

Les spectres d'émission de fluorescence du pyrène sont enregistrés pour différentes concentrations en tensioactif variant de $C < \text{CMC}$ à $C > \text{CMC}$. Les diverses dilutions sont réalisées avec une solution tamponnée afin de maintenir le pH constant. Pour chaque spectre, le rapport I_1/I_3 est mesuré. On trace ensuite la courbe $I_1/I_3 = f(\log C)$. La Figure 5-6 présente l'allure des courbes obtenues.

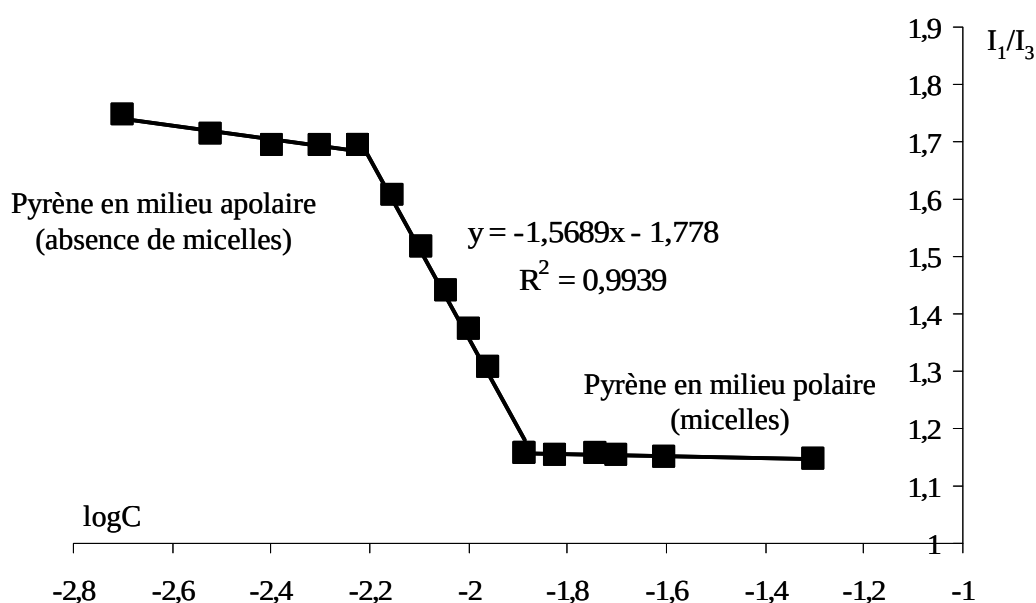


Figure 5-6 : Détermination de la CMC du chlorure de méthyldodécylammonium par spectroscopie de fluorescence.
pH = 1,0 ; T = 25,0°C.

Comme le montre la Figure 5-6, nous pouvons distinguer trois séries de points quand on reporte I_1/I_3 en fonction de $\log C$. Une controverse existe dans la littérature pour savoir à quelle intersection de droite lire la valeur de CMC [80]. Lire la CMC au point d'intersection le plus haut (rapport I_1/I_3 le plus élevé) ou au point d'intersection bas (rapport I_1/I_3 le plus faible) n'entraîne pas une grosse variation sur la valeur de CMC si la pente de la droite intermédiaire (deuxième série) est élevée. Dans le cadre de cette étude, nous avons constaté que lire les valeurs de CMC au point d'intersection bas (rapport I_1/I_3 le plus faible) permettait d'obtenir le meilleur accord avec les autres techniques de mesures de CMC.

c) Conductimétrie

i) Principe

Nous avons utilisé la conductimétrie pour déterminer la CMC des sels d'ammonium amphiphiles étudiés au Chapitre 1. En effet, la conductance d'une solution est liée linéairement aux concentrations des ions en solution. Cette technique ne s'applique donc qu'aux tensioactifs ioniques. En faisant varier la concentration en tensioactifs dans le milieu, on obtient deux droites de pentes différentes se coupant à la CMC, comme représenté en Figure 5-7.

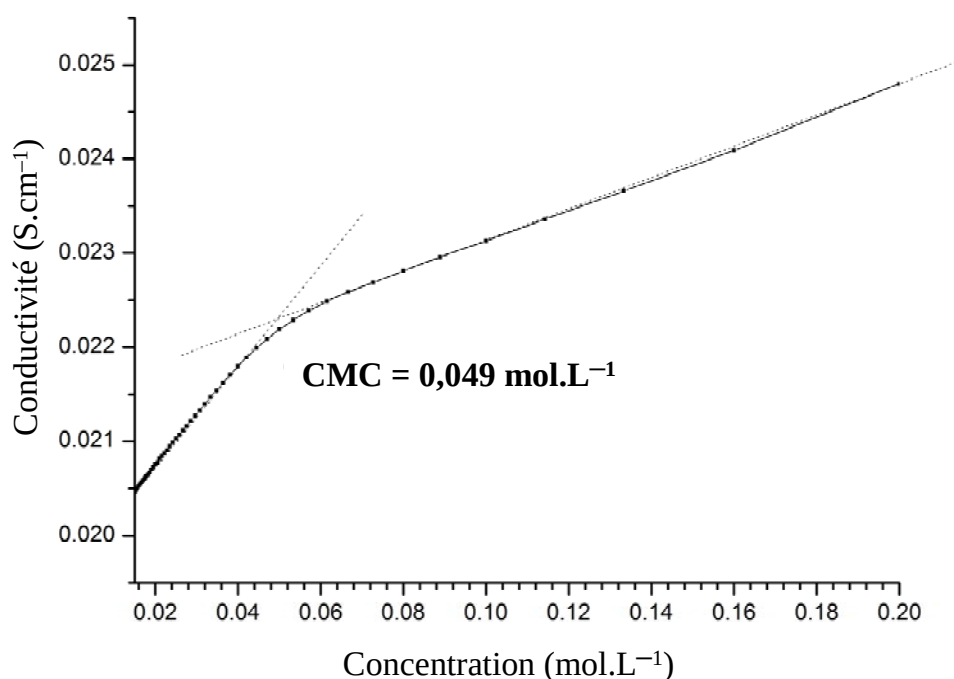


Figure 5-7 : Détermination de la CMC du chlorure de diméthylDodécylammonium par conductimétrie. $\text{pH} = 1,3$; $T = 25,0^\circ\text{C}$.

La droite de plus faible pente correspond aux solutions micellaires puisque la conductivité des tensioactifs micellisés est plus faible que celle des monomères. Cependant, il existe un inconvénient qui limite l'utilisation de cette méthode : tous les ions présents dans le milieu participent à la conductivité de la solution. Dans le cas de solutions chargées en électrolytes (solutions à pH très faible par exemple), la variation de conductivité due à la micellisation sera masquée et non détectable.

ii] Conditions expérimentales

Les mesures de conductivité ont été réalisées avec un conductimètre ION450 (Radiometer Analytical) et les concentrations des solutions ont été ajustées grâce à un Titrateur 716 Titrino (Metrohm). La cellule de conductivité (référence CDC641T de Radiometer Analytical) a été étalonnée à 25,0°C avec KCl 0,100 mol.L⁻¹ (solution étalon commerciale). L'ensemble est piloté par PC à l'aide d'un programme développé au laboratoire sous Labview (National Instrument) qui synchronise les appareils lors des ajouts et des mesures à l'aide d'un boîtier NI USB-6009. Les solutions sont thermostatées à 25,0°C et de pH constant (dilution par des solutions de pH fixé).

5. 2. 2 Mesures de nombres d'agrégation (N_{ag}) et de taille de micelles

a) Mesure de nombres d'agrégation par spectroscopie de fluorescence

i] Principe

La méthode utilisée, proposée initialement par Turro *et al.* [85], exploite le phénomène de désactivation de fluorescence du pyrène par le cétylpyridinium (nommé désactivateur ou quencher). Lorsque l'ion cétylpyridinium approche une molécule de pyrène excitée, ce dernier transfère son électron excité au groupement amino du désactivateur formant ainsi un exciplexe non-luminescent. Ceci a pour effet de diminuer la fluorescence globale du pyrène observée comme décrit en paragraphe 5. 2. 1b). Le pyrène et l'ion cétylpyridinium sont des molécules hydrophobes et leurs constantes de partage entre la phase aqueuse et la micelle sont telles qu'on les retrouve presque entièrement incorporées dans le cœur des micelles lorsqu'elles sont ajoutées à une solution micellaire. En présence de micelles, on obtient donc une concentration locale en ion cétylpyridinium et en pyrène élevée : l'extinction de fluorescence est donc plus efficace. On peut ainsi démontrer la relation présentée en Équation 5-5 entre l'intensité de fluorescence en absence d'ion cétylpyridinium, notée I_0 , et en présence d'ion cétylpyridinium, notée I .

$$\frac{1}{\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)} = \frac{[S]}{N_{ag} \times [C]} - \frac{CMC}{N_{ag} \times [C]} \quad 5-5$$

avec, [S] la concentration en tensioactif dont on cherche à déterminer le nombre d'agrégation noté N_{ag} , [C] la concentration en ion cétypyridinium dans le milieu, et CMC la concentration micellaire critique du tensioactif étudié.

ii] Conditions expérimentales

Nous avons travaillé à concentration en cétypyridinium fixée, $[C] = 3.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, et nous avons enregistré l'intensité de fluorescence du pyrène (à une concentration de $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) pour différentes concentrations en tensioactifs choisies au dessus de la CMC (mesurée préalablement d'après le protocole exposé en paragraphe 5. 2. 1b). Pour chaque concentration [S], nous avons réalisé les mesures d'intensité de fluorescence sur le spectrofluorimètre modèle Jobin Yvon Fluorolog-3 à 25,0°C (cellule en PVC thermostatée) avant et après ajout d'ions cétypyridinium.

Nous obtenons ainsi une série de couples de valeurs (I_0 , I) pour différentes concentrations [S]. Le tracé de $\frac{1}{\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)}$ en fonction de [S] conduit à une droite dont la pente et

l'ordonnée à l'origine nous permettent d'accéder aux valeurs de N_{ag} et CMC, comme illustré en Figure 5-8.

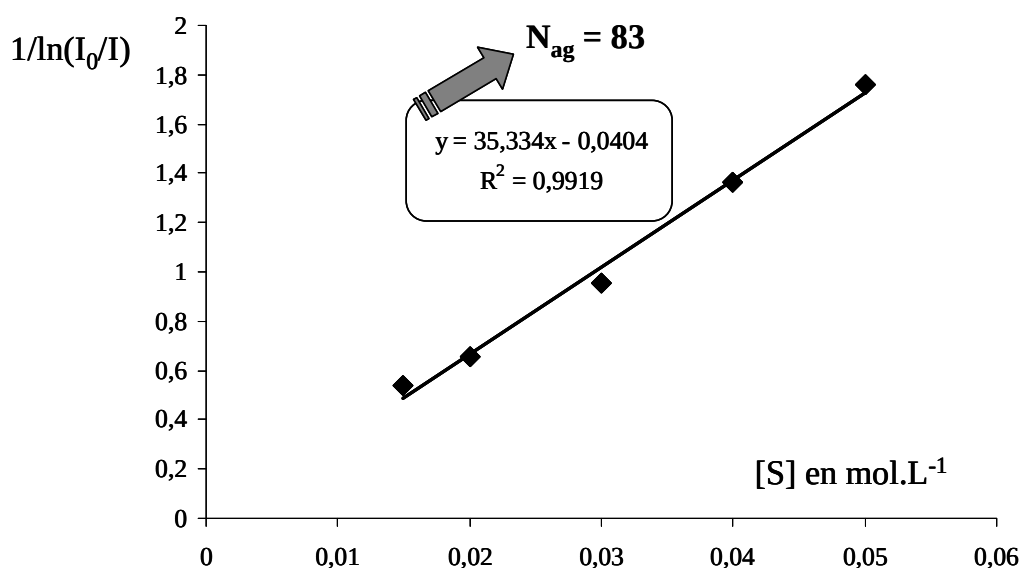


Figure 5-8 : Détermination du nombre d'agrégation (N_{ag}) du chlorure de méthyldodécylammonium par spectroscopie de fluorescence.
pH = 1,0 ; T = 25°C.

b) Mesure de diamètres hydrodynamiques par diffusion dynamique de lumière

i] Principe

On appelle auto-diffusion le mouvement aléatoire, dit Brownien, d'un ensemble de particules (molécules, micelles, ions) sous l'effet de l'énergie thermique interne d'un système. Dans le cas de l'auto-diffusion, aucune force n'agit sur les particules et en conséquence, aucun déplacement net n'est observé. Ce phénomène est caractérisé par la donnée du coefficient de diffusion noté D . Pour une particule sphérique, dans un milieu continu de viscosité κ , le coefficient de diffusion s'exprime suivant l'Équation de Stokes Einstein (Équation 5-6).

$$D = \frac{kT}{3\pi\kappa D_h} \quad 5-6$$

avec D_h le diamètre hydrodynamique de la particule supposée sphérique, k la constante de Boltzman, T la température, κ la viscosité dynamique.

Nous avons utilisé pour réaliser ces mesures de diamètres hydrodynamiques un Zetasizer 3000 HSA de chez Malvern Instruments. Cet appareil utilise une technique appelée

diffusion quasi élastique de la lumière qui mesure l'effet Doppler envoyé par des particules colloïdales lorsqu'elles sont exposées à un faisceau laser et permet ainsi de mesurer des coefficients de diffusion translationnels.

ii] Conditions expérimentales

La mesure reposant sur le phénomène de diffusion des particules, un soin particulier doit être apporté à la propreté des solutions. C'est pourquoi chaque échantillon analysé est préalablement filtré sur des filtres MILLIPORE de 0,45 μm de diamètre de pores. L'ordre de grandeur du diamètre micellaire étant de l'ordre de 10 nm, nous nous assurons ainsi de ne pas retenir les micelles étudiées. Les mesures sont réalisées dans des cuves en plexiglass préalablement nettoyées par un jet d'air comprimé. La température de mesure est de 298 K. Chaque résultat de diamètre présenté est issu de trois séries de 10 mesures chacune.

5.3 Étude du milieu micellaire par résonance magnétique nucléaire (RMN)

5.3.1 RMN appliquée à l'étude du transfert protonique

a) Enregistrement des spectres RMN pour l'étude dynamique

Pour mener les études de transfert protonique par RMN, nous avons enregistré des séries de spectres RMN ^1H à 400 MHz sur un spectromètre Bruker, modèle DRX400. La température de l'étude est fixée à 298 K.

Pour les études des solutions micellaires (étude en « conditions micellaires »), une solution mère est préparée à pH fixé par ajout de HCl. Cette solution est ensuite diluée par une solution de HCl de concentration fixée afin de maintenir le pH constant et de varier les concentrations de $C > \text{CMC}$ à $C < \text{CMC}$. Les solutions sont introduites dans des tubes de 5mm auxquels on ajoute un capillaire contenant le solvant deutéré D_2O et du dioxanne ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$). Le signal du dioxanne (singulet) permet de vérifier la qualité des réglages

(largeur de raie inférieure à 1 Hz) et de calibrer les spectres (déplacement chimique du dioxanne fixé à 3,67 ppm).

Pour les études des solutions non micellisées (étude en « conditions monomères »), une solution de concentration fixée est préparée. Le pH est ajusté par ajout de HCl et de NaOH de concentrations variables (de 10^{-3} à 1 mol.L^{-1}) afin de minimiser la dilution et d'obtenir dans les zones d'échange étudiées des variations de pH de l'ordre de 0,1 unité. Le pH est mesuré à l'aide d'une électrode de verre Orion Ross 8103SC et d'un pHmètre Orion 910A (calibré à l'aide de solutions tampons commerciales).

Les spectres sont traités à l'aide du programme Bruker Win-NMR puis analysés par le programme ECHGN développé par le professeur J.-J. Delpuech. Une description détaillée du principe de la spectroscopie RMN dynamique et du traitement des données à l'aide du programme ECHGN est présentée en Annexe 2.

b) Mesures de CMC par RMN

Des mesures de CMC ont été réalisées à l'aide de la variation des déplacements chimiques en RMN du proton. Les déplacements chimiques sont effectivement sensibles à l'environnement électronique, les molécules voisines d'une molécule étudiée contribuent donc à la structure électronique de cette dernière. Il est ainsi possible de mesurer la CMC de solutions micellaires par suivi des déplacements chimiques en fonction de la concentration (notée C).

Nous avons mesuré les CMC en reportant les valeurs de déplacements chimiques pour un signal donné (généralement, les protons des chaînes alkyles hydrophobes qui subissent un profond changement d'environnement chimique sous forme micellisée) en fonction de $1/C$. Nous avons utilisé pour ce faire les spectres RMN ^1H enregistrés dans le cadre des études de transfert protonique. Les conditions de mesures sont donc identiques à celles présentées ci-dessus.

c) Mesures de temps de relaxation longitudinaux T_1

i) *Principe*

Au cours d'une expérience de RMN, après l'application d'une impulsion radio-fréquence et donc la perturbation du système, le retour de l'aimantation à l'état d'équilibre se fait par relaxation. Il existe deux types de relaxation :

- La relaxation longitudinale ou spin-réseau caractérise le retour de l'aimantation à sa valeur initiale. Le temps de relaxation longitudinale est noté T_1 .
- La relaxation transversale ou spin-spin caractérise l'évolution de l'aimantation transversale. Le temps de relaxation transversale est noté T_2 .

Après une polarisation de l'échantillon par une induction magnétique B_0 , la mesure de T_1 est réalisée grâce à une séquence d'inversion-récupération, présentée en Figure 5-9.

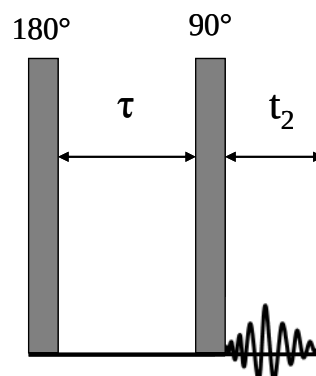


Figure 5-9 : Séquence d'inversion-récupération.

Une première impulsion radio-fréquence de 180° inverse l'aimantation M_0 suivant l'axe z (rotation de 180° : $-M_0$). Puis la relaxation fait revenir l'aimantation M_z de $-M_0$ à sa position d'équilibre $+M_0$. Au temps τ , l'aimantation suivant l'axe z vaut $M_z(\tau)$, elle peut être amenée dans le plan xoy par une seconde impulsion à 90° . On obtient alors un signal dont la hauteur est directement proportionnelle à $M_z(\tau)$. Après retour à l'équilibre nécessitant un délai D_1 , l'opération peut être répétée pour différentes valeurs de τ . La composante de l'aimantation suivant l'axe z , notée M_z peut donc s'exprimer suivant l'Équation 5-7.

$$M_z = M_0 \left(1 - 2 \exp\left(\frac{-\tau}{T_1}\right) \right) \quad 5-7$$

avec M_0 l'aimantation à l'équilibre. Le paramètre τ est défini en Figure 5-9.

ii] Traitement des données et conditions de mesure

En pratique, on utilise une séquence permettant d'enregistrer une série de cycles avec différentes valeurs de τ choisies au préalable afin d'encadrer au mieux la valeur supposée de T_1 . Généralement, on impose 16 valeurs de τ variant entre $0,02T_1$ et $5T_1$. La mesure à $\tau = 5T_1$ permet de connaître M_0 puisque nous avons un retour total à l'équilibre. On récupère une série de 16 spectres qu'il convient de traiter simultanément (phase et ligne de base). On repère ensuite sur chaque spectre la raie de résonance qui nous intéresse : par exemple, si on veut déterminer le temps de relaxation longitudinal d'un proton amidique NH, on travaillera avec le spectre ^1H sur le signal amidique (autour de 8ppm). On intègre le signal choisi sur les 16 spectres enregistrés et on reporte les valeurs des intégrales en fonction de τ . D'après l'Équation 5-7, on obtient une exponentielle que nous modélisons afin d'obtenir la valeur de T_1 . Un exemple de cette modélisation dans le cas de la détermination du T_1 de l'azote amidique du dérivé propylamide-tartrique est présenté en Figure 5-10.

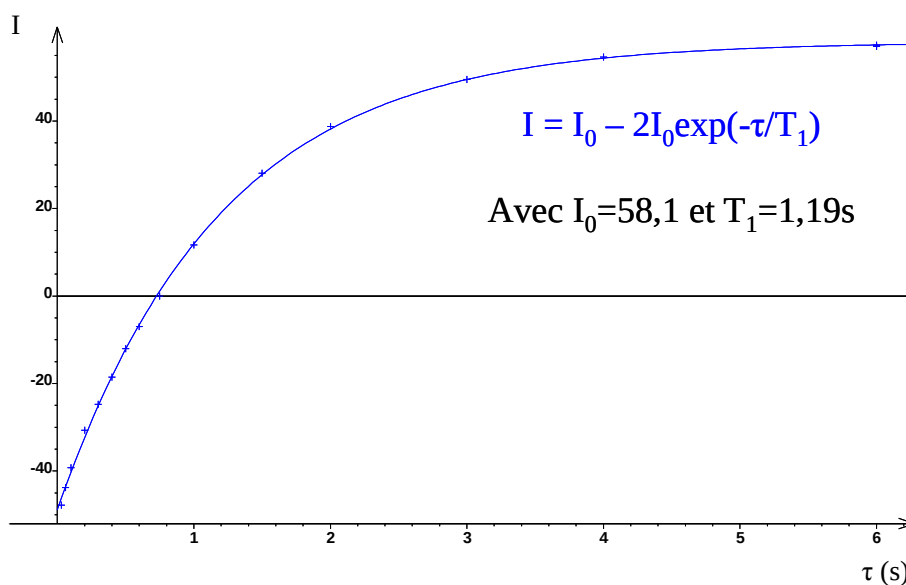


Figure 5-10 : Traitement des données pour la mesure d'un temps de relaxation longitudinal T_1 .

Nous avons réalisé les mesures de T_1 sur un spectromètre Bruker DRX400 (400 MHz) à 298 K. Les solutions sont préparées dans l'eau et introduites dans un tube RMN muni d'un capillaire contenant le solvant deutéré D_2O et du dioxanne.

5.3.2 Mesures de coefficients d'auto-diffusion

a) Principe

Le principe de base pour la mesure de coefficient de diffusion repose sur l'utilisation de gradients de champs pour déterminer indirectement la position des noyaux actifs par leur fréquence de Larmor. L'approche la plus communément répandue pour mesurer des coefficients de diffusion utilise les techniques de spin écho à gradients pulsés (Pulsed Gradient Spin Echo, PGSE). La séquence PGSE a été développée par Stejskal et Tanner [184], celle-ci est présentée en Figure 5-11.

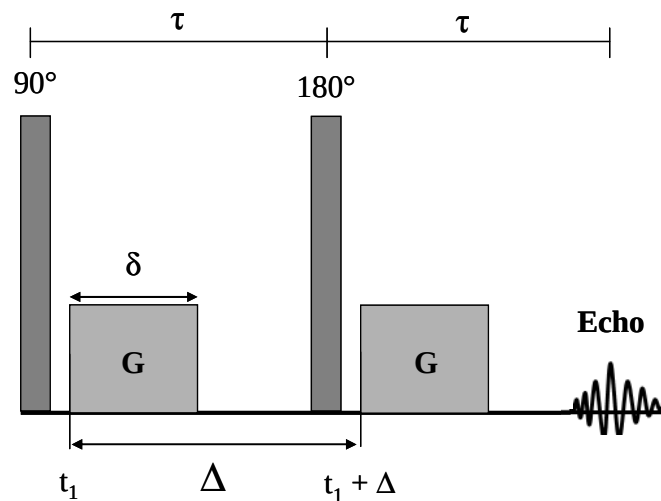


Figure 5-11 : Séquence de spin écho à gradients pulsés (PGSE).
G représente l'intensité du gradient de champ magnétique pulsé, δ sa durée et Δ la durée entre deux gradients.

Dans cette séquence, le champ est homogène pendant la durée de l'expérience et deux pulses de gradients identiques sont introduits, durant chaque période du spin écho.

Après l'impulsion radio-fréquence de 90° , basculant l'aimantation M_z selon l'axe y , une impulsion gradient δ d'amplitude G est appliquée à partir de t_1 , conduisant à un déphasage des spins à la fin de la période τ . L'application d'une seconde impulsion radiofréquence de 180° implique une inversion des spins. Après le second gradient, deux scénarios sont envisageables :

- Pas de diffusion : les effets des deux impulsions gradients s'annulent et tous les spins sont refocalisés. On obtient alors un signal d'écho maximum.

- Diffusion : le déphasage après la première période τ est différent de celui observé après la deuxième période τ . Avec le phénomène de diffusion, chaque espèce est localisée à une position différente sur l'axe z à t_1 et $t_1 + \Delta$, et donc soumise à un champ magnétique différent. Ainsi, les spins subissent un mouvement de précession selon un angle modifié pendant les deux périodes τ . L'angle de phase s'élargit en présence de diffusion et le signal d'écho est donc diminué.

Stejskal et Tanner ont montré que l'intensité du signal peut être décrite dans le cas d'un gradient de champ magnétique pulsé rectangulaire par l'Équation 5-8.

$$I = I_0 \exp \left[-(\gamma G \delta)^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right) D \right] \quad 5-8$$

où I est l'intensité du signal mesurée en présence de gradient, I_0 est l'intensité du signal en l'absence de gradient de champ, γ est le rapport gyromagnétique du noyau considéré, G représente l'amplitude du gradient de champ magnétique, Δ est le temps entre deux gradients, δ est la durée d'un gradient de champ et D le coefficient de diffusion.

On observe donc une décroissance de l'intensité des signaux en fonction de l'amplitude du gradient G . Cette décroissance dépend de la valeur du coefficient de diffusion D comme illustré en Figure 5-12.

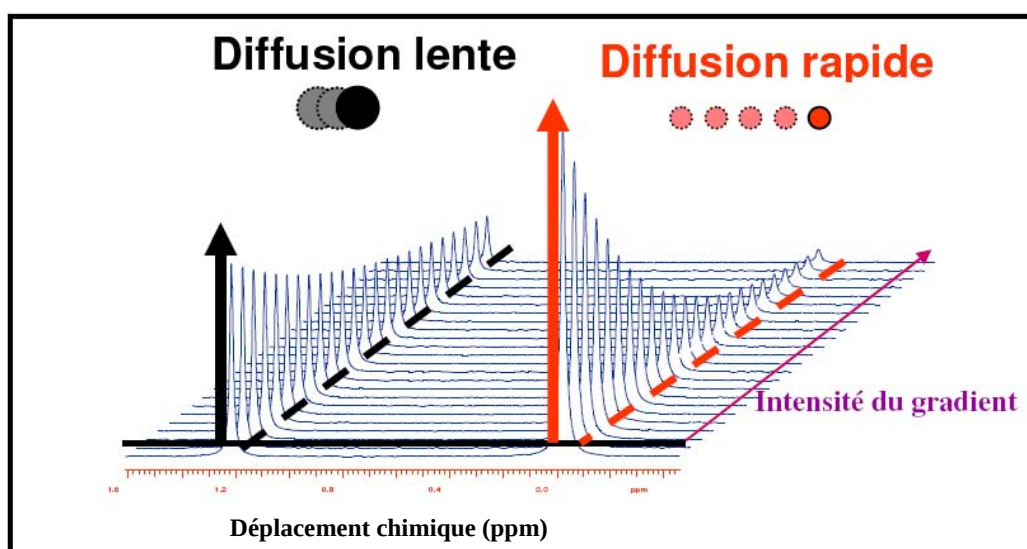


Figure 5-12 : Décroissance exponentielle de l'intensité des signaux RMN en fonction de l'intensité du gradient de champ magnétique pulsé.

b) Traitement des données et conditions de mesures

Au cours des expériences réalisées, nous avons appliqué des gradients de champ G variant entre 0,30 et 16 G.cm^{-1} . On obtient ainsi une série de spectres correspondant chacun à une valeur de G . Sur chaque spectre, on mesure l'intensité des signaux qui nous intéressent après avoir effectué un traitement global de la série (phasage et ligne de base). D est obtenu en traçant les valeurs des intensités en fonction de G pour un signal donné, puis en ajustant les valeurs expérimentales à une courbe théorique (Équation 5-8) par une régression des moindres carrés. La Figure 5-13 présente un exemple de traitement.

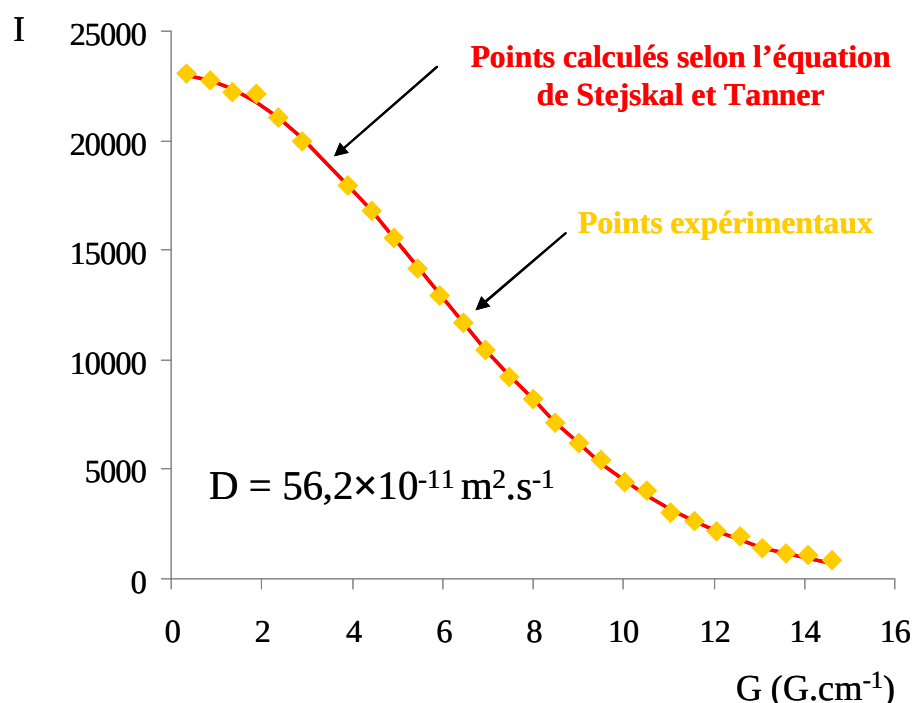


Figure 5-13 : Traitement des données pour la mesure d'un coefficient de diffusion par RMN.

Les expériences RMN ^1H ont été réalisées à 400 MHz sur un spectromètre Bruker (DRX400) et à 600 MHz sur un spectromètre Bruker équipé d'une cryosonde. Les solutions sont préparées dans un mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ (5%). Tous les résultats sont obtenus à 298 K dans des tubes de 5 mm. Nous avons utilisé une séquence de gradients pulsés 2D permettant la suppression du pic de l'eau (séquence Bruker *stebpgp1s19*). Dans toutes les expériences réalisées, δ présente une valeur comprise entre 2 et 8 ms et Δ entre 200 et 400 ms. 32 valeurs de G ont été enregistrées par séquence et une accumulation de 160 scans par spectre a été nécessaire dans certains cas du fait des faibles concentrations étudiées.

5. 4 Étude de la complexation en milieu micellaire

5. 4. 1 Potentiométrie–pH-métrie

a) Généralités

La potentiométrie consiste en la mesure de l'évolution du potentiel d'une solution au cours d'un dosage acide-base à l'aide d'une électrode de verre couplée à une électrode de référence. Le potentiel est ensuite converti en pH. Dans le cadre de ce manuscrit, nous discuterons uniquement les résultats obtenus en terme de pH, c'est pourquoi, nous utiliserons la dénomination pH-métrie pour faire référence à cette technique d'investigation. La pH-métrie est une technique analytique largement utilisée dans le cadre des études de complexation car lorsqu'un ligand complexe un cation en solution, des protons peuvent être libérés et remplacés par un ou plusieurs cations métalliques. Cette libération de protons entraîne des modifications des courbes de dosage. La comparaison de la courbe de dosage enregistrée dans le cas du ligand seul, d'une part et en présence de cation, d'autre part, à l'aide d'un programme informatique, permet de déterminer la formule brute et la constante de formation des complexes présents en solution.

b) Conditions de mesure

i] Préparation des solutions dosées

Les solutions aqueuses sont préparées avec de l'eau osmosée. Les mesures sont effectuées à 25,0°C (solutions thermostatées) et les solutions sont maintenues à force ionique constante égale à 0,10 mol.L⁻¹ par ajout d'un sel de fond indifférent KCl. Toutes les constantes thermodynamiques présentées dans ce manuscrit sont donc données dans ces conditions. Pour chaque dosage, nous nous sommes attachés à travailler avec un volume total de solution de 7,00 mL.

ii] Dispositif expérimental

Le montage expérimental permettant de réaliser les dosages est présenté en Figure 5-14.

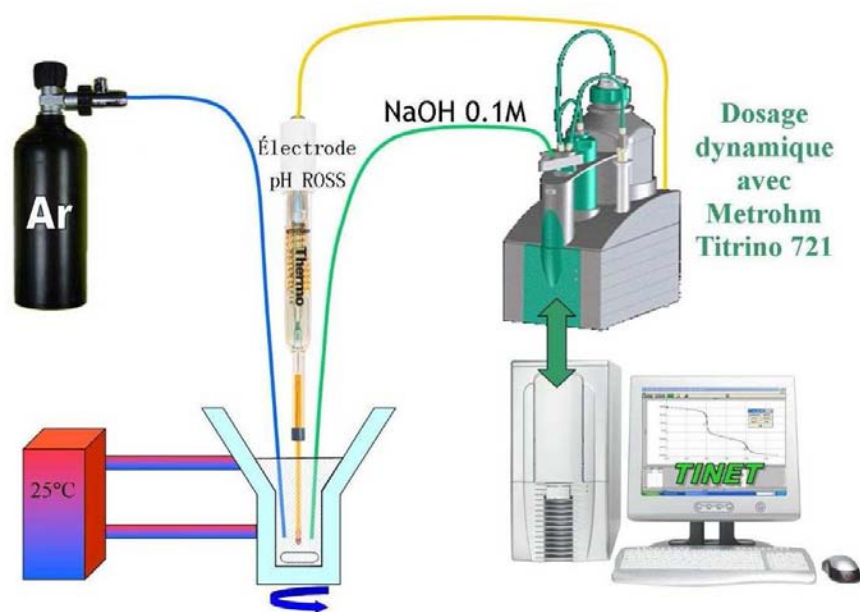


Figure 5-14 : Dispositif expérimental de pH-métrie.

Le dispositif expérimental est constitué d'un titreur potentiométrique de marque Metrohm 721 NET Titrimo (burette automatique et potentiomètre). L'appareil est muni d'une seringue de 5 mL qui permet des ajouts de 0,5 μL au minimum. La solution est placée dans une cellule maintenue sous flux d'argon et à température constante de 25,0°C. La soude servant à doser la solution est maintenue sous atmosphère d'argon afin d'éviter les phénomènes de carbonatation par le dioxyde de carbone ambiant, ce qui modifierait sa concentration. Le pH initial de la solution à doser est ajusté à $\text{pH} \approx 2$ par ajout d'acide chlorhydrique. On mesure le potentiel à l'aide d'une électrode de verre avec référence interne Ag/AgCl modèle Orion Ross 8103SC. La burette est contrôlée par ordinateur grâce au programme Tinet de chez Metrohm qui permet de réaliser des dosages dynamiques (calcul du volume de soude à ajouter pour obtenir la même variation de potentiel). À chaque ajout de soude, une mesure de potentiel est effectuée en continu jusqu'à une dérive du potentiel de 0,5 $\text{mV} \cdot \text{min}^{-1}$.

c) Interprétation des mesures

i) Calibration : passage du potentiel au pH

Le potentiomètre est étalonné entre chaque expérience par le dosage de 5,000 mL d'une solution de tris(hydroxyméthyl)aminométhane (abrégé en Tris) de $pK_a = 8,060 \pm 0,004$ [185], à la concentration de $2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, en présence de HClO_4 . Les points du dosage (volume de soude ajouté–potentiels mesurés) sont introduits dans un second programme écrit en Visual Basic qui, à partir des caractéristiques du Tris et de la concentration de la soude, détermine par la méthode des moindres carrés les quatre paramètres E_0 , K , J_H et J_{OH} de la relation de Nernst modifiée présentée en Équation 5-9.

$$E = E_0 + K \times \log[H^+] + J_H \times [H^+] + J_{OH} \times \frac{K_e}{[H^+]} \quad 5-9$$

avec, E le potentiel mesuré et K_e la constante d'autoprotolyse de l'eau ($K_e = 10^{-13,75}$ à $25,0^\circ\text{C}$ pour une force ionique de $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ [186]). La constante K est calculée pour vérification et comparée à sa valeur théorique égale à $2,303 \times \frac{RT}{F}$, avec R la constante des gaz parfaits, F la constante de Faraday et T la température (en Kelvin). J_H et J_{OH} sont des paramètres correctifs se rapportant au comportement de l'électrode en milieu très acide ou très basique. Ils permettent de corriger les erreurs expérimentales dues aux potentiels de jonction. Ainsi, nous pouvons étendre les mesures en milieu basique jusqu'à $\text{pH} = 12$. Le paramètre J_{OH} permet, par ailleurs, de se rendre compte de la carbonatation de la soude : on considère que lorsqu'il dépasse la valeur limite de 800, la soude est carbonatée.

Une fois ces quatre paramètres déterminés, il est possible de convertir les potentiels mesurés en concentration en H^+ , puis en pH selon la relation $\text{pH} = -\log[H^+]$. Étant donné que nous travaillons à force ionique constante ($I = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$), l'écart entre ce pH calculé et le pH réel, égal à $-\log a_{\text{H}^+}$, est constant et faible.

ii] Interprétation des dosages à l'aide du programme PSEQUAD

Les dosages pH-métriques peuvent être interprétés grâce au programme PSEQUAD développé par Zékány *et al.* [99] qui requiert, pour chaque dosage, les couples (pH–volume de soude versé), la concentration totale en acide dans le milieu, la concentration totale en ligand et le cas échéant, la concentration totale en métal.

Le programme PSEQUAD [99] (écrit en Fortran) permet de déterminer les constantes d'équilibre définies en Équation 5-11 relatives aux réactions définies en Équation 5-10.



$$\beta_{pqr} = \frac{[\text{M}_p\text{L}_q\text{H}_r]}{[\text{M}]^p [\text{L}]^q [\text{H}]^r} \quad 5-11$$

Dans l'Équation 5-11, les charges sont omises : M désigne le cation, L le ligand et H le proton. [M], [L], ... représentent les concentrations des espèces. Les valeurs des constantes présentées dans le cadre de ce manuscrit sont données pour une force ionique égale à 0,10 mol.L⁻¹ à 25,0°C (constantes thermodynamiques apparentes).

Lors du dosage du ligand seul (dans notre cas, nous nous sommes intéressés uniquement à des mono acides dans l'eau), les Équations 5-10 et 5-11 sont réduites aux Équations 5-12 et 5-13 :



$$\beta_{011} = \frac{[\text{LH}]}{[\text{L}][\text{H}]} \quad 5-13$$

La valeur de β_{011} correspond donc à l'inverse de la constante d'acidité, $\frac{1}{K_a}$, du couple acido-basique dans les conditions de l'étude.

Dans un premier temps, on propose un système d'espèces susceptibles d'exister dans le milieu. Puis le programme PSEQUAD [99] calcule les bilans de matière à l'aide de l'Équation 5-14.

$$C_x = \sum_{j=1}^n \alpha_{jx} [S_j] = \sum_{j=1}^n \alpha_{jx} \beta_j \prod_{i=1}^x [c_i]^{\alpha_{ji}} \quad 5-14$$

avec :

- C_x , la concentration totale en composé x ($x = M, L$ ou H).
- n , le nombre d'espèces où l'on retrouve le composé x,
- α_{jx} , le nombre stœchiométrique de x dans l'espèce j,
- $[S_j]$, la concentration de l'espèce j dans le système,
- β_j , la constante de formation de l'espèce j telle que $\beta_j = \frac{[S_j]}{\prod_{i=1}^x [c_i]^{\alpha_{ji}}}$
- $[c_i]$, la concentration du $i^{\text{ème}}$ composé libre x (M, L ou H).

La première étape de la détermination des constantes β est le calcul des concentrations « libres » par résolution de l'Équation 5-15.

$$C_i^{\text{calculée}} - C_i^{\text{exp}} = 0 \quad 5-15$$

La deuxième étape est l'affinement des constantes de formation proprement dites. Le programme PSEQUAD simule une courbe de dosage théorique qu'il compare à la courbe expérimentale. Il cherche à minimiser l'écart entre la courbe théorique et la courbe expérimentale en ajustant les valeurs de $\log \beta$ des espèces proposées, par la méthode des moindres carrés. L'écart entre les courbes théorique et expérimentale est exprimé à l'aide d'un paramètre d'ajustement. On choisit donc le système qui possède le paramètre d'ajustement le plus bas possible et qui soit plausible chimiquement.

Dans le cas de l'étude des équilibres de complexation, le programme peut, en effet, proposer plusieurs systèmes d'espèces possédant des paramètres d'ajustement faibles. Il faut donc choisir le système qui décrit correctement le système cation-ligand. Pour cela, il faut :

- d'une part connaître les subtilités du programme PSEQUAD pour pouvoir décider si une espèce existe vraiment,
- d'autre part, connaître la chimie des cations et ligands en présence afin de savoir si l'existence de telle ou telle espèce est plausible.

La confrontation des systèmes proposés par le programme PSEQUAD aux systèmes de complexes issus d'analyses complémentaires (UV-visible, RMN, spectrométrie de masse...) est réalisée de manière systématique et permet d'orienter ces choix.

Il faut noter également que l'on ne peut pas interpréter les points de mesure où interviennent des phénomènes de précipitation. Nous ne travaillons donc que sur les domaines de pH où les espèces sont solubles.

5. 4. 2 Spectroscopie UV-visible

a) Principe

La spectroscopie UV-visible est une spectroscopie d'absorption qui met en œuvre des transitions électroniques au sein des composés par interaction matière-rayonnement électromagnétique du domaine UV-Visible (longueurs d'onde, notées λ comprises entre 185 et 800 nm).

Pour décrire les propriétés de l'espèce étudiée on procède au tracé de son spectre d'absorption, graphique représentant l'absorbance A (Équation 5-16) en fonction des longueurs d'onde λ .

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad 5-16$$

avec A , l'absorbance, I_0 , l'intensité lumineuse initiale et I , l'intensité lumineuse transmise après la traversée de l'échantillon.

Les deux principales caractéristiques d'un spectre d'absorption sont la position de son maximum et son intensité. La position du maximum d'absorption permet de remonter à l'écart énergétique entre les niveaux électroniques mis en jeu au cours de la transition. L'intensité de la bande d'absorption fournit des renseignements sur le caractère autorisé ou interdit des transitions électroniques et des indications sur la structure possible des complexes. Elle permet également une analyse quantitative de l'échantillon. En effet, l'absorbance d'un rayonnement monochromatique est proportionnelle à la longueur du trajet d'absorption et à la concentration de l'espèce absorbante dans le milieu. Ceci constitue la loi de Beer Lambert (Équation 5-17).

$$A = \sum_i \epsilon_i^{\lambda,T} \times l \times C_i \quad 5-17$$

Avec l , longueur de cuve traversée par le faisceau lumineux (en cm), C_i , concentration en mol.L^{-1} de l'espèce absorbante i et $\epsilon_i^{\lambda,T}$, coefficient d'absorption molaire du composé i à la longueur d'onde λ et à la température T . L'unité du coefficient d'absorption molaire est : $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

L'étude des spectres UV-visible permet de valider les systèmes de complexes établis à partir des études pH-métriques et d'obtenir des informations sur la structure des complexes. Dans le cas d'une géométrie octaédrique, la complexation d'un ion métallique de la série des métaux de transition comme le Cu(II) ou le Ni(II) conduit à l'éclatement du niveau d'énergie des orbitales d, comme représenté en Figure 5-15.

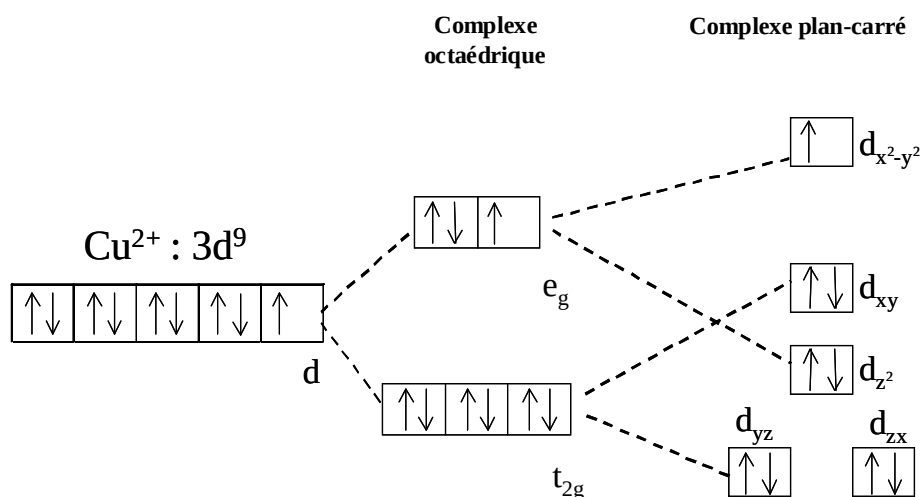


Figure 5-15 : Éclatement des niveaux énergétiques du Cu(II) dans un complexe octaédrique et plan carré.

Les ions Cu(II) et Ni(II) n'étant pas toujours stables en géométrie rigoureusement octaédrique, les complexes présentent souvent une structure plan carré. Cet arrangement provient d'un étirement de l'octaèdre, selon l'axe vertical (effet Jahn Teller [139]). Lorsque cette déformation atteint son maximum, les ligands dans les positions axiales sont rejetés à l'infini et le cation se trouve dans un environnement plan carré. Les ligands se trouvent dans le plan xy et déstabilisent fortement l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ ainsi que l'orbitale d_{xy} . Il en résulte une nouvelle modification des niveaux d'énergie car les orbitales ayant une composante verticale sont stabilisées (Figure 5-15). Il existe ainsi quatre niveaux d'énergie différents et trois états excités possibles. Les spectres d'absorption des complexes de Cu(II), par exemple, devraient

donc présenter trois bandes correspondant à trois transitions électroniques. La proximité de ces transitions fait que les spectres ne présentent en fait qu'une bande très large qui correspond à la somme des trois bandes.

b) Dispositif expérimental

Nous avons mis au point un dispositif expérimental nous permettant d'enregistrer simultanément les spectres UV-visible et les courbes de dosage pH-métriques. L'enregistrement des spectres UV-visible est réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre USB4000 à capteur CCD de chez Ocean Optics relié à une fibre optique équipée d'une sonde directement immergée dans la solution dosée. Le schéma du montage expérimental est présenté en Figure 5-16.

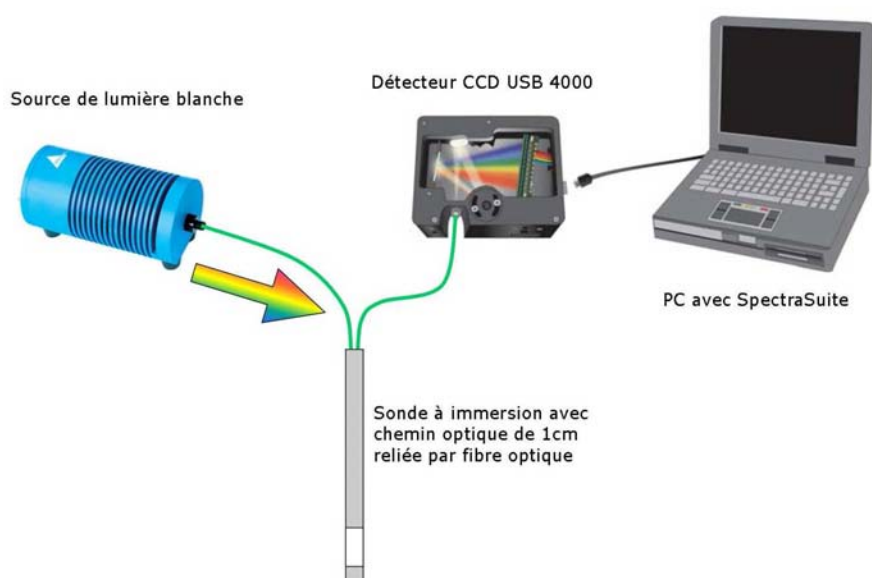


Figure 5-16 : Schéma du montage d'enregistrement des spectres UV-visible.

Une source Halogène HL 2000 (Avantes) fournit de la lumière blanche (450–950 nm). À l'aide de la fibre optique, la lumière parvient jusqu'à la solution où elle est absorbée en partie. Grâce à un miroir situé à l'extrémité de la sonde, la lumière est réfléchie vers la fibre optique et le faisceau de lumière non absorbé est conduit jusqu'au détecteur. L'extrémité de la fibre optique est construite de telle façon que le parcours optique dans la solution aller-retour est de $2 \times 0,5$ cm (chemin optique de 1 cm). Le détecteur CCD permet une acquisition rapide

simultanément sur toutes les longueurs d'onde (un spectre est acquis toutes les 2,3 ms et on moyenne sur 10 à 20 spectres successifs).

Un spectre UV-visible est ainsi enregistré toutes les 15 secondes simultanément à l'enregistrement des courbes de dosage pH-métriques (utilisation du logiciel Spectra Suite). Une interface sous Excel, programmée à l'aide de Visual Basic, a été mise au point. Elle permet d'effectuer la correspondance des données pH-métriques à un instant t avec le spectre UV-visible pris au temps t le plus proche [187].

c) Interprétation des résultats

Grâce au dispositif mis au point, on récupère une série de spectres UV-visible enregistrés à différents pH, mesurés expérimentalement à l'aide d'une électrode de verre. Ces spectres sont traités à l'aide du programme pHab2006 [137, 138] développé par P. Gans *et al.* Ce programme permet de calculer les constantes de formation des espèces β_{pqr} définies en Équations 5-10 et 5-11 (page 218) et d'obtenir les spectres séparés $\varepsilon_{\lambda} = f(\lambda)$ pour chaque espèce à une température donnée ($T = 25,0^{\circ}\text{C}$ dans notre cas). Ce programme utilise un calcul matriciel, basé sur la conservation de matière (Équation 5-14, page 219) et sur la loi de Beer-Lambert (Équation 5-17, page 221).

5. 4. 3 Dichroïsme circulaire

a) Principe

Le dichroïsme circulaire est une technique qui nous a permis de confirmer l'existence en solution des espèces identifiées par pH-métrie et spectroscopie UV-visible. Par ailleurs, elle permet d'obtenir des renseignements sur la sphère de coordination des différents complexes étudiés dans ce manuscrit.

Tout comme la spectroscopie UV-visible, le dichroïsme circulaire est l'étude de l'absorption d'une lumière émise dans le visible et dans l'UV. La lumière est une onde électromagnétique composée d'un champ magnétique et d'un champ électrique oscillant perpendiculairement l'un par rapport à l'autre et se propageant tous deux perpendiculairement à la direction de propagation du faisceau lumineux. La polarisation d'une onde lumineuse est

définie par la direction de son champ électrique. Une lumière polarisée rectilignement peut se décomposer en deux composantes : une composante polarisée circulairement droite, notée $\vec{E}_d$, et une composante polarisée circulairement gauche, notée $\vec{E}_g$. Si une substance absorbe différemment les deux composantes polarisées circulairement droite et gauche, il y a dichroïsme circulaire [188]. La différence des coefficients d'absorption gauche et droit, notée $\Delta\epsilon$, est définie en Équation 5-18.

$$\Delta\epsilon = \epsilon_g - \epsilon_d \quad 5-18$$

Le spectre de dichroïsme circulaire correspond à la différence d'absorbance mesurée en millidegrés (mdeg) pour chaque longueur d'onde.

Pour qu'une molécule soit active en dichroïsme circulaire, il faut qu'elle soit chirale et qu'elle absorbe la lumière (présence d'un chromophore, qui possède des propriétés d'absorption de la lumière). La complexation par un cation métallique permet de conférer aux ligands des propriétés d'absorption dans des gammes de longueurs d'onde où ils n'absorbent pas en tant que ligand libre. L'association d'un cation métallique et d'un ligand chiral permet donc d'obtenir un dichroïsme circulaire caractéristique du complexe.

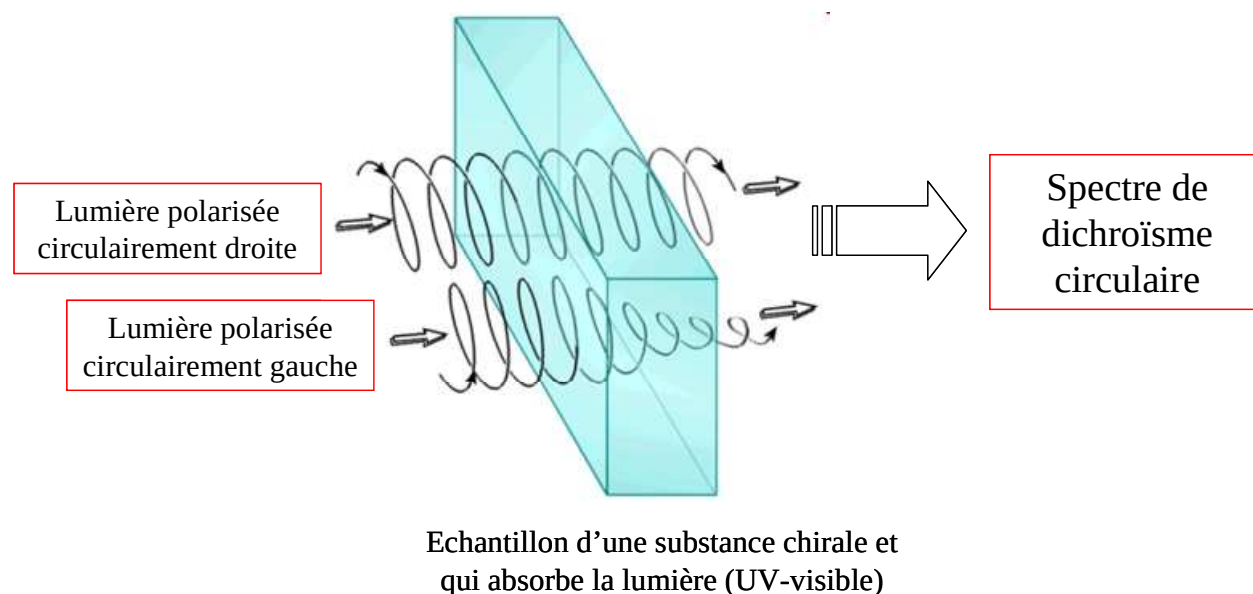


Figure 5-17 : Principe du dichroïsme circulaire.

b) Conditions expérimentales

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre MOS 450 (Bio-Logic) en utilisant des cellules en quartz avec un chemin optique de 1 cm thermostatées à 25,0°C.

Les concentrations des solutions sont du même ordre que celles utilisées en potentiométrie et le pH est ajusté automatiquement à l'aide d'une burette automatique Metrohm 716 combinée à une électrode Fisher Bioblock pilotée par un programme écrit en Labview.

5. 4. 4 Spectrométrie de masse avec ionisation électrospray (ESI-MS)

i] Principe

Le principe d'une analyse par spectrométrie de masse est résumé en Figure 5-18.

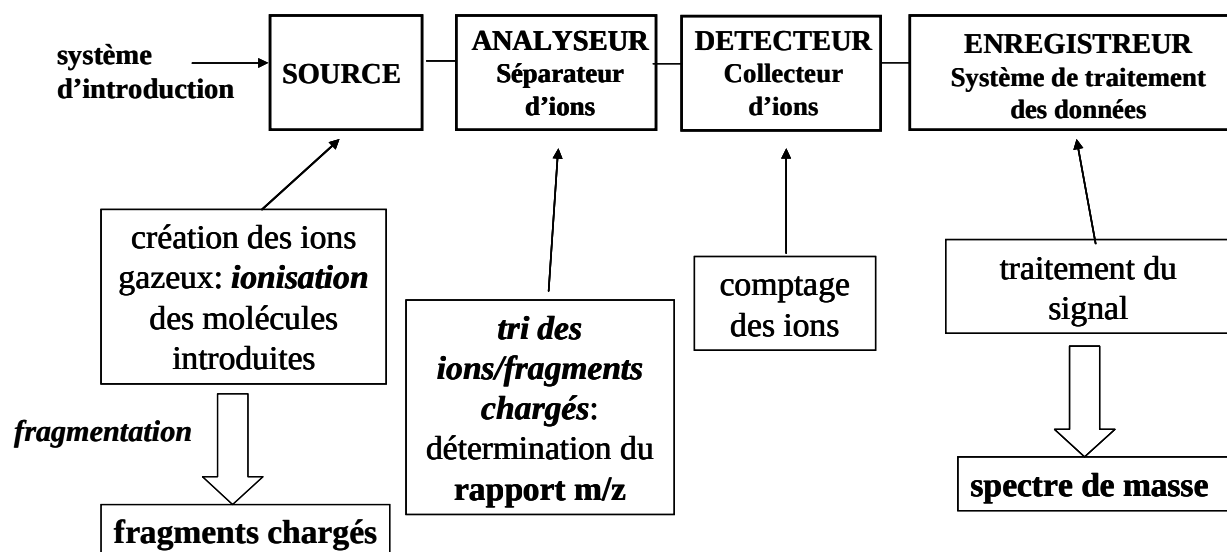


Figure 5-18 : Principe d'une analyse par spectrométrie de masse.

Cette technique d'analyse consiste à séparer des molécules, préalablement ionisées et portées à l'état gazeux, en fonction de leur masse et de leur charge.

Parmi les nombreuses méthodes d'ionisation, nous avons utilisé l'électrospray, méthode d'ionisation dite « douce » car elle conduit à peu de fragmentations. Cette technique consiste à transformer l'échantillon en un fin brouillard aqueux contenant l'espèce à analyser. Plus précisément, les gouttelettes sont formées à l'extrémité d'un fin capillaire porté à un

potentiel élevé. Ce champ électrique intense confère aux gouttelettes une densité de charge importante. Par effet d'un gaz sec, elles s'évaporent progressivement en perdant des molécules de solvant. Leur densité de charge devenant trop grande, elles explosent en libérant des ions non fragmentés et généralement protonés ou déprotonés [189].

ii] Conditions de mesure

Les spectres de masse ont été enregistrés sur un appareil Bruker Daltonics MicrOTOFQ haute résolution (précision sur les masses : ± 1 mDalton). La température de source était de 190°C et un flux d'azote a été utilisé pour aider à l'évaporation du solvant. Les paramètres suivants ont été utilisés : tension de capillaire = 400 V et débit = 10 $\mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$. Les concentrations des solutions étudiées sont du même ordre de grandeur que celles utilisées en potentiométrie (concentrations de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} mol.L⁻¹) et le pH est ajusté par de la soude ou de l'acide chlorhydrique. L'analyse des spectres et les simulations présentées dans ce manuscrit sont réalisées grâce au programme Bruker.

5.5 Extraction micellaire de cations couplée à l'ultrafiltration

5.5.1 Ultrafiltration frontale

a) Principe

L'ultrafiltration est basée sur le transfert partiel d'un mélange en phase liquide à travers une membrane semi-perméable qui s'oppose au passage des molécules ou des particules dont la taille est supérieure au diamètre des pores de la membrane. En amont de la membrane, nous aurons le rétentat et en aval le filtrat.

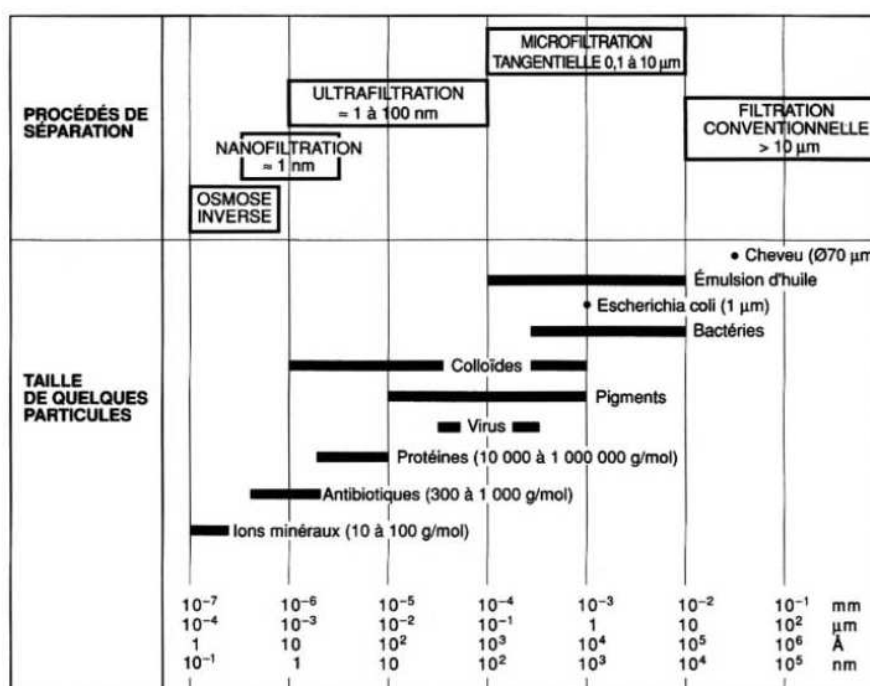


Figure 5-19 : Classification des techniques de séparation par membranes.
Figure issue de la référence [190].

La Figure 5-19 montre que cette technique permet d'extraire des molécules dont le diamètre varie entre 100 et 1 nm, domaine qui empiète sur la microfiltration et la nanofiltration. Cette méthode est donc adaptée à la filtration de micelles qui présentent des diamètres hydrodynamiques variant entre 5 et 100 nm. Il existe deux types de techniques d'ultrafiltration : l'ultrafiltration frontale, pour laquelle le flux du filtrat se fait perpendiculairement à la membrane et l'ultrafiltration tangentielle, pour laquelle le flux se fait parallèlement à la membrane. Dans le cadre de ces études, seule l'ultrafiltration frontale sera mise en œuvre.

b) Conditions expérimentales

i] Dispositif

Nous avons utilisé des cellules d'ultrafiltration Amicon de 10 mL (modèle 8010) de chez Millipore présentées en Figure 5-20.

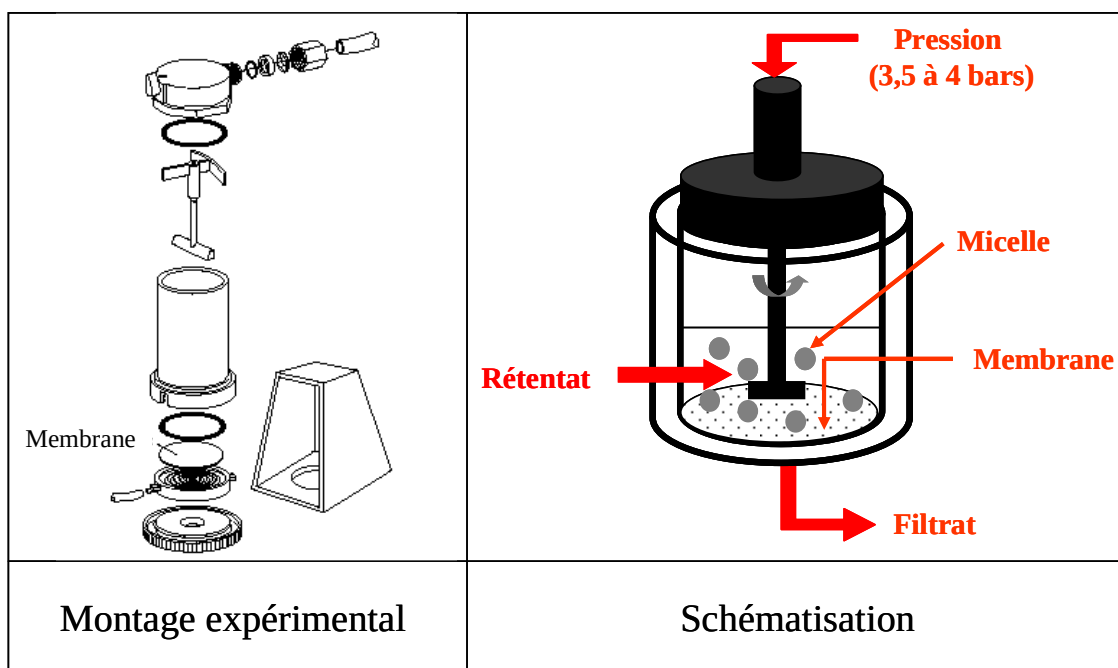


Figure 5-20 : Ultrafiltration frontale.

Nous avons utilisé des membranes Millipore organiques en cellulose régénérée avec un seuil de coupure de 10 000 D (YM10) pour les expériences d’ultrafiltration des alkylpolyglucosides (Chapitre 4 page 181) et un seuil de coupure de 30 000 D (YM30) pour les expériences d’ultrafiltration du Brij 58 (Chapitre 3 page 154 et Chapitre 4 page 167). Ces membranes sont utilisables de pH = 3,0 à pH = 13,0.

Dans tous les cas, nous avons travaillé à température ambiante, sous une pression de N₂ comprise entre 3,5 et 4 bars. L’agitation est assurée par un agitateur magnétique et est maintenue constante et fixée arbitrairement à 600 tours par minute (l’agitation limite la formation d’une couche de polarisation à la surface de la membrane).

Nous introduisons 10 mL de solution dans la cellule et ultrafiltrons 5 mL. Pour récupérer le filtrat, nous utilisons des éprouvettes graduées de 5 mL. Entre chaque expérience, nous réalisons des lavages de la membrane en ultrafiltrant 10 mL d’eau (environ 5 lavages sont nécessaires entre chaque série de manipulation). Nous nous assurons de l’intégrité de la membrane en vérifiant le débit d’eau et en analysant l’eau filtrée par spectroscopie UV-visible.

ii] Préparation des solutions

Pour le système ligand octylamide-tartrique–Brij 58, quel que soit le cation étudié (Cu(II) ou Ni(II)), les conditions de concentrations sont les suivantes : $[\text{Brij 58}] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{ligand octylamide-tartrique}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{cation}] = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Le pH des solutions est ajusté à l'aide du dispositif expérimental présenté en Figure 5-14 (page 216) en arrêtant l'ajout de soude à une valeur de potentiel fixée.

Pour l'extraction de cations à l'aide d'alkylpolyglucosides, la concentration en tensioactif est de $3,6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et la concentration en cation est de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Les pH sont ajustés comme décrit ci-dessus.

5. 5. 2 Spectroscopie d'absorption atomique

Une fois les expériences d'ultrafiltration réalisées, il convient d'analyser les filtrats et rétentats collectés en dosant les quantités de cations contenues dans chaque solution afin de calculer des rendements d'extraction. Pour ce faire, nous avons recours à la spectroscopie d'absorption atomique qui est la méthode de spectroscopie atomique la plus utilisée en raison de sa simplicité d'utilisation et de son efficacité.

Pour doser un élément, il doit être sous forme d'atomes libres. L'échantillon, qui doit être en solution, est donc porté dans l'appareil à une température supérieure à 2000°C afin de dissocier toutes les combinaisons chimiques dans lesquelles sont l'élément considéré ainsi que tout le reste de l'échantillon. Par analyse en absorption atomique, on accède donc à la concentration totale de l'élément sans connaître sa répartition entre plusieurs composés dans lesquels il se trouvait éventuellement à l'origine. Dans notre cas, on ne distinguera donc pas les cations libres des cations complexés ni les cations en phase aqueuse des cations solubilisés dans les micelles. Les expériences ont été réalisées sur un appareil Varian 220 FS muni d'un brûleur alimenté par un mélange gazeux air/acétylène. La solution à analyser est nébulisée puis entraînée à débit constant dans la flamme.

La concentration en élément est déduite de la mesure de l'absorption de la lumière par les atomes de l'élément restés à l'état fondamental lorsqu'ils sont éclairés par une source lumineuse choisie pour émettre la raie correspondant à l'élément analysé (mesures faites à longueur d'onde fixée). Le Tableau 5-1 présente les lampes utilisées dans cette étude.

Élément	Longueur d'onde émise	Gamme des étalons
Cu	324,8 nm	0,03 à 10 $\mu\text{g.mL}^{-1}$
Ni	352,4 nm	1 à 100 $\mu\text{g.mL}^{-1}$
Dy	421,2 nm	1 à 150 $\mu\text{g.mL}^{-1}$

Tableau 5-1 : Lampes utilisées pour les dosages de cations par absorption atomique et gamme de concentrations des étalons préparés pour le tracé des courbes d'étalonnage.

Pour connaître la concentration en élément dans l'échantillon analysé, on mesure l'absorbance de l'élément et on en déduit la concentration grâce à une courbe d'étalonnage précédemment établie (gamme de concentrations des étalons présentées en Tableau 5-1). Les tensioactifs sont connus pour perturber les mesures en absorption atomique en provoquant une décroissance du signal le long de la mesure (problème de nébulisation de l'échantillon) [191]. Nous avons donc pris soin de réaliser des mesures avec des étalons en milieu tensioactif et de vérifier la stabilité du signal le long d'une série de mesures par des contrôles réguliers à l'aide de solution de concentrations connues. Les solutions ultrafiltrées sont diluées avant analyse par une solution d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans l'introduction, nous avons présenté succinctement l'intérêt des systèmes moléculaires organisés en tant que milieux réactionnels. Face à la complexité d'interprétation de la réactivité dans de tels milieux, nous avons positionné nos travaux dans **la compréhension des caractéristiques cinétiques et thermodynamiques des réactions d'échange de protons et de cations métalliques, réalisées en présence de micelles.**

A. Des « conditions monomères » aux « conditions micellaires » et du fondamental à l'appliqué

Pour mener ces études, nous avons distingué **deux catégories de systèmes** (Figure I – 8 page 16) : les systèmes de première catégorie pour lesquels le réactif étudié s'auto-organise spontanément en micelles et les systèmes de deuxième catégorie dans lesquels le réactif étudié est mis en présence de micelles formées par un tensioactif, non ionique dans nos travaux. Nous avons ainsi commencé ce manuscrit par l'analyse des cinétiques de transfert protonique sur des sels d'ammonium amphiphiles s'associant en micelles cationiques (système de première catégorie). Nous nous sommes ensuite orientés vers l'étude des caractéristiques thermodynamiques des réactions acido-basique et de complexation avec un système de deuxième catégorie constitué de molécules originales, les dérivés alkylamide-tartriques, en présence de micelles non ioniques. Nous avons conclu ce manuscrit en revenant à l'étude d'un système de première catégorie constitué de micelles complexantes d'alkylpolyglucosides, tensioactifs biodégradables et biocompatibles dérivés de carbohydrates.

Dans chacun des phénomènes étudiés dans le cadre de ces travaux, nous nous sommes efforcés de mettre en évidence l'effet du milieu micellaire par **une comparaison systématique des résultats en absence (« conditions monomères ») et en présence de micelles (« conditions micellaires »)**. Nous avons ainsi mis en évidence des propriétés spécifiques au milieu micellaire que nous avons interprétées d'un point de vue fondamental avant d'en illustrer une application. Ainsi, l'aller-retour permanent entre les applications et l'aspect fondamental de compréhension des phénomènes observés, évoqué en introduction, s'est pleinement confirmé.

B. Une accélération considérable du transfert protonique en milieu micellaire [192]

En ce qui concerne **les études cinétiques de transfert protonique en milieu micellaire**, nous avons mis en évidence une **accélération considérable des échanges protoniques** initiés par les ions OH^- lorsque les sels d'ammonium amphiphiles étudiés (DMOA, DMDECA, DMDODA et MDODA) s'auto-organisent en micelles. À partir de l'évolution linéaire des constantes de transfert protonique micellaires en fonction de $1/[\text{H}^+]$, observée expérimentalement, nous avons développé **un schéma cinétique** permettant d'attribuer cette accélération à deux facteurs majoritaires :

- une augmentation de la concentration en ions OH^- à l'interface de la micelle d'un facteur environ égal à 100,
- une diffusion du proton, indépendante du pH, entre têtes polaires ammonium voisines dans la couronne hydrophile de la micelle.

Ces conclusions illustrent des effets spécifiques au milieu micellaire que sont les **effets d'interface** [91, 92] du fait des propriétés uniques de l'interface eau – couronne hydrophile de la micelle et des **effets de proximité spatiale** [91, 92] des groupements fonctionnels dans les systèmes moléculaires, à l'origine des modifications cinétiques observées.

Ces contributions à la compréhension des phénomènes de transfert protonique en systèmes moléculaires organisés peuvent être mises à profit pour interpréter des phénomènes plus complexes à l'échelle biologique tels que la diffusion de protons à la surface des membranes.

Nous nous sommes efforcés de tirer partie de cette accélération du transfert protonique en milieu micellaire pour développer une application analytique à ces travaux. Ainsi, **une nouvelle méthode de mesure de CMC** a été mise au point et évaluée par comparaison avec d'autres techniques analytiques.

C. Des propriétés acido-basiques modifiées en milieu micellaire [193]

En ce qui concerne **les études des propriétés acido-basiques des dérivés alkylamide-tartriques en présence de micelles non ioniques**, nous avons mis en évidence une modification des constantes d'acidité K_a , en milieu micellaire. Plus précisément, une **augmentation du pK_a des couples acide alkylamide-tartrique/alkylamide-tartrate** a été mise en évidence et interprétée par une plus forte solubilisation des formes acides carboxyliques par rapport aux formes ions carboxylates en pseudophase micellaire.

Ces modifications de propriétés acido-basiques en présence de micelles ont été mises à profit pour **développer un modèle permettant de décrire les évolutions de pK_a observées et de calculer les constantes de partage des différentes formes acido-basiques entre l'eau et les micelles**. Ce modèle a été évalué par comparaison à des mesures de coefficients d'auto-diffusion par RMN. Ces mesures RMN nous ont permis de mettre en évidence des modifications de conformation des alkylamide-tartriques solubilisés dans les micelles. Les effets de l'hydrophobicité des dérivés alkylamide-tartriques, de la nature du tensioactif non ionique et de la structure de la tête polaire du soluté sur l'incorporation en pseudophase micellaire ont été étudiés. Ces résultats nous ont permis de démontrer l'existence de barrières énergétiques à la déprotonation des acides carboxyliques en pseudophase micellaire et de discuter des sites de solubilisation des tartramides. Deux effets caractéristiques de la réactivité en milieu micellaire ont ainsi été illustrés : l'**effet de solvant** [91, 92] qui entraîne des solubilisations variables en pseudophase micellaire et l'**effet stérique** [91, 92] qui entraîne des modifications de conformations du fait de la mobilité restreinte et anisotrope des molécules solubilisées en pseudophase micellaire.

D. Une incorporation quantitative de complexes de Cu(II) en pseudophase micellaire [194]

Ces études des équilibres acido-basiques ont été mises à profit pour étudier **la complexation du Cu(II) par les ligands alkylamide-tartriques en présence de micelles non ioniques** de Brij 58. Selon la longueur de la chaîne carbonée des ligands alkylamide-tartriques, des modifications plus ou moins sensibles des constantes de formation apparentes des complexes de Cu(II) ont été mises en évidence. Ces modifications ont été reliées à **la solubilisation des complexes de Cu(II) en pseudophase micellaire**. Cette solubilisation a été confirmée par des expériences d'ultrafiltration micellaire qui mettent en évidence une totale incorporation de certains complexes dans les micelles. **Nous avons tiré profit des spéciations réalisées pour identifier les complexes extraits en pseudophase micellaires**. Deux facteurs influençant cette solubilisation ont été identifiés : l'influence de l'hydrophobicité du ligand et de la charge des complexes (les complexes neutres et anioniques sont préférentiellement extraits). Des études spectroscopiques nous ont permis d'obtenir des informations sur les structures des complexes de Cu(II) qui semblent peu modifiées en présence de micelles non ioniques.

E. Deux systèmes d'extraction micellaire efficaces mis au point [195]

Enfin, nous avons étudié **la mise en œuvre de l'extraction micellaire des cations Cu(II) et Ni(II) par ultrafiltration (MEUF)**, ce qui constitue une application des études de complexation précédemment menées. Le premier système extractant étudié, constitué des ligands alkylamide-tartriques et de micelles de Brij 58, s'est avéré **très efficace** à la fois pour l'extraction du Cu(II) à pH supérieur à 6,0 et du Ni(II) à pH supérieur à 9,0 et **sélectif**. Grâce aux spéciations réalisées en présence de micelles, nous avons pu **interpréter les évolutions de rendements d'extraction** en fonction du pH, **identifier les complexes extraits** et **prédire**

les meilleures conditions pour obtenir une extraction sélective du Cu(II) par rapport au Ni(II). Conscients que l'utilisation de tensioactifs non ioniques issus de coupes pétrolières, tels que le Brij 58, constitue un inconvénient dans l'optique de **développer une technique d'extraction respectueuse de l'environnement**, nous avons étudié l'extraction du Cu(II) par des micelles d'alkylpolyglucosides, formées à partir de tensioactifs commerciaux, biodégradables et biocompatibles. L'efficacité de cette technique pour l'extraction du Cu(II) a été prouvée mais la compréhension des phénomènes mis en jeu est encore en cours.

F. Perspectives de ce travail

Les perspectives de ce travail s'articulent autour de deux axes : l'utilisation des micelles comme mimes de systèmes biologiques et l'extraction micellaire de cations.

En ce qui concerne **les mimes de systèmes biologiques**, nous souhaiterions mettre à profit le schéma cinétique de transfert protonique mis au point dans le cas des sels d'ammonium amphiphiles pour étudier des molécules plus proches du vivant tels que des tensioactifs à têtes polaires peptidiques mis au point au laboratoire [104]. De même, l'étude des transferts protoniques sur des micelles mixtes et, à plus long terme, sur des vésicules de phospholipides serait riche en information.

La démarche d'étude de complexation des cations Cu(II) et Ni(II) en milieu micellaire, élaborée dans le cadre de ces travaux, constitue un outil intéressant afin de comprendre l'effet catalytique des micelles métallées dans certaines réactions d'intérêt biologique telles que l'hydrolyse des phosphoesters présentée en introduction. Le développement d'un axe de recherche autour des micelles métallées ou des métallomicelles comme mimes enzymatiques serait ainsi particulièrement intéressant.

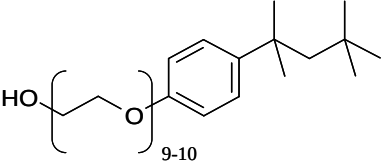
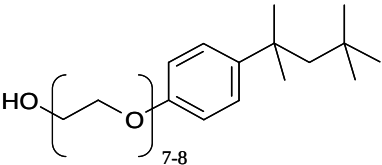
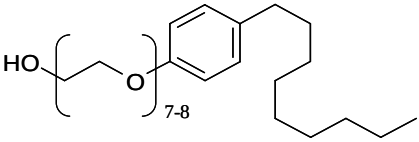
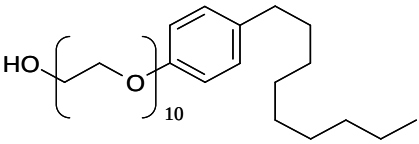
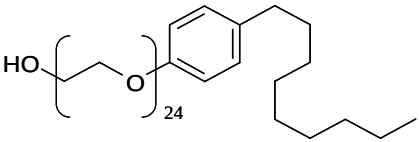
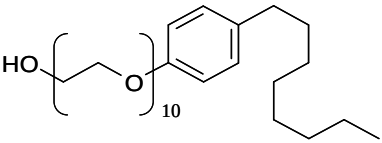
En ce qui concerne **le domaine de l'extraction de cations**, la première perspective à court terme consiste à interpréter la complexation du Cu(II) par les alkylpolyglucosides. Une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu nous permettrait de mettre au point des systèmes extractants adaptés à différents cations, notamment de la famille des lanthanides dans le cadre des recherches sur le traitement des déchets nucléaires. L'avantage de

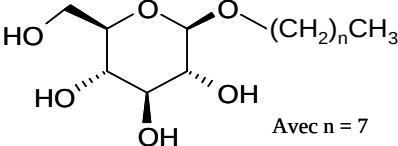
l'extraction micellaire réside dans la diversité des systèmes extractants ; on peut ainsi imaginer différentes compositions de systèmes en réalisant des micelles mixtes alkylpolyglucosides–dérivés alkylamide-tartriques, par exemple. Nous souhaiterions, enfin, utiliser les ligands alkylamide-tartriques avec des tensioactifs permettant une extraction par point de trouble. Ce domaine de recherche, en pleine expansion, a prouvé son efficacité en pratique mais la compréhension des phénomènes mis en jeu reste un vaste domaine à explorer [30], à l'image de nombreux aspects de la réactivité en système moléculaire organisé.

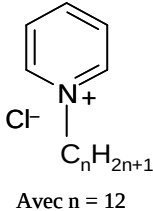
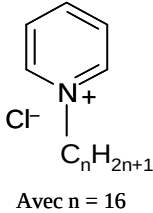
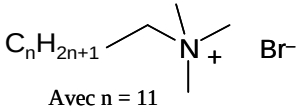
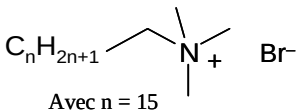
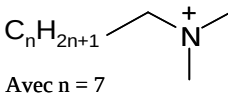
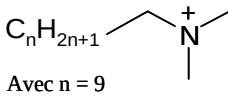
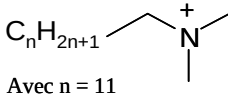
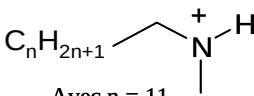
Annexes

Annexe 1

Structure et nomenclature des tensioactifs cités dans ce manuscrit

Tensioactif	Nom (issu de la littérature)	Structure	Origine
Triton X100	polyéthylène glycol(9-10)- <i>p</i> -(1,1,3,3-tetraméthylbutyl)-phényl éther		C
Triton X114	polyéthylène glycol(7-8)- <i>p</i> -(1,1,3,3-tetraméthylbutyl)- phényl éther		C
PONPE-7,5 ou NP-7,5	polyéthylène glycol(7-8)- <i>p</i> - nonyl-phényl éther		C
PONPE-10 ou NP-10	polyéthylène glycol(10)- <i>p</i> - nonyl-phényl éther		C
PONPE-24 ou NP-24	polyéthylène glycol(24)- <i>p</i> - nonyl-phényl éther		C
OP-10	polyéthylène glycol(10)- <i>p</i> - octyl-phényl éther		C

Tensioactif	Nom (issu de la littérature)	Structure	Origine
Brij 30 (C ₁₂ EO ₄)	polyéthylène glycol(4)- dodécyl éther	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{CH}_2-\left(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\right)_4-\text{OH}$ Avec n = 11	C
Brij 35 (C ₁₂ EO ₃₅)	polyéthylène glycol(35)- dodécyl éther	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{CH}_2-\left(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\right)_{35}-\text{OH}$ Avec n = 11	C
Brij 56 (C ₁₆ EO ₁₀)	polyéthylène glycol(10)- hexadécyl éther	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{CH}_2-\left(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\right)_{10}-\text{OH}$ Avec n = 15	C
Brij 58 (C ₁₆ EO ₂₀)	polyéthylène glycol(20)- hexadécyl éther	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{CH}_2-\left(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\right)_{20}-\text{OH}$ Avec n = 15	C
Texofor A6 (C ₁₆ EO ₆)	polyéthylène glycol(6)- hexadécyl éther	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{CH}_2-\left(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\right)_6-\text{OH}$ Avec n = 15	C
OG ou C ₈ G ₁	<i>n</i> -octyl-β-D-glucoside	 Avec n = 7	C
OMD-11	méthyldodécanoate oxylé	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\left(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\right)_{11}-\text{OMe}$ Avec n = 12	S [17]
DCMA-3Na	anhydride 2-(2- carboxyéthyl)-3- décylmaléique (sel de sodium)	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{COONa})=\text{C}(\text{COONa})-\text{CH}_2-\text{COONa}$ Avec n = 9	S [22]
SDS	dodécylsulfate de sodium	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{CH}_2-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ Avec n = 11	C

Tensioactif	Nom (issu de la littérature)	Structure	Origine
DPC	dodecylpyridinium chloride (chlorure de dodécylpyridinium)	 Avec n = 12	C
CPC	cetylpyridinium chloride (chlorure d'hexadécylpyridinium)	 Avec n = 16	C
DTAB	Dodecyl trimethylammonium bromide (bromure de N-triméthyl dodécylammonium)	 Avec n = 11	C
CTAB	Hexadecyl trimethylammonium bromide (bromure de N-triméthyl hexadécylammonium)	 Avec n = 15	C
DMOA	N-diméthyl octylammonium	 Avec n = 7	C*
DMDECA	N-diméthyl décylammonium	 Avec n = 9	C*
DMDODA	N-diméthyl dodécylammonium	 Avec n = 11	C*
MDODA	N-méthyl dodécylammonium	 Avec n = 11	C*

C : produit commercial S : produit de synthèse * : dans le cadre de cette étude, le contre ion des sels d'ammonium est Cl⁻ (chlorures d'ammonium amphiphiles).

Annexe 2

Résonance magnétique nucléaire dynamique (DNMR) : théorie et traitement par le programme ECHGN

A. 2. 1 Généralités sur la résonance magnétique nucléaire

A. 2. 1. 1 Introduction

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique permettant d'accéder aux structures et aux comportements physico-chimiques des édifices moléculaires. Cette technique est relativement récente puisque ce n'est qu'en 1945 que deux groupes de physiciens, Purcell, Torrey et Pound (Harvard), et Bloch, Hausen et Packard (Stanford) réussirent indépendamment, à observer le phénomène de résonance nucléaire à l'état solide et à l'état liquide. Au début des années cinquante, c'est-à-dire après un temps étonnamment court, la méthode fut appliquée pour la première fois à des problèmes de chimie. Depuis lors, son importance n'a fait que croître et ses applications se sont étendues à différents domaines d'applications tels que l'imagerie médicale avec la création en 1973 de l'imagerie par résonance magnétique nucléaire par Paul Lauterbur, prix Nobel de physiologie et de médecine en 2003 pour cette invention.

A. 2. 1. 2 Le phénomène de résonance magnétique nucléaire

La spectroscopie par résonance magnétique se fonde sur les propriétés magnétiques des noyaux atomiques. Certains noyaux possèdent un moment de spin $\vec{I}$, et, par suite,

également un moment magnétique $\vec{\mu}$. Ces deux moments sont reliés par la relation décrite en Équation A2– 1 :

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \quad \text{A2– 1}$$

Où, γ est le rapport gyromagnétique du noyau, $\hbar$ est la constante de Planck divisée par 2π .

Lorsqu'un noyau de nombre de spin I est soumis à un champ magnétique statique $\vec{B}_0$ dirigé selon un axe O_z , il y a interaction entre le moment magnétique $\vec{\mu}$ du noyau considéré et le champ $\vec{B}_0$, nommée interaction Zeeman. L'énergie de cette interaction est donnée par l'Équation A2– 2 :

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 \quad \text{A2– 2}$$

La composante suivant z du moment magnétique nucléaire est définie par l'Équation A2– 3 :

$$\mu_z = \gamma \hbar I_z \quad \text{A2– 3}$$

Où I_z est la composante suivant O_z du moment de spin $\vec{I}$ et μ_z est la composante suivant O_z du moment magnétique $\vec{\mu}$. I_z peut prendre les $(2I+1)$ valeurs comprises entre $-I$ et $+I$. L'énergie d'interaction s'exprime donc suivant l'Équation A2– 4 :

$$E = -\gamma \hbar I_z B_0 \quad \text{A2– 4}$$

L'interaction Zeeman conduit à l'apparition de $(2I+1)$ niveaux d'énergie, équidistants, lesquels sont séparés par la quantité ΔE (Équation A2– 5):

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \quad \text{A2– 5}$$

Une transition entre deux niveaux adjacents peut être induite par une radiation dont la fréquence ν_0 (en Hz) est donnée par la relation de Bohr, en Équation A2– 6 :

$$\nu_0 = \frac{\Delta E}{h} = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad \text{A2– 6}$$

On définit également la pulsation ω_0 (en rad.s^{-1}) suivant l'Équation A2– 7 :

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad \text{A2– 7}$$

Les Équations A2– 6 et A2– 7 sont appelées conditions de résonance. ν_0 est appelée fréquence de résonance (ou fréquence de Larmor en référence au mouvement de précession de Larmor de $\vec{\mu}$ dans le plan (x, y)) et ω_0 est appelée pulsation de résonance.

A l'équilibre thermodynamique, les spins nucléaires sont répartis entre les différents niveaux d'énergie selon une statistique de Maxwell-Boltzmann. Dans le cas d'un noyau de spin $I = \frac{1}{2}$ (cas du proton ou du carbone-13), il y a deux niveaux notés α et β dont les énergies E_α et E_β sont exprimées en Équation A2– 8:

$$\begin{aligned} E_\alpha &= -\frac{1}{2}\gamma\hbar B_0 \\ E_\beta &= \frac{1}{2}\gamma\hbar B_0 \end{aligned} \quad \text{A2– 8}$$

Soient N_α et N_β les populations respectives des niveaux α et β . La distribution de Boltzmann conduit à un rapport entre ces populations donné par l'Équation A2– 9 :

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = \exp\left(\frac{\gamma\hbar B_0}{kT}\right) \quad \text{A2– 9}$$

Où k est la constante de Boltzmann et T la température.

Pour le proton ($\gamma = 2,675 \times 10^8 \text{ T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) à $T = 298 \text{ K}$, en présence d'un champ magnétique de $9,4 \text{ T}$ (400 MHz), le rapport $\frac{\gamma\hbar B_0}{kT}$ est égal à $6,3 \times 10^{-5}$. Ainsi, par un développement limité d'ordre 1, on obtient le rapport des populations défini en Équation A2– 10 :

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = 1 + \frac{\gamma\hbar B_0}{kT} \quad \text{A2– 10}$$

On remarque que la différence entre le peuplement des deux niveaux est très faible mais s'accroît avec la valeur B_0 du champ appliqué. Si on note N la population totale du système de spins ($N = N_\alpha + N_\beta$), on montre à partir de l'Équation A2– 10 que :

$$\begin{aligned} N_\alpha &= \frac{N}{2} \left(1 + \frac{\gamma\hbar B_0}{kT} \right) \\ N_\beta &= \frac{N}{2} \left(1 - \frac{\gamma\hbar B_0}{kT} \right) \end{aligned} \quad \text{A2– 11}$$

Le niveau d'énergie le plus bas est le plus peuplé.

Nous n'avons jusqu'ici considéré qu'un seul noyau alors que c'est toute une population de N noyaux qui interagissent avec le champ dans un échantillon. Il convient donc de se placer d'un point de vue macroscopique et de définir l'aimantation $\vec{M}$ de l'échantillon définie en Équation A2– 12 :

$$\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i \quad \text{A2– 12}$$

Comme le niveau d'énergie le plus bas est légèrement plus peuplé, dans un échantillon macroscopique, l'aimantation résultante $\vec{M}_0$ sera orientée le long de l'axe O_z dans sa position d'équilibre et sera de très faible intensité. $\vec{M}_0$ sera cependant d'autant plus intense que le champ $\vec{B}_0$ sera intense. D'où l'utilisation d'aimants de plus en plus puissants pouvant atteindre aujourd'hui 1000 MHz. Cependant, cette très faible différence de population entre les niveaux d'énergie explique que la RMN ne soit pas une spectroscopie d'absorption.

A. 2. 1. 3 Obtention d'un spectre de résonance magnétique nucléaire

Pour détecter la fréquence de résonance, un champ magnétique $\vec{B}_1$ tournant dans le plan (x,y) à la fréquence ω va être utilisé afin de faire basculer l'aimantation $\vec{M}_0$ hors de sa position d'équilibre. Il se crée donc une composante transversale $M_{x,y}$ de l'aimantation nucléaire. Dans ce cas, si on se place dans un repère tournant avec le champ $\vec{B}_1$, l'aimantation $\vec{M}$ subit un mouvement de précession autour de $\vec{B}_0$. Cette aimantation tend spontanément à retourner à sa position d'équilibre $\vec{M}_0$ sous l'effet des interactions de relaxation en des temps caractéristiques T_1 et T_2 dits temps de relaxation longitudinale et transversale, respectivement.

L'évolution temporelle de l'aimantation nucléaire est décrite par les équations de Bloch (Équations A2– 13, A2– 14 et A2– 15) :

$$\frac{dM_{x'}}{dt} = -(\omega_0 - \omega)M_{y'} - \frac{M_{x'}}{T_2} \quad \text{A2– 13}$$

$$\frac{dM_{y'}}{dt} = (\omega_0 - \omega)M_{x'} - \gamma B_1 M_z - \frac{M_{y'}}{T_2} \quad \text{A2– 14}$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma B_1 M_{y'} - \frac{M_z - M_0}{T_1} \quad \text{A2– 15}$$

Où $M_{x'}$ et $M_{y'}$ sont les composantes transversales de l'aimantation $\vec{M}$ dans le repère tournant. L'aimantation transversale est détectée par une bobine réceptrice, également située dans le plan transversal. Pour une résolution plus aisée des équations de Bloch, on peut définir une aimantation complexe G comme en Équation A2– 16.

$$G = M_{x'} + iM_{y'} \quad \text{A2– 16}$$

Les Équations A2– 13 et A2– 14 peuvent être réécrites sous la forme de l'Équation A2– 17, si on suppose $M_z \approx M_0$, ce qui est admissible pour les champs B_1 faibles :

$$\frac{dG}{dt} = i(\omega_0 - \omega)G - i\gamma B_1 M_0 - \frac{G}{T_2} \quad \text{A2– 17}$$

Le signal RMN s'obtient comme partie imaginaire de G . La mise en œuvre expérimentale utilise soit un régime stationnaire, dit onde continue, fournissant un spectre dans le domaine des fréquences (intensité $V(\nu)$ en fonction de la fréquence ν), soit un régime pulsé fournissant un interférogramme (free induction decay, f.i.d), dans le domaine des temps (intensité $I(t)$ en fonction du temps t), équivalent au précédent moyennant une transformation de Fourier faisant repasser le signal dans le domaine des fréquences. Les phénomènes de RMN dynamique étant plus faciles à décrire sur le spectre de fréquences, nous raisonnerons par la suite avec le régime stationnaire, même en cas d'utilisation de la RMN pulsée pour obtenir le spectre expérimental.

Le signal s'obtient en annulant $\frac{dG}{dt}$ dans l'Équation A2– 17 :

$$G = \frac{-i\gamma B_1 M_0 T_2}{1 + iT_2(\omega - \omega_0)} = \frac{-i\gamma B_1 M_0 T_2}{1 + iT_2 2\pi(\nu - \nu_0)} \quad \text{A2– 18}$$

L'intensité du spectre dans le domaine des fréquences s'exprime donc sous la forme de l'Équation A2– 19.

$$V = \frac{\Re T_2}{1 + 4\pi^2 T_2^2 (\nu - \nu_0)^2} \quad \text{A2– 19}$$

Où $\Re = \gamma B_1 M_0$ est une constante qui détermine l'intensité relative de la raie. Le signal obtenu est représenté par une lorentzienne centrée à la fréquence de résonance ν_0 et de demi-largeur à

mi-hauteur $R = \frac{1}{2\pi T_2}$.

A. 2. 1. 4 Notion de déplacement chimique

La résonance se produit en réalité à une fréquence légèrement différente de la fréquence attendue ν_0 , en raison de l'effet d'écran σ des électrons moléculaires qui modifie l'induction perçue au niveau du noyau en $B_0(1-\sigma)$. Des noyaux 1,2,... situés dans des positions chimiquement non équivalentes d'une molécule auront donc des fréquences résonantes distinctes : $\nu_1 = \nu_0(1-\sigma_1)$, $\nu_2 = \nu_0(1-\sigma_2)$..., et pourront être observés séparément. La constante moléculaire σ est appelée déplacement chimique et s'exprime en ppm (partie par million). Chaque type de noyau 1, 2, ... se comporte indépendamment de ses voisins (cas sans couplage) et l'on peut écrire une équation de Bloch individualisée à chacun d'entre eux (Équation A2– 20) :

$$\frac{dG_i}{dt} + \alpha_i G_i = -i\Re p_i \quad \text{A2– 20}$$

avec $i = 1,2,\dots$; $\alpha_i = \frac{1}{T_{2i}} + i2\pi(\nu - \nu_i)$; p_i sont les fractions de l'aimantation totale

d'équilibre M_0 (ou un ensemble de nombres qui leur sont proportionnels) pour chaque type de noyau. À chacune de ces équations correspond une lorentzienne centrée en ν_i et d'intensité relative p_i . Si ces noyaux appartiennent à une même molécule, l'aimantation nucléaire d'ensemble est définie par l'Équation A2– 21 :

$$G = \sum_i G_i \quad \text{A2– 21}$$

Le signal RMN qui rassemble l'ensemble des lorentziennes est : $V =$ partie imaginaire (G).

Les états stationnaires nucléaires d'ensemble s'obtiendront en associant les états individuels $\chi(i) = \alpha(i)$ ou $\beta(i)$ des différents noyaux de la molécule. En l'absence de couplage, ces noyaux ont des probabilités indépendantes d'exister dans un état donné : les fonctions d'onde d'ensemble seront représentées par des fonctions produits du type $\chi(1) \chi(2) \dots \chi(i)$ avec $i = 1$ à N , écriture que l'on abrège conventionnellement en supprimant les indices supposés rangés par ordre croissant. Pour 2 noyaux A et X, les fonctions produits sont au nombre de $2^N = 4$: $\varphi_1 = \alpha\alpha$, $\varphi_2 = \alpha\beta$, $\varphi_3 = \beta\alpha$ et $\varphi_4 = \beta\beta$. Quatre transitions sont possibles : deux transitions A de fréquence ν_A : $\alpha\alpha \rightarrow \beta\alpha$ et $\alpha\beta \rightarrow \beta\beta$ et deux transitions X de fréquence ν_X : $\alpha\alpha \rightarrow \alpha\beta$ et $\beta\alpha \rightarrow \beta\beta$.

A. 2. 1. 5 Le couplage spin–spin

Il s'agit d'une interaction magnétique entre les noyaux qui n'est pas transmise à travers l'espace, mais indirectement par l'intermédiaire des électrons de liaisons chimiques. Considérons, pour simplifier, le cas de deux noyaux A et X avec couplage. L'énergie d'interaction spin-spin entre les deux noyaux A et X est proportionnelle au produit scalaire des moments des deux noyaux μ_A et μ_B . Compte tenu de l'Équation A2– 1, elle est décrite par l'Équation A2– 22 :

$$E = J.I_A.I_B \quad \text{A2– 22}$$

Avec J, la constante de couplage (en Hz) des deux noyaux A et X. Cette constante de couplage est indépendante du champ externe $\vec{B}_0$. J s'exprime en Hz et son intensité (~ 10 Hz)

est très petite par rapport aux énergies Zeeman égales à $\pm \frac{\nu_A}{2}$ et $\pm \frac{\nu_X}{2}$, dans le cas de noyaux

de spin $\frac{1}{2}$ (~ 100 MHz). Les noyaux sont dits faiblement couplés et l'analyse RMN du premier ordre si $|J|$ est très petite devant $|\nu_A - \nu_X|$. Les fonctions d'état décrivant les états nucléaires stationnaires sont inchangées. L'énergie de chaque état s'exprime d'après l'Équation A2– 23 :

$$E(\text{en Hz}) = \sum_i \nu_i I_z(i) + \sum_i \sum_j J_{ij} I_z(i) I_z(j) \quad \text{A2– 23}$$

Les résultats sont résumés dans la Figure A2-1 :

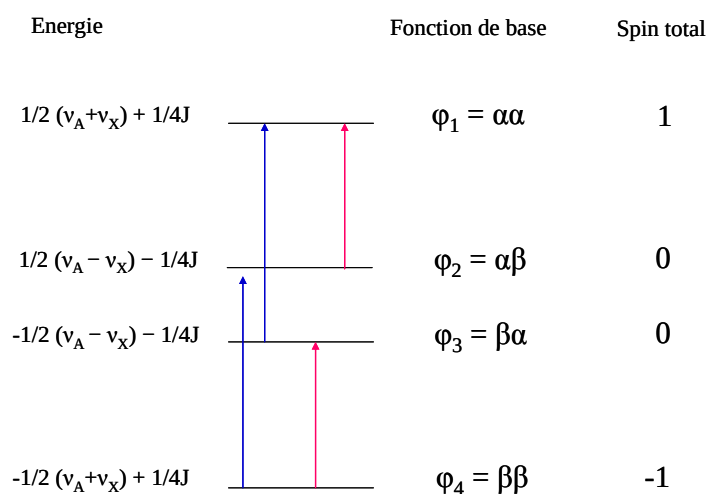


Figure A2-1 : Niveaux d'énergies et transitions autorisées dans le cas d'un système AX ($v_A > v_X$).

On observe donc un dédoublement des deux raies A et X de la même quantité $|J|$, comme illustré en Figure A2-2.

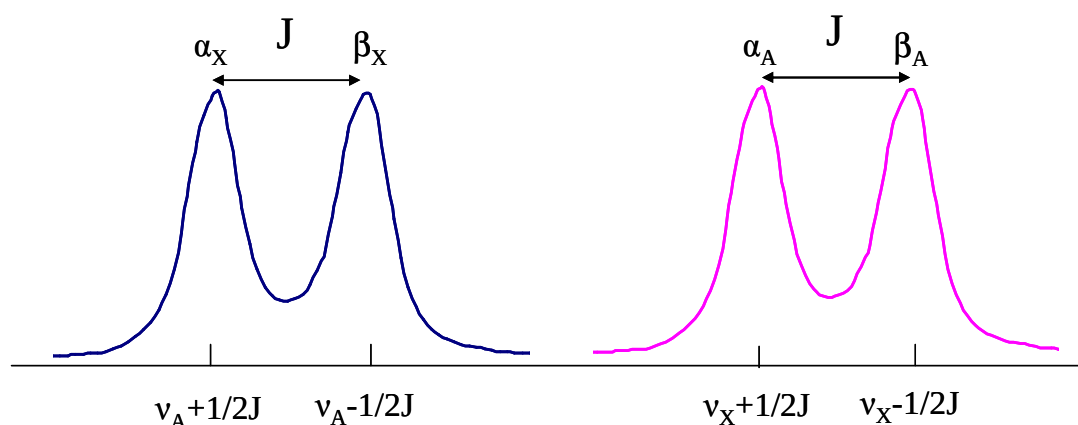


Figure A2-2 : Allure du spectre dans le cas d'un système AX (constante de couplage J).

Ces résultats se généralisent à un nombre quelconque de noyaux couplés au premier ordre, avec un dédoublement de raie chaque fois que s'ajoute un nouveau couplage ; c'est la règle des dédoublements successifs qui s'applique aux cas AMX, AX_2 , A_pX_q etc...

A. 2. 1. 6 Analyse spectrale statique avec le programme ECHGN

Le programme ECHGN peut analyser des spectres statiques et dynamiques par ajustement. Le signal de RMN est donné par une somme de lorentziennes définies par les paramètres de raies suivants:

- la fréquence de transition ν_i (Hz)
- la demi-largeur à mi-hauteur R_i (Hz, en général une valeur unique pour toutes les raies),
- la population relative p_i (fraction molaire ou nombre proportionnel).

En présence de couplage spin-spin, les fréquences de transitions, et dans une certaine mesure, les populations relatives, sont liées aux paramètres nucléaires : fréquences résonantes (ν_A , ν_X , ...en Hz) et constantes de couplage J (en Hz) par des formules algébriques, ce qui introduit des contraintes limitant le nombre de paramètres indépendants à ajuster.

Deux stratégies inverses l'une de l'autre peuvent alors être mises en œuvre :

1. Ou bien on introduit les paramètres de raies en premier lieu, en respectant les contraintes imposées par le cas RMN étudié. Par exemple pour le cas AX, les fréquences de transition sont telles que $\nu_1 - \nu_2 = \nu_3 - \nu_4$ et $p_1 = p_2 = p_3 = p_4 = 1$. On se fixera donc par exemple ν_1 , ν_2 et ν_3 comme paramètres indépendants, et la quatrième fréquence devra être déduite par une formule : $\nu_4 = \nu_3 + (\nu_2 - \nu_1)$, ce que permet le programme ECHGN. Après ajustement, les paramètres nucléaires peuvent être calculés en introduisant les formules appropriées au cas étudié, pour le cas AX : $\nu_A = (\nu_2 + \nu_1)/2$; $\nu_X = (\nu_3 + \nu_4)/2$; $J_{AX} = \nu_2 - \nu_1$.

2. Ou bien, inversement, on introduit en premier lieu les paramètres nucléaires nécessaires ; pour le cas AX : soit ν_A , ν_X , J , soit $\Delta\nu = \nu_A - \nu_X$ et J . En deuxième lieu, les fréquences de raies $\nu_i (= \nu_A \pm J/2, \nu_X \pm J/2$ pour le cas AX) et les populations relatives (1, 1, 1, 1) sont introduites au moyen de formules appropriées au type du spectre. Le programme ECHGN ajustera dans ce cas directement les paramètres nucléaires en utilisant les paramètres de raies comme intermédiaires de calcul.

La technique s'applique aux spectres du second ordre lorsque des formules algébriques liant paramètres nucléaires et paramètres de raies existent. Quelques spectres du second ordre (types AB, ABX, ABX₂) peuvent ainsi être étudiés par le programme ECHGN.

A. 2. 2 Étude des phénomènes dynamiques par RMN

A. 2. 2. 1 Généralités

Dans un spectre statique, les noyaux occupent une position fixe dans une espèce déterminée ; ils sont caractérisés par des paramètres nucléaires et des fréquences de transition constants au cours du temps. Une situation opposée se rencontre dans un milieu où se déroulent une ou plusieurs réactions chimiques modifiant soit l'identité des espèces, soit leur stéréochimie, soit simplement la position des noyaux dans un édifice globalement inchangé, soit l'état nucléaire d'un noyau couplé. Le dernier cas intervient dans le processus d'échange protonique étudié dans le cadre du Chapitre 1. En effet, l'état nucléaire du proton acide échangé peut varier de $I_z = +1/2$ à $I_z = -1/2$ et vice versa par réactions de déprotonation / reprotonation successives. Tous ces processus sont regroupés sous le nom générique d'événements nucléaires. Chaque fois que se produit un événement nucléaire, un noyau voit sa fréquence (ou ses) fréquence(s) de transition changer. L'ensemble des fréquences de transition parcourues par ce noyau au cours du temps constitue des sites nucléaires. Le passage pour ce noyau d'une fréquence de transition à l'autre sera appelé un échange de sites.

En résumé, des événements nucléaires de fréquences $k_1, k_2, \dots$ produisent des changements de paramètres nucléaires ($\Delta\nu, J$) qui induisent des changements de sites nucléaires $i \rightarrow j$ avec des fréquences (ou constantes de vitesse du premier ordre) k_{ij} . Quant aux événements nucléaires, qui ne décrivent que l'évolution temporelle d'un noyau individuel, ils résultent de réactions chimiques impliquant les espèces qui portent ce noyau, avec leurs constantes cinétiques propres $k'_1, k'_2, \dots$

A. 2. 2. 2 Caractères généraux de l'échange

Le phénomène d'échange de sites n'a d'intérêt que s'il est suffisamment rapide :

- d'une part, par rapport à la durée d'enregistrement, sinon cela revient à un dosage classique par prise de spectre à intervalles de temps programmés pour mettre en évidence les espèces créées ou disparues.
- d'autre part, par rapport à la différence $\Delta\nu_{ij} = \nu_i - \nu_j$ des sites visités, plus exactement la fréquence des événements chimiques doit être du même ordre de grandeur que $\Delta\nu_{ij}$. Dans ce cas, il se produit des déformations dans le spectre, les raies i et j tendent à se moyennner en une raie unique ; on dit qu'il y a phénomène de coalescence de raies. Ce phénomène est illustré en Figure A2-3 dans le cas particulier de la coalescence de deux raies doublet en une raie singulet.

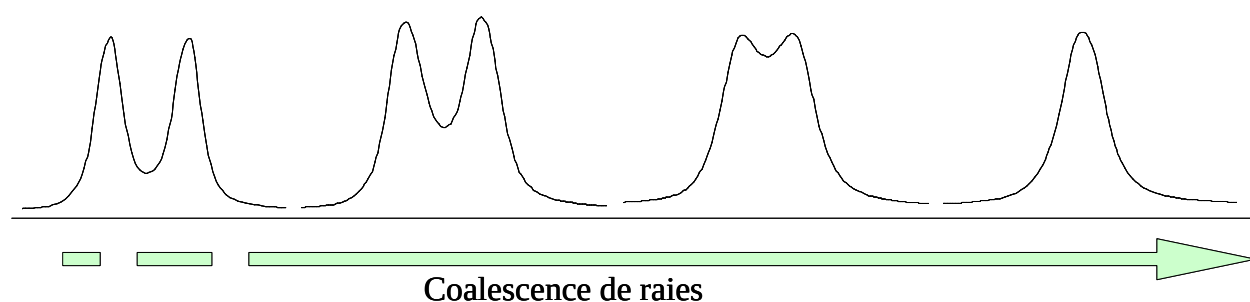


Figure A2-3 : Illustration du phénomène de coalescence de raies par augmentation du pH dans le cas d'échanges protoniques sur des amines diméthylées. Observation des protons N-méthyliques.

A. 2. 2. 3 Transferts d'aimantation

Un site nucléaire représente un ensemble de noyaux ayant la même fréquence de transition ν_i et une population relative p_i . Un échange de site est donc équivalent à un transfert de noyaux (en concentration c_i) ou de l'aimantation nucléaire correspondante G_i d'un site à l'autre : le transfert est équilibré, c'est-à-dire qu'un site reçoit par seconde autant de matière ou d'aimantation nucléaire de ses voisins qu'il ne leur en cède globalement. Il faudra donc distinguer les flux entrant et sortant de chaque site, et attribuer à chacun une constante de vitesse k_{ij} représentant la fraction de la population du site i transférée par seconde au site j. Le flux F_{ij} partant du site i vers le site j s'écrira donc $-k_{ij}p_i$; le flux reçu par le site i en provenance du site j : $+k_{ji}p_j$.

Tous les transferts de matière ou d'aimantation étant équilibrés, les probabilités d'échange du site i au site j , et du site j au site i devront assurer des transferts d'aimantation microscopiques égaux dans les deux sens, de sorte que l'Équation A2– 24 est vérifiée :

$$k_{ij}p_i = k_{ji}p_j \quad \text{A2– 24}$$

Dans le cas des transferts protoniques étudiés, il existe un phénomène nucléaire unique de fréquence k_{ex} à laquelle sont proportionnelles toutes les constantes de vitesse k_{ij} . Ainsi, k_{ij} s'exprime suivant l'Équation A2– 25 :

$$k_{ij} = k_{ex} \Pi_{ij} \quad \text{A2– 25}$$

Les constantes Π_{ij} se calculent à partir de considérations statistiques et des populations p_i .

A. 2. 2. 4 Matrice d'échange

Le jeu des constantes de vitesses $k_{ij}(s^{-1})$ sur un ensemble de sites en nombre **nsites** s'ordonne commodément dans une matrice carrée P de dimension **nsites**, appelée **matrice d'échange**. Dans le cas particulier d'un événement nucléaire unique de fréquence k_{ex} décrit précédemment, la matrice d'échange P s'exprime selon l'Équation A2– 26 :

$$P = k_{ex} \Pi \quad \text{A2– 26}$$

avec Π la matrice des probabilités formée par l'ensemble des constantes Π_{ij} .

Plus concrètement, prenons l'exemple des matrices d'échange des protons méthyliques des sels d'ammonium diméthylés et méthylés étudiés dans le Chapitre 1. Dans le cas des sels diméthylés, le spectre des protons méthyliques s'assimile à un cas AX (les protons des deux groupements méthyles sont magnétiquement équivalents). Il se compose de deux groupes de raies correspondant chacune aux deux états de spin du proton acide échangeable NH, notés α_{NH} et β_{NH} . Statistiquement, il y a changement de cet état de spin une fois sur deux à chaque échange chimique. La fréquence RMN de changement de site s'exprime donc en fonction de k_{NH} suivant l'Équation A2– 27 :

$$k_{RMN} = \frac{k_{NH}}{2} \quad \text{A2– 27}$$

La matrice d'échange dans le cas d'un doublet est la suivante :

$$\begin{bmatrix} -0,5 & 0,5 \\ 0,5 & -0,5 \end{bmatrix} \quad \text{A2- 28}$$

Pour l'espèce mono *N*-méthylée, MDODA, le raisonnement se fait sur les mêmes bases. Le signal *N*-méthylique s'assimile à un cas AX_2 et se compose d'un triplet de raies 1, 2 et 3 d'intensités relatives $p_1 = 1$, $p_2 = 2$ et $p_3 = 1$, correspondant respectivement aux états $\alpha\alpha$, $\alpha\beta + \beta\alpha$, $\beta\beta$ des deux protons acides H_α et H_β équivalents couplés. La matrice d'échange associée est la suivante :

$$\begin{bmatrix} -0,5 & 0,5 & 0 \\ 0,25 & -0,5 & 0,25 \\ 0 & 0,5 & -0,5 \end{bmatrix} \quad \text{A2- 29}$$

En effet, si on considère l'état $\alpha\alpha$ et l'échange du proton H_α , il y a une chance sur deux pour que ce proton change d'état de spin et devienne β . Si on considère l'état $\alpha\beta + \beta\alpha$, il y a une chance sur deux pour avoir l'état $\alpha\beta$ par exemple. De cet état $\alpha\beta$, il y aura à nouveau une chance sur deux pour passer à un état $\beta\beta$ par exemple ; d'où le coefficient 0,25 dans la matrice d'échange.

A. 2. 2. 5 Calcul des spectres de RMN dynamique par le programme ECHGN

Les calculs de DNMR ont pour point de départ des équations de Bloch modifiées pour coupler les sites par des termes d'échange. Plaçons-nous, tout d'abord, dans le cas d'échanges à 2 sites (notés site 1 et site 2). En l'absence d'échange, les aimantations transversales (en notation complexe) G_1 et G_2 des sites 1 et 2 obéissent aux Équations A2- 30 et A2- 31 individuelles:

$$\frac{dG_1}{dt} + \alpha_1 G_1 = -i\Re p_1 \text{ avec } \alpha_1 = \frac{1}{T_{21}} + i2\pi(\nu - \nu_1) \quad \text{A2- 30}$$

$$\frac{dG_2}{dt} + \alpha_2 G_2 = -i\Re p_2 \text{ avec } \alpha_2 = \frac{1}{T_{22}} + i2\pi(\nu - \nu_2) \quad \text{A2- 31}$$

où p_1 et p_2 sont les populations des 2 sites, ν_1 et ν_2 leurs fréquences résonantes.

L'échange de sites, de probabilités k_{12} et $k_{21} = k_{12} \frac{p_1}{p_2}$ d'après l'Équation A2– 24, introduit des termes de couplage. Les Équations A2– 32 et A2– 33 sont ainsi obtenues:

$$\frac{dG_1}{dt} + \alpha_1 G_1 = -i\Re p_1 - k_{12} G_1 + k_{21} G_2 \quad \text{A2– 32}$$

$$\frac{dG_2}{dt} + \alpha_2 G_2 = -i\Re p_2 + k_{12} G_1 - k_{21} G_2 \quad \text{A2– 33}$$

En régime stationnaire, les Équations linéaires A2– 34 et A2– 35 à deux inconnues G_1 et G_2 sont obtenues :

$$(\alpha_1 + k_{12})G_1 - k_{21}G_2 = -i\Re p_1 \quad \text{A2– 34}$$

$$(\alpha_2 + k_{21})G_2 - k_{12}G_1 = -i\Re p_2 \quad \text{A2– 35}$$

On tire des équations A2– 34 et A2– 35 les aimantations individuelles G_1 et G_2 , puis l'aimantation totale G (Équation A2– 36) :

$$G = G_1 + G_2 = -i\Re \left(\frac{p_2 \alpha_1 + p_1 \alpha_2 + k_{12} + k_{21}}{k_{21} \alpha_1 + k_{12} \alpha_2 + \alpha_1 \alpha_2} \right) \quad \text{A2– 36}$$

La courbe RMN calculée $V(v)$ s'obtient comme la composante imaginaire V de $G = U + iV$.

La généralisation à un nombre de sites **nsites** quelconque consiste à écrire une équation de Bloch modifiée pour chaque site d'aimantation transversale individuelle G_i .

$$\frac{dG_i}{dt} + \alpha_i G_i = -i\Re p_i - \sum_j k_{ij} G_i + \sum_j k_{ji} G_j \quad \text{A2– 37}$$

avec $j = 1$ à **nsites** et $j \neq i$.

En introduisant les coefficients diagonaux P_{ii} et non diagonaux P_{ij} la matrice d'échange P , l'Équation A2– 37 se met sous la forme :

$$\frac{dG_i}{dt} + \alpha_i G_i = -i\Re p_i + P_{ii} G_i + \sum_j P_{ji} G_j \quad \text{A2– 38}$$

avec $j = 1$ à **nsites** et $j \neq i$.

Les aimantations nucléaires stationnaires G_i de chaque site i individuel sont donc solutions d'un système de **nsites** équations linéaires définies en Équation A2– 39.

$$-\alpha_i G_i + P_{ii} G_i + \sum_j P_{ji} G_j = -i\Re p_i \quad \text{A2– 39}$$

En notation matricielle, le système d'équations linéaires liant les aimantations individuelles G_i s'écrit selon l'Équation A2– 40 :

$$\|G\| \cdot \|Q\| = i \|p\| \quad \text{A2– 40}$$

où $\|G\|$ et $\|p\|$ sont des vecteurs lignes pour les aimantations et les populations nucléaires et $\|Q\|$ est une matrice dont les éléments sont les coefficients des inconnues $G_1, G_2, \dots, G_i, \dots, G_{\text{nsites}}$ dans chaque équation de Bloch. Elle s'obtient par soustraction de la matrice diagonale $\|\alpha\|$ de la matrice d'échange P . Le signal RMN s'obtient au final par une séquence d'opérations matricielles qui constitue le cœur du programme ECHGN.

Annexe 3

Développement des lois cinétiques par analogie avec la polymérisation

Supposons une réaction acido-basique à la surface d'une micelle initiée par création d'une unité B^* déprotonée dans la couronne complètement protonée $(BH)_{N_{ag}}$ (N_{ag} : nombre d'agrégation). Cherchons le nombre n_d de transferts protoniques successifs en chaîne (propagation) engendrés par cet "événement" initial, avant que ne se produise une terminaison de chaîne par disparition du centre actif (mobile) B^* . Fixons-nous les fréquences k_d et k_t (supposées constantes tout le long de la chaîne) des événements "élémentaires" subis par le centre B^* (transfert ou terminaison, respectivement), ce que l'on peut visualiser schématiquement en Figure A3-1.

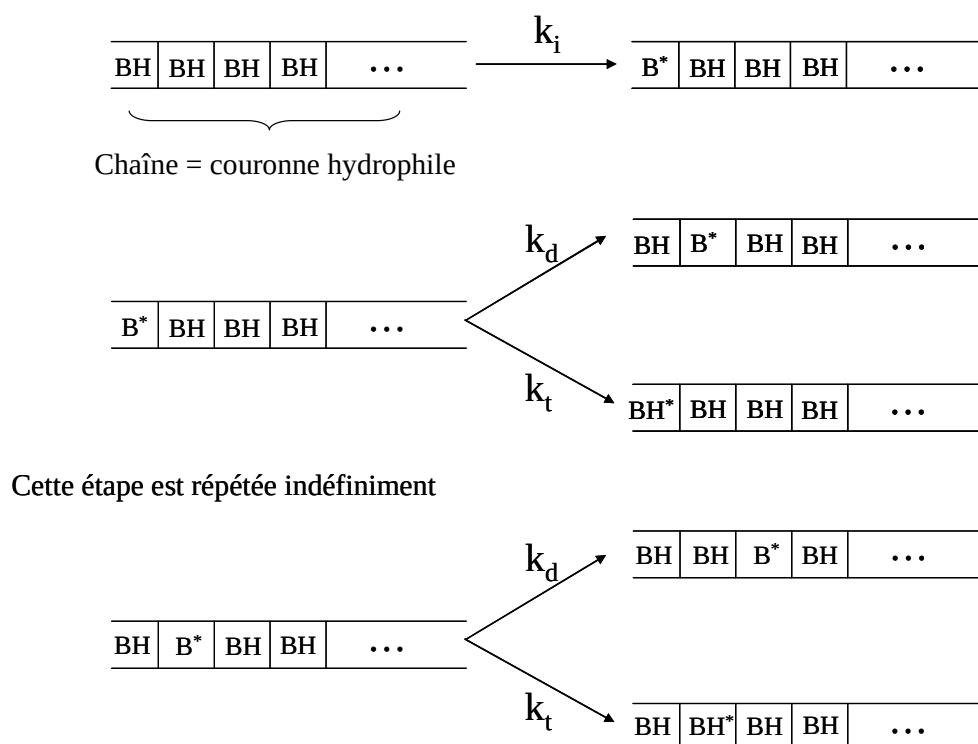


Figure A3-1 : Transfert protonique : analogie avec la polymérisation en chaîne.

D'une étape à l'autre, les probabilités relatives de propagation sont χ avec :

$$\chi = \frac{k_d}{k_t + k_d} \quad \text{A3-1}$$

et celles de terminaison sont $(1-\chi)$, de sorte que si la probabilité du premier transfert ($n_d = 1$) est posée égale à 1 (événement initial supposé effectué), celle du deuxième transfert ($n_d = 2$) est de $1 \times \chi$, celle du troisième ($n_d = 3$) de $1 \times \chi \times \chi$ etc...

Le nombre total de transferts effectués sur la chaîne à partir d'un événement initial donné sera donc :

$$n_d = 1 + \chi + \chi^2 + \dots = \frac{1}{1-\chi} \quad \text{A3-2}$$

soit,

$$n_d = \frac{k_d + k_t}{k_t} = 1 + \frac{k_d}{k_t} \approx \frac{k_d}{k_t} \quad \text{A3-3}$$

Multiplions par la fréquence des événements initiaux k_i pour obtenir la constante de vitesse de transfert protonique micellaire :

$$k_{NH} = \frac{k_i \times k_d}{k_t} \quad \text{A3-4}$$

Annexe 4

Synthèse des tartramides

Produits de départ

- 30 mmol d'acide L(+)-tartrique
- 30 mmol d'amine grasse (propylamine et octylamine respectivement)
- 8 mL d'eau
- 13 mL de méthanol

Protocole expérimental

Étape 1 : préparation des tartrates d'ammonium

Dans un ballon, l'acide tartrique est dissous sous agitation dans l'eau. Puis on ajoute goutte à goutte l'amine dissoute dans 5 mL de méthanol. La réaction est exothermique et le méthanol s'évapore en partie. On ajoute le reste de méthanol au milieu réactionnel.

Après évaporation sous pression réduite du méthanol à 70°C, le mélange est lyophilisé pour éliminer l'eau. On récupère un solide blanc.

Étape 2 : amidation des tartrates d'ammonium

On place le tartrate d'ammonium dans un ballon et on le recouvre de toluène (100 mL pour 20 mmol de tartrate). Le ballon est équipé d'un système de Dean Stark. Le toluène est placé à reflux à l'aide d'un bain d'huile chauffé. Le tartrate d'ammonium se dissout rapidement à chaud. La réaction se poursuit pendant plusieurs heures (24 H environ). Après retour à

température ambiante, on observe la formation de cristaux blancs qui sont récupérés par filtration et lavés au toluène.

Étape 3 : ouverture du cycle

Le solide obtenu à l'étape précédente est traité dans un ballon et sous agitation par de la soude $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans l'eau. L'ajout se fait stœchiométriquement en suivant l'évolution du pH de la solution afin que celui-ci ne dépasse pas $\text{pH} = 11$. L'eau est ensuite éliminée par lyophilisation. On obtient une poudre blanche.

Annexe 5

Table des illustrations

Introduction générale	9
Figure I – 1 : Représentation schématique d’une molécule amphiphile.	9
Figure I – 2 : Les différentes classes de tensioactifs illustrées par quelques exemples.	10
Figure I – 3 : Diversité des systèmes moléculaires organisés formés à partir de tensioactifs.	11
Tableau I – 1 : Répartition des différentes classes de tensioactifs en Europe en 2007.....	11
Tableau I – 2 : Segmentation du marché mondial des tensioactifs suivant les débouchés d’après la référence [1].	12
Figure I – 4 : Réaction modèle d’hydrolyse des phosphoesters.....	13
Figure I – 5 : Ligand 6-(n-dodécyloxyméthyl)-2-(hydroxyméthyl)pyridine.	14
Figure I – 6 : Tensioactif bolaforme utilisé pour la formation de micelles inverses.....	14
Figure I – 7 : Elimination de Kemp en présence de vésicules.	15
Figure I – 8 : Présentation des deux catégories de systèmes micellaires considérées dans cette étude.	16
Figure I – 9 : Structures des acides alkylamide-tartriques.	18
Chapitre 1 Cinétiques de transfert protonique en milieu micellaire	20
1. 1 <i>Introduction</i>	20
Tableau 1-1 : Rapport des constantes de vitesse en présence de tensioactifs et dans l’eau, noté $k_{relative}$, de la réaction de décarboxylation du 6-nitro-benzisoxazole-3-carboxylate.	20
1. 2 <i>Généralités.....</i>	22
Figure 1-1 : Structures des 4 sels d’ammonium amphiphiles étudiés.	23
Tableau 1-2 : Constantes d’acidité des couples BH^+/B relatives aux ammoniums amphiphiles étudiés.....	24
Tableau 1-3 : CMC et N_{ag} de quelques sels d’ammonium amphiphiles.	25
Figure 1-2 : Mécanismes de transfert protonique en « conditions monomères ».....	26
Figure 1-3 : Équilibre de dynamique micellaire.	28

Figure 1-4 : Déformation en fonction du pH des spectres des protons méthyliques du DMOA en « conditions monomères ».....	30
Figure 1-5 : Déformation en fonction du pH des spectres des protons méthyliques du MDODA en « conditions monomères ».....	31
Tableau 1-4 : Fenêtres spectrales des sels d'ammonium amphiphiles en « conditions monomères » et en « conditions micellaires ».....	32
Figure 1-6 : Modélisation du spectre expérimental du DMOA en « conditions monomères » par le programme ECHGN.....	32
1. 3 Études en « conditions monomères »	33
Figure 1-7 : Tracé de k_{NH} en fonction de $1/[H^+]$ pour le DMOA en « conditions monomères ».....	33
Figure 1-8 : Tracé de k_H en fonction de C pour le DMOA en « conditions monomères ».....	34
Tableau 1-5 : Paramètres cinétiques et constantes d'acidité en « conditions monomères ».....	35
Figure 1-9 : Tracé de k_{NH} en fonction de $1/[H^+]$ pour le MDODA en « conditions monomères ».....	36
Figure 1-10 : Tracé de k_H en fonction de C pour le MDODA en « conditions monomères ».....	36
Figure 1-11 : Tracé de η en fonction de $1/[H^+]$ pour le MDODA.....	39
1. 4 Études en « conditions micellaires »	40
Figure 1-12 : Espèces en échange dans les conditions micellaires.....	40
Figure 1-13 : Échange protonique sur espèces moyennées en conditions micellaires.....	41
Figure 1-14 : Constantes cinétiques de transfert protonique du DMDECA mesurées à 25°C, pH = 0,70 (●), pH = 1,00 (■) et pH = 1,30 (▲) en fonction de C.....	42
Tableau 1-6 : Constantes de transfert protonique micellaire (k_{mic}), CMC cinétiques et statiques en fonction du pH pour le DMOA, DMDECA, DMDODA et MDODA.....	43
Figure 1-15 : Tracé du déplacement chimique des protons méthyliques du DMOA en fonction de $1/C$..	45
Figure 1-16 : logCMC cinétique (■) et logCMC statique (□) en fonction de $\log[H^+]$ pour le DMOA, DMDECA, DMDODA et MDODA.....	46
Tableau 1-7 : Relations logarithmiques entre la CMC et la concentration en contre-ions pour différents tensioactifs ioniques.....	47
Tableau 1-8 : CMC (en mol.L ⁻¹) des DMDECA, DMDODA et MDODA déterminées à 25°C pour différents pH par RMN dynamique, spectroscopie de fluorescence et conductimétrie.....	49
Figure 1-17 : Évolution de k_{mic} en fonction de $1/[H^+]$ pour le DMOA(●), DMDECA(■), DMDODA(▲) et le MDODA (■).....	50
Figure 1-18 : Transfert protonique concerté à la surface des micelles.....	51
Tableau 1-9 : Données pour le calcul de U_{mic} et f dans le cas du DMDECA.....	55
Tableau 1-10 : Paramètres caractéristiques du transfert protonique en milieu micellaire du DMOA, DMDECA, DMDODA et MDODA.....	57

Tableau 1-11 : Effet de la nature de la tête polaire sur le taux de condensation de micelles cationiques....	59
1. 5 Conclusion générale du chapitre	60
Chapitre 2 Équilibres acido-basiques en milieu micellaire.....	62
2. 1 Introduction	62
2. 2 Présentation des tartramides	63
Figure 2-1 : Structure des acides alkylamide-tartriques ou tartramides.....	64
Figure 2-2 : Synthèse des tartramides.....	65
Figure 2-3 : Spectre RMN ^1H du propylamide-tartrate de sodium.	66
Figure 2-4 : Mesure de la concentration micellaire critique de l'octylamide-tartrate de sodium par tension superficielle à 25°C, pH = 10.	67
2. 3 Propriétés acido-basiques dans l'eau	68
Figure 2-5 : Titrage de $\text{C}_8\text{TH}+\text{HCl}$ par la soude 0,100 mol.L $^{-1}$	69
Tableau 2-1 : Constantes d'acidité des tartramides C_3TH et C_8TH	69
Figure 2-6 : Équilibre de protonation de l'azote amidique.	70
Figure 2-7 : Équilibre de déprotonation de l'azote amidique.	70
Figure 2-8 : Allure et caractéristiques d'un spectre de type AB.	71
Figure 2-9 : Allure et caractéristiques de la partie AB d'un spectre ABX_2 avec $J_{\text{AX}} = J_{\text{BX}}$	73
Figure 2-10 : Signal RMN ^1H des protons $\text{CH}_2 \alpha$ du dérivé propylamide-tartrique.....	74
Figure 2-11 : Détermination des paramètres de raies du signal $\text{CH}_2 \alpha$ du dérivé propylamide-tartrique. ..	75
Figure 2-12 : Spectre RMN ^1H des $\text{CH}_2 \alpha$ du dérivé propylamide-tartrique expérimental et modélisé. ...	76
Figure 2-13 : Spectre RMN ^1H des $\text{CH}_2 \alpha$ du dérivé octylamide-tartrique.	77
Figure 2-14 : Déconvolution du spectre des protons $\text{CH}_2 \alpha$ du dérivé octylamide-tartrique à pH 12,00. ..	77
Figure 2-15 : Déconvolution spectre des protons $\text{CH}_2 \alpha$ du dérivé octylamide-tartrique à pH = 6,53.....	78
Tableau 2-2 : Paramètres de raies pour le signal $\text{CH}_2 \alpha$ des tartramides.....	78
Figure 2-16 : Représentation des déformations des spectres des protons $\text{CH}_2\alpha$ du C_3T en fonction du pH.	80
Figure 2-17 : Tracé de k_{NH} en fonction de $1/[\text{H}^+]$ pour le dérivé propylamide-tartrique.	81
Figure 2-18 : Tracé de η en fonction de $1/[\text{H}^+]$ pour le dérivé propylamide-tartrique.....	83
Figure 2-19 : Représentation des déformations des spectres des protons $\text{CH}_2\alpha$ du C_8T en fonction du pH.	84
Figure 2-20 : Structures des peptidoamines étudiées dans le cadre des études de transfert protonique sur l'azote amidique.	85
Figure 2-21 : Équilibre modélisant la déprotonation des tartramides.	86

Tableau 2-3 : Récapitulatifs des constantes de transfert protonique (k_{OH} exprimées en $s^{-1}.L.mol^{-1}$) et des pK_a des fonctions amides des tartramides.	87
2. 4 Propriétés acido-basiques en présence de micelles non ioniques.....	89
Figure 2-22 : Structures et abréviations des tensioactifs non ioniques Brij 58 et Triton X100.	90
Figure 2-23 : pK_a des couples C_8TH/C_8T^- et C_3TH/C_3T^- mesurés par pH-métrie en fonction de la concentration totale en B58 et TX100. $T = 25,0^{\circ}C$ et $I = 0,10 mol.L^{-1}$	90
Figure 2-24 : pK_a des couples C_8CH/C_8C^- mesurés par pH-métrie en fonction de la concentration totale en B58.	91
Figure 2-25 : Courbes de dosage de H_3PO_4 seul dans l'eau (*) et en présence de TX100.	93
Tableau 2-4 : Constantes d'acidité (pK_a) de H_3PO_4 en présence de TX100 obtenue par le programme PSEQUAD [95].	93
Figure 2-26 : Spectres IR de l'acide octanoïque à différents pH en présence de micelles de B58.	95
Figure 2-27 : Déplacement chimique du proton C^2-H du dérivé octylamide-tartrique en fonction du pH.	96
Figure 2-28 : Équilibres acido-basiques et de partage entre l'eau et la pseudophase micellaire.	97
Figure 2-29 : Diamètres hydrodynamiques des micelles D_h en fonction du rapport [soluté]/[S]	101
Tableau 2-5 : Paramètres caractéristiques des micelles de B58 et TX100.	102
Figure 2-30 : Modélisation des courbes expérimentales de $pK_{a,app}$ en fonction de [S]	103
Tableau 2-6 : Constantes de partage K_{pH} et K_{p-} et coefficients de corrélation obtenus par modélisation des résultats expérimentaux par l'Équation 2-26.	104
Tableau 2-7 : Fraction molaire maximale (x_m) et nombre maximum de molécules par micelle ($N_{m/mic}$) pour le C_8TH et le C_8T^-	105
Tableau 2-8 : Coefficients d'auto-diffusion ($\times 10^{11} m^2.s^{-1}$) des différents espèces acido-basiques dans l'eau (D_{aq}) et en présence de micelles de B58 (D_{obs}) mesurées par RMN et fractions molaires x dans les micelles.	107
Tableau 2-9 : Constantes de partage K_{pH} et K_{p-} obtenues à partir de la mesure de coefficients d'auto-diffusion par RMN et à partir du modèle de variation des $pK_{a,app}$	108
Tableau 2-10 : Valeurs de ΔpK_a pour quelques acides carboxyliques en présence de tensioactifs cationique (DPC), non ionique (B35) et anionique (SDS).	110
Tableau 2-11 : Constantes d'acidité dans l'eau ($pK_{a,aq}$) et dans les micelles ($pK_{a,m}$), $\Delta pK_{a,max}$ et variation d'énergie libre $\Delta \Delta G$ ($kJ.mol^{-1}$).	111
Figure 2-31 : Spectres RMN ^1H des $CH_2 \alpha$ du dérivé octylamide-tartrique dans l'eau et en présence de micelles de B58.	113
Tableau 2-12 : Paramètres de raies pour le signal $CH_2 \alpha$ du dérivé octylamide-tartrique.....	113
2. 5 Conclusion générale du chapitre	115

Chapitre 3 Équilibres de complexation en milieu micellaire.....	116
3. 1 Introduction	116
3. 2 Généralités.....	117
Tableau 3-1 : Constantes de formation des complexes Pr(III)–dérivé propylamide-tartrique dans l'eau.	119
3. 3 Complexation du Cu(II) dans l'eau par le ligand propylamide-tartrique.....	120
Figure 3-1 : Courbes de dosage de l'acide propylamide-tartrique (noté C ₃ T) seul ($7,1 \times 10^{-3}$ mol.L ⁻¹) et en présence de Cu(II).	121
Tableau 3-2 : Constantes de formation des complexes Cu(II)–dérivé propylamide-tartrique obtenues grâce au programme PSEQUAD [95] (traitement des données pH-métriques).	122
Figure 3-2 : Diagramme de distribution des complexes Cu(II)–ligand propylamide-tartrique en fonction du pH.....	122
Figure 3-3 : Spectres de masse obtenus pour le système Cu(II)–dérivé propylamide-tartrique à pH = 4,7.	123
Figure 3-4 : Spectres UV-visible du système Cu(II) –dérivé propylamide-tartrique en solution aqueuse.....	125
Tableau 3-3 : Constantes de formation des complexes Cu(II)–dérivé propylamide-tartrique obtenues grâce au programme pHab2006 [133, 134] (traitement des données UV-visible).	126
Figure 3-5 : Spectres UV-visible séparés des complexes Cu(II)–dérivé propylamide-tartrique en solution aqueuse.	127
Figure 3-6 : Spectres de dichroïsme circulaire du système Cu(II)–dérivé propylamide-tartrique en solution aqueuse.	128
Figure 3-7 : Spectres de dichroïsme circulaire séparés des complexes Cu(II)–dérivé propylamide-tartrique en solution aqueuse.....	129
Tableau 3-4 : Incréments de nombre d'onde pour le calcul de σ_{calc} suivant l'Équation 3-6.....	131
Tableau 3-5 : Valeurs des longueurs d'onde au maximum d'absorbance (λ_{max} en nm) pour chaque complexe Cu(II)–ligand propylamide-tartrique dans l'eau.....	131
Figure 3-8 : Spectre RMN ¹³ C d'un mélange Cu(II) – dérivé propylamide-tartrique.	133
Figure 3-9 : Propositions de quelques structures des complexes dimériques Cu(II)–ligand propylamide-tartrique.	136
3. 4 Complexation du Cu(II) en présence de micelles non ioniques	137
Tableau 3-6 : Constantes de formation des complexes Cu(II)–dérivé propylamide tartrique en présence de micelles de B58..	139
Figure 3-10 : Spectres UV-visible séparés des complexes Cu(II)–dérivé propylamide-tartrique en présence de micelles de B58 et en solution aqueuse.	140
Figure 3-11 : Courbes de dosage en présence de B58 ($4,00 \times 10^{-2}$ mol.L ⁻¹) de l'acide octylamide-tartrique (noté C ₈ T) seul ($4,0 \times 10^{-3}$ mol.L ⁻¹) et en présence de Cu(II).	141

Figure 3-12 : Spectres UV-visible du système Cu(II)–dérivé octylamide-tartrique en présence de micelles de B58.....	142
Tableau 3-7 : Constantes de formation des complexes Cu(II)–dérivé octylamide-tartrique en présence de micelles de B58.	143
Figure 3-13 : Spectres de dichroïsme circulaire du système Cu(II)–dérivé octylamide-tartrique–B58....	144
Figure 3-14 : Diagramme de distribution des complexes Cu(II)–ligand octylamide-tartrique en fonction du pH.	144
Figure 3-15 : Spectres de dichroïsme circulaire séparés des complexes Cu(II) –dérivé octylamide-tartrique en présence de micelles de B58.....	145
Figure 3-16 : Réaction (1) d'échange de proton H^+ et de cation Cu(II) de constante thermodynamique K_1 et réactions (2) à (5) de déprotonation des complexes dimériques de Cu(II) de constantes K_i ($i = 2$ à 5).	147
Tableau 3-8 : pK_i correspondant aux systèmes Cu(II)–ligand propylamide-tartrique (noté Cu(II)– C_3T), Cu(II)–ligand propylamide-tartrique–B58 (noté Cu(II)– C_3T –B58) et Cu(II)–ligand-octylamide tartrique–B58 (noté Cu(II)– C_8T –B58).....	147
Figure 3-17 : Rendements d'ultrafiltration, R (▲) en fonction du pH pour le système Cu(II)–ligand propylamide-tartrique–B58.	152
Figure 3-18 : Rendements d'ultrafiltration, R (▲) en fonction du pH pour le système Cu(II)–ligand octylamide-tartrique–B58.....	153
Figure 3-19 : Rendements d'ultrafiltration expérimentaux, R (▲) et calculés, à partir de l'Équation 3-8, R_{calc} (—) en fonction du pH pour le système Cu(II)–ligand octylamide-tartrique–B58.....	154
3. 5 Conclusion générale du chapitre	157
Chapitre 4 Application : extraction micellaire de cations	158
4. 1 Introduction	158
4. 2 Généralités.....	160
Figure 4-1 : Diagramme de phase illustrant le phénomène de point de trouble.....	160
Tableau 4-1 : Points de trouble de quelques tensioactifs non ioniques employés en extraction micellaire par point de trouble, valeurs issues de la référence [16]......	161
Tableau 4-2 : Extraction micellaire de cations métalliques par point de trouble.....	162
Figure 4-2 : Principe de l'ultrafiltration micellaire.	163
Tableau 4-3 : Extraction micellaire de polluants organiques par MEUF.	165
Tableau 4-4 : Extraction micellaire de cations métalliques par MEUF.....	165
Tableau 4-5 : Extraction micellaire de cations métalliques par LM–MEUF.....	166
4. 3 LM–MEUF : étude de la sélectivité du système extractant ligand octylamide-tartrique–B58.....	167

Figure 4-3 : Courbes de dosage en présence de B58 ($4,0 \times 10^{-2}$ mol.L ⁻¹) de l'acide octylamide-tartrique (noté C ₈ T) seul ($4,0 \times 10^{-3}$ mol.L ⁻¹) et en présence de Ni(II).....	169
Tableau 4-6 : Constantes de formation des complexes Ni(II)–ligand octylamide-tartrique en présence de micelles de B58 obtenues grâce au programme PSEQUAD [95] (traitement des données pH-métriques, nombre de points : 331).....	170
Figure 4-4 : Digramme de distribution des complexes Ni(II)–ligand octylamide-tartrique en fonction du pH.....	171
Figure 4-5 : Spectres UV-visible du système Ni(II)–ligand octylamide-tartrique en fonction du pH.	172
Tableau 4-7 : Constantes de formation des complexes Ni(II)–ligand octylamide-tartrique en présence de micelles de B58.	172
Figure 4-6 : Spectres de dichroïsme circulaire du système Ni(II)–ligand octylamide-tartrique en fonction du pH.....	173
Figure 4-7 : Digramme de distribution des complexes Ni(II)–ligand octylamide-tartrique en fonction du pH dans les conditions des expériences d'ultrafiltration.	175
Figure 4-8 : Rendement d'ultrafiltration expérimentaux, R (▲) et calculés, à partir de l'Équation 4-4, R _{calc} (—) en fonction du pH pour le système Ni(II)–ligand octylamide-tartrique–B58.	176
Figure 4-9 : Rendements d'ultrafiltration R en fonction du pH pour le système Cu(II)–ligand octylamide-tartrique–B58 (▲) et Ni(II)–ligand octylamide-tartrique–B58 (▲). Facteur de séparation F _s (—) en fonction du pH.....	177
Tableau 4-8 : Ultrafiltration micellaire de solutions contenant un mélange de Cu(II) et de Ni(II) à différents pH et dans différentes conditions de concentrations.	179
4. 4 Extraction micellaire à l'aide de micelles complexantes	181
Figure 4-10 : Structures des tensioactifs dérivés de carbohydrates commerciaux.....	181
Figure 4-11 : Spectre de masse d'un échantillon de tensioactifs alkylpolyglucosides (Glucopon 215 UP, Cognis).	183
Figure 4-12 : Distribution des oligomères dans l'échantillon d'APG Cognis déterminée par spectroscopie RMN ¹ H.....	183
Figure 4-13 : Structure du méthyl α-D-glucoside, noté C ₁ G ₁	185
Tableau 4-9 : Conditions d'étude du système Cu(II)–C ₁ G ₁ . T = 25,0°C.	186
Figure 4-14 : Spectres UV-visible du système Cu(II) –APG.....	187
Tableau 4-10 : Systèmes de complexes Cu(II)–APG déterminés par traitement des données UV-visible à l'aide du programme pHab2006 [133, 134].....	188
Figure 4-15 : Diagramme de distribution des complexes Cu(II)–APG en fonction du pH dans les conditions des expériences d'ultrafiltration.	189
Figure 4-16 : Rendements d'ultrafiltration expérimentaux, R.	190

4. 5	<i>Conclusion générale du chapitre et perspectives.....</i>	192
	<i>Tableau 4-11 : Avantages et inconvénients des stratégies d'extraction micellaire étudiées.....</i>	193
	Figure 4-17 : Extraction micellaire de Ni(II) par des micelles d'APG en présence d'acide tartrique.	194
	<i>Tableau 4-12 : Rendements d'extraction micellaire R de Dy(III) par des micelles d'APG en présence d'acide tartrique à différents pH.</i>	194
	Chapitre 5 Partie expérimentale.....	196
5. 1	<i>Produits.....</i>	196
5. 2	<i>Caractérisation des micelles : études structurales.....</i>	198
	Figure 5-1 : Illustration de la méthode de la lame de Wilhelmy.....	198
	Figure 5-2 : Mesure de la concentration micellaire critique de l'octylamide-tartrate de sodium par tension superficielle à 25°C, pH = 10.	200
	Figure 5-3 : Diagramme de Perrin Jablonsky.	201
	Figure 5-4 : Structure du pyrène.	201
	Figure 5-5 : Spectres d'émission de fluorescence du pyrène.	202
	Figure 5-6 : Détermination de la CMC du chlorure de méthyldodécylammonium par spectroscopie de fluorescence.....	203
	Figure 5-7 : Détermination de la CMC du chlorure de diméthyldodécylammonium par conductimétrie.	204
	Figure 5-8 : Détermination du nombre d'agrégation (N_{ag}) du chlorure de méthyldodécylammonium par spectroscopie de fluorescence.	207
5. 3	<i>Etudes du milieu micellaire par résonance magnétique nucléaire (RMN).....</i>	208
	Figure 5-9 : Séquence d'inversion-récupération.	210
	Figure 5-10 : Traitement des données pour la mesure d'un temps de relaxation longitudinal T_1	211
	Figure 5-11 : Séquence de spin écho à gradients pulsés (PGSE).....	212
	Figure 5-12 : Décroissance exponentielle de l'intensité des signaux RMN en fonction de l'intensité du gradient de champ magnétique pulsé.....	213
	Figure 5-13 : Traitement des données pour la mesure d'un coefficient de diffusion par RMN.....	214
5. 4	<i>Étude de la complexation en milieu micellaire</i>	215
	Figure 5-14 : Dispositif expérimental de pH-métrie.....	216
	Figure 5-15 : Éclatement des niveaux énergétiques du Cu(II) dans un complexe octaédrique et plan carré.	221
	Figure 5-16 : Schéma du montage d'enregistrement des spectres UV-visible.....	222
	Figure 5-17 : Principe du dichroïsme circulaire.	224
	Figure 5-18 : Principe d'une analyse par spectrométrie de masse.	225

5. 5	<i>Extraction micellaire de cations couplée à l'ultrafiltration</i>	226
	Figure 5-19 : Classification des techniques de séparation par membranes.....	227
	Figure 5-20 : Ultrafiltration frontale.....	228
	<i>Tableau 5-1</i> : Lampes utilisées pour les dosages de cations par absorption atomique et gamme de concentrations des étalons préparés pour le tracé des courbes d'étalonnage.....	230
	Conclusion générale	231
	Annexe 1 Structure et nomenclature des tensioactifs cités dans ce manuscrit	237
	Annexe 2 Résonance magnétique nucléaire dynamique (DNMR) : théorie et traitement par le programme ECHGN	240
	Figure A2-1 : Niveaux d'énergies et transitions autorisées dans le cas d'un système AX ($\nu_A > \nu_X$).	247
	Figure A2-2 : Allure du spectre dans le cas d'un système AX (constante de couplage J).	247
	Figure A2-3 : Illustration du phénomène de coalescence de raies par augmentation du pH dans le cas d'échanges protoniques sur des amines diméthylées. Observation des protons N-méthyliques.	250
	Annexe 3 Développement des lois cinétiques par analogie avec la polymérisation	255
	Figure A3-1 : Transfert protonique : analogie avec la polymérisation en chaîne	255
	Annexe 4 Synthèse des tartramides	257
	Annexe 5 Table des illustrations	259
	Bibliographie	268

Bibliographie

- [1] *Tensioactifs et oléagineux. Études sur les matières premières oléagineuses disponibles sur le marché européen*, ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie) et AGRICE (Agriculture pour la Chimie et l'Énergie), **2001**.
- [2] *Systèmes moléculaires organisés : carrefour de disciplines à l'origine de développements industriels considérables (Rapport sur la science et la technologie n°7)*, Académie des Sciences ed., Tec & Doc Lavoisier, Paris, **2000**.
- [3] C. Tondre, in *De la matière au vivant : les systèmes moléculaires organisés* (Ed.: F. Kourilsky), CNRS-ÉDITIONS, Paris, **1994**, p. 237.
- [4] P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, **1998**.
- [5] T. Dwars, E. Paetzold, G. Oehme, *Angewandte Chemie - International Edition* **2005**, *44*, 7174.
- [6] I. Rico-Lattes, A. Lattes, *L'actualité chimique*, Avril-Mai 2003, 77.
- [7] S. Tascioglu, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 11113.
- [8] F. Jiang, B. Jiang, Y. Cao, X. Meng, X. Yu, X. Zeng, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2005**, *254*, 91.
- [9] A. Sreedhara, J. A. Cowan, *Journal of Biology and Inorganic Chemistry* **2001**, *6*, 337.
- [10] C. A. Bunton, *Advances in Colloid and Interface Science* **2006**, *123-126*, 333.
- [11] P. C. Griffiths, I. A. Fallis, T. Tatchell, L. Bushby, A. Beeby, *Advances in Colloid and Interface Science* **2008**, *144*, 13.
- [12] J. Klijn, J. Engberts, *Organic Biomolecular Chemistry* **2004**, *2*, 1789.
- [13] C. L. Perrin, J.-H. Chen, B. K. Ohta, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 2448.
- [14] Y. Murakami, J.-i. Kikuchi, Y. Hisaeda, O. Hayashida, *Chemical Reviews* **1996**, *96*, 721.
- [15] W. L. Hinze, E. Pramauro, *Critical Reviews in Analytical Chemistry* **1993**, *24*, 133.
- [16] F. H. Quina, W. L. Hinze, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1999**, *38*, 4150.
- [17] M. Jachowska, H. Adamczak, J. Szymanowski, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2002**, *196*, 11.
- [18] S. K. Misra, A. K. Mahatele, S. C. Tripathi, A. Dakshinamoorthy, *Hydrometallurgy* **2009**, *96*, 47.
- [19] N. Zaghbani, A. Hafiane, M. Dhahbi, *Separation and Purification Technology* **2007**, *55*, 117.
- [20] S. Akita, L. P. Castillo, S. Nii, K. Takahashi, H. Takeuchi, *Journal of Membrane Science* **1999**, *162*, 111.

- [21] Y.-Y. Fang, G.-M. Zeng, J.-H. Huang, J.-X. Liu, X.-M. Xu, K. Xu, Y.-H. Qu, *Journal of Membrane Science* **2008**, 320, 514.
- [22] J.-J. Hong, S.-M. Yang, C.-H. Lee, Y.-K. Choi, T. Kajiuchi, *Journal of Colloid and Interface Science* **1998**, 202, 63.
- [23] E. Samper, M. Rodríguez, M. A. De la Rubia, D. Prats, *Separation and Purification Technology* **2009**, 65, 337.
- [24] V. D. Karate, K. V. Marathe, *Journal of Hazardous Materials* **2008**, 157, 464.
- [25] A. Favre-Réguillon, M. Draye, G. Lebuzit, S. Thomas, J. Foos, G. Cote, A. Guy, *Talanta* **2004**, 63, 803.
- [26] A. Favre-Réguillon, D. Murat, A. Chagnes, G. Cote, J. Foos, M. Draye, in *International Solvent Extraction Conference, ISEC 2008, Vol. 2* (Ed.: B. A. Moyer), Tucson, USA, **2008**, p. 1057.
- [27] A. Favre-Réguillon, D. Murat, G. Cote, J. Foos, M. Draye, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **2006**, 81, 1872.
- [28] N. De Jong, M. Draye, A. Favre-Réguillon, G. LeBuzit, G. Cote, J. Foos, *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, 291, 303.
- [29] A. Mustafina, J. Elistratova, A. Burilov, I. Knyazeva, R. Zairov, R. Amirov, S. Solovieva, A. Konovalov, *Talanta* **2006**, 68, 863.
- [30] M. A. Ensor, K. L. Nash, in *International Solvent Extraction Conference, ISEC 2008* (Ed.: B. A. Moyer), Tucson, USA, **2008**, p. 1549.
- [31] C. Tondre, in *Surfactant-Based Separation, Science and Technology* (Eds.: J. F. Scamehorn, J. H. Harwell), American Chemical Society, Washington, DC, **2000**, p. 139.
- [32] S. F. Yunes, H. J. Foroudian, N. D. Gillitt, C. A. Bunton, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2005**, 262, 260.
- [33] H. Maeda, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1996**, 109, 263.
- [34] F. Tokiwa, K. Ohki, *Journal of Physical Chemistry* **1966**, 70, 3437.
- [35] J. Burgess, E. Pelizzetti, *Progress in Reaction Kinetics* **1992**, 17, 1.
- [36] M. Hébrant, G. Goetz-Grandmont, J.-P. Brunette, C. Tondre, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2005**, 253, 95.
- [37] D. B. Warren, G. Dyson, F. Grieser, J. M. Perera, G. W. Stevens, M. A. Rizzacasa, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2003**, 227, 49.
- [38] C. J. Drummond, F. Grieser, T. W. Healy, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I* **1989**, 85, 521.
- [39] C. J. Drummond, F. Grieser, T. W. Healy, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I* **1989**, 85, 561.
- [40] C. J. Drummond, F. Grieser, T. W. Healy, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I* **1989**, 85, 537.
- [41] C. J. Drummond, F. Grieser, T. W. Healy, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I* **1989**, 85, 551.
- [42] O. A. El Seoud, *Advances in Colloid and Interface Science* **1989**, 30, 1.
- [43] P. V. Jaiswal, V. S. Ijeri, A. K. Srivastava, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2005**, 46, 45.
- [44] M. G. Khaledi, A. H. Rodgers, *Analytica Chimica Acta* **1990**, 239, 121.
- [45] E. Pelizzetti, E. Pramauro, *Analytica Chimica Acta* **1980**, 117, 403.
- [46] E. Pramauro, E. Pelizzetti, *Analytica Chimica Acta* **1981**, 126, 253.
- [47] N. Spreti, L. Brinchi, P. Di Profio, R. Germani, G. Savelli, C. A. Bunton, *European Journal of Organic Chemistry* **2004**, 1105.

- [48] C. R. Whiddon, C. A. Bunton, O. Söderman, *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 1001.
- [49] L. K. J. Tong, M. C. Glesmann, *Journal of the American Chemical Society* **1957**, *79*, 4305.
- [50] L. P. Loginova, O. S. Chernysheva, *Journal of Molecular Liquids* **2000**, *85*, 351.
- [51] R. Codony, M. D. Prat, J. L. Beltrán, *Talanta* **2000**, *52*, 225.
- [52] S. Giroux, P. Rubini, C. Gérardin, C. Selve, B. Henry, *New Journal of Chemistry* **2000**, *24*, 173.
- [53] E. H. Cordes, R. B. Dunlap, *Journal of the American Chemical Society* **1969**, *2*, 329.
- [54] E. Grunwald, A. Y. Ku, *Journal of the American Chemical Society* **1968**, *90*, 29.
- [55] E. Grunwald, A. Loewenstein, S. Meiboom, *The Journal of Chemical Physics* **1957**, *27*, 630.
- [56] E. Grunwald, E. K. Ralph, in *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* (Eds.: L. M. Jackman, F. A. Cotton), Academic Press, New York, **1975**, p. 621–665.
- [57] J.-J. Delpuech, F. Siriex, M. N. Deschamps, *Organic Magnetic Resonance* **1972**, *4*, 651.
- [58] M. Sheinblatt, Z. Luz, *Journal of Physical Chemistry* **1962**, *66*, 1535.
- [59] B. Silver, Z. Luz, *Journal of the American Chemical Society* **1961**, *83*, 786.
- [60] H. B. Charman, D. R. Vinard, M. M. Kreevoy, *Journal of the American Chemical Society* **1962**, *84*, 347.
- [61] S. Serowy, S. M. Saparov, Y. N. Antonenko, W. Kozlovsky, V. Hagen, P. Pohl, *Biophysical Journal* **2003**, *84*, 1031.
- [62] A. Asandei, L. Mereuta, T. Luchian, *Biophysical Chemistry* **2008**, *135*, 32.
- [63] A. Y. Smirnov, L. G. Mourokh, F. Nori, *Physica Status Solidi (c)* **2008**, *5*, 398.
- [64] J. Heberle, J. Riesle, G. Thiedemann, D. Oesterheld, N. A. Dencher, *Nature* **1994**, *370*, 379.
- [65] Y. N. Antonenko, P. Pohl, *European Biophysics Journal* **2008**, *37*, 865.
- [66] M. Gutman, E. Nachliel, R. Friedman, *Photochemical and Photobiological Sciences* **2006**, *5*, 531.
- [67] Calculé en utilisant le programme ACD/ChemSketch Freeware, version 10.00, Advanced Chemistry Development, Inc., Toronto, **2006**.
- [68] J. Hine, W.-S. Li, *Journal of Organic Chemistry* **1975**, *40*, 1795.
- [69] I. H. Pitman, K. Uekama, T. Higuchi, W. E. Hall, *Journal of the American Chemical Society* **1972**, *94*, 8147.
- [70] R. Zana, in *Dynamics of Surfactant Self-Assemblies* (Ed.: R. Zana), Marcel Dekker, New York, **2005**, p. 75–160, Chap. 3.
- [71] A. Malliaris, J. Lang, R. Zana, *Journal of Colloid and Interface Science* **1986**, *110*, 237.
- [72] J.-J. Delpuech, in *Dynamics of Solutions and Fluid Mixtures by NMR* (Ed.: J.-J. Delpuech), Wiley, Chichester, **1995**, p. 73–172.
- [73] J.-J. Delpuech, M. N. Deschamps, *Nouveau Journal de Chimie* **1978**, *2*, 563.
- [74] F. M. Menger, J. L. Lynn, *Journal of the American Chemical Society* **1975**, *97*, 948.
- [75] M. L. Corrin, W. D. Harkins, *Journal of the American Chemical Society* **1947**, *69*, 683.
- [76] E. Fuguet, C. Ràfols, M. Rosés, E. Bosch, *Analytica Chimica Acta* **2005**, *548*, 95.
- [77] K. Kalyanasundaram, J. K. Thomas, *Journal of the American Chemical Society* **1977**, *99*, 2039.
- [78] L. García-Río, J. R. Leis, J. L. López-Fontán, J. C. Mejuto, V. Mosquera, P. Rodríguez-Dafonte, *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, *289*, 521.

- [79] K. P. Ananthapadmanabhan, E. D. Goddard, N. J. Turro, P. L. Kuo, *Langmuir* **1985**, *1*, 352.
- [80] J. Aguiar, P. Carpena, J. A. Molina-Bolívar, C. Carnero Ruiz, *Journal of Colloid and Interface Science* **2003**, *258*, 116.
- [81] P. J. Flory, in *Principles of Polymer Chemistry* (Ed.: P. J. Flory), Cornell University Press, Ithaca, New York, **1953**, p. 106–174.
- [82] B. Lindman, U. Olsson, O. Söderman, in *Dynamics of Solutions and Fluid Mixtures by NMR* (Ed.: J.-J. Delpuech), Wiley, Chichester, **1995**, p. 345–395.
- [83] L. Gaillon, J. Lelièvre, R. Gaboriaud, *Journal of Colloid and Interface Science* **1999**, *213*, 287.
- [84] A. Malliaris, N. Boens, H. Luo, M. van Der Auweraer, F. C. De Schryver, S. Reekmans, *Chemical Physics Letters* **1989**, *155*, 587.
- [85] N. J. Turro, A. Yekta, *Journal of the American Chemical Society* **1978**, *100*, 5951.
- [86] J. Mata, D. Varade, P. Bahadur, *Thermochimica Acta* **2005**, *428*, 147.
- [87] T. Asakawa, H. Kitano, A. Ohta, S. Miyagishi, *Journal of Colloid and Interface Science* **2001**, *242*, 284.
- [88] R. Zana, *Journal of Colloid and Interface Science* **1980**, *78*, 330.
- [89] V. Peyre, *Langmuir* **2002**, *18*, 1014.
- [90] V. Peyre, S. Patil, G. Durand, B. Pucci, *Langmuir* **2007**, *23*, 11465.
- [91] V. Chechik, *Annual Reports on the Progress of Chemistry - Section B* **2007**, *103*, 352.
- [92] V. Chechik, *Annual Reports on the Progress of Chemistry - Section B* **2008**, *104*, 331.
- [93] V. K. Balakrishnan, X. Han, G. W. VanLoon, J. M. Dust, J. Toullec, E. Buncel, *Langmuir* **2004**, *20*, 6586.
- [94] S. S. Shah, K. Naeem, S. W. H. Shah, G. M. Laghari, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2000**, *168*, 77.
- [95] M. Hebrant, C. Tondre, *Journal of Colloid and Interface Science* **1992**, *154*, 378.
- [96] S. Giroux, Thèse de doctorat de l'Université Henri Poincaré, Nancy 1 (Nancy), **1999**.
- [97] S. Giroux, S. Aury, B. Henry, P. Rubini, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2002**, 1162.
- [98] A. N. Campbell, G. R. Lakshminar, *Canadian Journal of Chemistry* **1965**, 1729.
- [99] L. Zékány, L. Nagypál, in *Computational Methods for the Determination of Formation Constants* (Ed.: D. J. Legget), Plenum Press, New York and London, **1985**, p. 291, Chap. 8.
- [100] J. E. Powell, J. L. Farell, S. Kulprathipanja, *Inorganic Chemistry* **1975**, *14-4*, 786.
- [101] J. E. Powell, S. Kulprathipanja, *Inorganic Chemistry* **1976**, *15-2*, 493.
- [102] M. Silverstein, G. Basler, T. Morill, *Identification Spectrométrique des Composés Organiques*, De Boeck Université, **1998**.
- [103] C. B. Aakeröy, B. Scott, J. Desper, *New Journal of Chemistry* **2007**, *31*, 2044.
- [104] P. Gizzi, Thèse de doctorat de l'Université Henri Poincaré, Nancy 1 (Nancy), **2006**.
- [105] D. R. Turner, M. M. Correia dos Santos, P. Coutinho, M. de Lurdes Gonçalves, S. Knox, *Analytica Chimica Acta* **1992**, *258*, 259.
- [106] J. J. Max, C. Chapados, *Journal of Physical Chemistry A* **2004**, *108*, 3324.
- [107] D. G. Marangoni, J. C. T. Kwak, in *Solubilization in Surfactant Aggregates* (Eds.: S. D. Christian, J. F. Scamehorn), Marcel Dekker, New York, **1995**, Chap. 14.
- [108] C. S. Dunaway, S. D. Christian, J. F. Scamehorn, in *Solubilization in Surfactant Aggregates* (Eds.: S. D. Christian, J. F. Scamehorn), Marcel Dekker, New York, **1995**, Chap. 1.
- [109] M. Manabe, M. Koda, K. Shirahama, *Journal of Colloid and Interface Science* **1980**, *77*, 189.

- [110] K. Shirahama, T. Kashiwabara, *Journal of Colloid And Interface Science* **1971**, 36, 65.
- [111] D. E. Güveli, S. S. Davis, J. B. Kayes, *Journal of Colloid And Interface Science* **1983**, 91, 1.
- [112] J. A. Molina-Bolivar, J. Aguiar, C. Carnero Ruiz, *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, 106, 870.
- [113] B. H. Lee, S. D. Christian, E. E. Tucker, J. F. Scamehorn, *Langmuir* **1990**, 6, 230.
- [114] R. Zana, *Advances in Colloid and Interface Science* **1995**, 57, 1.
- [115] S. D. Christian, G. A. Smith, E. E. Tucker, J. F. Scamehorn, *Langmuir* **1985**, 1, 564.
- [116] M. Manabe, A. Tokunaga, H. Kawamura, H. Katsuura, M. Shiomi, K. Hiramatsu, *Colloid and Polymer Science* **2002**, 280, 929.
- [117] A. Belmajdoub, D. Boudot, C. Tondre, D. Canet, *Chemical Physics Letters* **1988**, 150, 194.
- [118] B. Alonso, R. K. Harris, A. M. Kenwright, *Journal of Colloid and Interface Science* **2002**, 251, 366.
- [119] K. Hanna, R. Denoyel, I. Beurroies, J. P. Dubès, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2005**, 254, 231.
- [120] P. Stilbs, in *Solubilization in Surfactant Aggregates* (Eds.: S. D. Christian, J. F. Scamehorn), Marcel Dekker, New York, **1995**, Chap. 11.
- [121] H. Uchiyama, M. Abe, K. Ogino, *Journal of Colloid And Interface Science* **1990**, 138, 69.
- [122] W. C. Griffin, *Journal of the Society of Cosmetic Chemists* **1954**, 249.
- [123] F. P. Cavasino, C. Sbriziolo, E. Pelizzetti, E. Pramauro, *The Journal of Physical Chemistry* **1989**, 93, 469.
- [124] Y. Umebayashi, Y. Nagahama, S.-i. Ishiguro, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, 93, 1377.
- [125] M. Shin, Y. Umebayashi, R. Kanzaki, S.-i. Ishiguro, *Journal of Colloid and Interface Science* **2000**, 225, 112.
- [126] C. Siqing, Z. Xiancheng, M. Xiangguang, Y. Xiaoqi, *Journal of Colloid and Interface Science* **2000**, 224, 333.
- [127] J. Q. Xie, G. X. Chen, H. Yan, J. Li, X. H. Shi, X. C. Zeng, *Journal of Dispersion Science and Technology* **2007**, 28, 505.
- [128] P. Scrimin, P. Tecilla, U. Tonellato, C. A. Bunton, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1998**, 144, 71.
- [129] E. I. Solomon, U. M. Sundaram, T. E. Machonkin, *Chemical Reviews* **1996**, 96, 2563.
- [130] I. A. Koval, P. Gamez, C. Belle, K. Selmeczi, J. Reedijk, *Chemical Society Reviews* **2006**, 35, 814.
- [131] H. Kozłowski, T. Kowalik-Jankowska, M. Jezowska-Bojczuk, *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, 249, 2323.
- [132] P. Gizzi, B. Henry, P. Rubini, S. Giroux, E. Wenger, *Journal of Inorganic Biochemistry* **2005**, 99, 1182.
- [133] R. G. Pearson, *Journal of the American Chemical Society* **1963**, 85, 3533.
- [134] K. Blomqvist, E. R. Still, *Inorganic Chemistry* **1984**, 23, 3730.
- [135] T. Gajda, B. Gyurcsik, T. Jakusch, K. Burger, B. Henry, J. J. Delpuech, *Inorganica Chimica Acta* **1998**, 275-276, 130.
- [136] N. Tounsi, L. Dupont, E. Guillon, M. Aplincourt, *Inorganica Chimica Acta* **2007**, 360, 2598.
- [137] P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca, *Talanta* **1996**, 43, 1739.
- [138] P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca, *Annali di Chimica* **1999**, 89, 45.

- [139] D. F. Shiver, P. W. Atkins, *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **1980**.
- [140] E. J. Billo, *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters* **1974**, 10, 613.
- [141] E. Prenesti, P. G. Daniele, M. Prencipe, G. Ostacoli, *Polyhedron* **1999**, 18, 3233.
- [142] N. Tounsi, L. Dupont, A. Mohamadou, C. Cadiou, M. Aplincourt, R. Plantier-Royon, F. Massicot, C. Portella, *New Journal of Chemistry* **2004**, 28, 785.
- [143] N. Tounsi, L. Dupont, A. Mohamadou, M. Aplincourt, R. Plantier-Royon, F. Massicot, D. Harakat, C. Portella, *Journal of Inorganic Biochemistry* **2005**, 99, 2423.
- [144] S. Boudesocque, Z. Damaj, L. Dupont, J.-B. Behr, E. Guillon, *Journal of Inorganic Biochemistry* **2008**, 102, 1514.
- [145] N. Tounsi, L. Dupont, A. Mohamadou, E. Guillon, M. Aplincourt, G. Rogez, *Polyhedron* **2008**, 27, 3674.
- [146] M. Hebrant, N. Francois, C. Tondre, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1998**, 143, 77.
- [147] T. Takayanagi, S. Motomizu, *Journal of Chromatography A* **1999**, 853, 55.
- [148] T. Takayanagi, Y. Takimoto, A. Ikuta, S. Motomizu, in *International Solvent Extraction Conference, ISEC 2008* (Ed.: B. A. Moyer), Tucson, USA, **2008**, p. 793.
- [149] Clefs CEA, *Déchets radioactifs : des solutions en progrès continu*, **Hiver 2005-2006**, Vol. 53, pp 19 à 25.
- [150] H. Watanabe, H. Tanaka, *Talanta* **1978**, 25, 585.
- [151] R. B. Grieves, D. Bhattacharyya, W. G. Schomp, J. L. Bewley, *AIChE Journal* **1973**, 19, 766.
- [152] P. S. Leung, in *Ultrafiltration, Membranes and Applications* (Ed.: A. R. Cooper), Plenum Press, New York, **1979**, p. 415.
- [153] C. D. Stalikas, *TrAC: Trends in Analytical Chemistry* **2002**, 21, 343.
- [154] J. F. Scamehorn, J. H. Harwell, in *Surfactants in Chemical / Process Engineering* (Eds.: D. T. Wasan, M. E. Ginn, D. O. Shah), Marcel Dekker, New York, **1988**, p. 77, Chap. 3.
- [155] S. A. Kulichenko, V. O. Doroschuk, S. O. Lelyushok, *Talanta* **2003**, 59, 767.
- [156] S. G. Son, M. Hebrant, P. Tecilla, P. Scrimin, C. Tondre, *Journal of Physical Chemistry* **1992**, 96, 11072.
- [157] D. B. Warren, F. Grieser, J. M. Perera, G. W. Stevens, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2004**, 243, 127.
- [158] A. Hokura, J. M. Perera, F. Grieser, G. W. Stevens, *Solvent Extraction and Ion Exchange* **1998**, 16, 619.
- [159] B. R. Fillipi, J. F. Scamehorn, S. D. Christian, R. W. Taylor, *Journal of Membrane Science* **1998**, 145, 27.
- [160] *Technologies Propres et Eau dans l'Industrie*, ce document a été rédigé en juin 2004, dans le cadre de la conférence-débat "La technologie et la bonne gestion de l'eau dans l'industrie" organisée par la DRIRE Bourgogne et le MEDEF, **2004**.
- [161] U. R. Dharmawardana, S. D. Christian, R. W. Taylor, J. F. Scamehorn, *Langmuir* **1992**, 8, 414.
- [162] C. Tondre, S. G. Son, M. Hebrant, P. Scrimin, P. Tecilla, *Langmuir* **1993**, 9, 950.
- [163] C.-K. Liu, C.-W. Li, C.-Y. Lin, *Chemosphere* **2004**, 57, 629.
- [164] J. Klepac, D. L. Simmons, R. W. Taylor, J. F. Scamehorn, S. D. Christian, *Separation Science and Technology* **1991**, 26, 165.
- [165] P. Reiller, D. Lemordant, A. Hafiane, C. Moulin, C. Beaucaire, *Journal of Colloid and Interface Science* **1996**, 177, 519.

- [166] M. Bisson, N. Houeix, G. Gay, G. Lacroix, J.-P. Lefevre, H. Magaud, V. Migne, A. Morin, S. Tissot, *CUIVRE et ses dérivés*, INERIS-Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques (responsable du programme : A. Pichard), **2005**.
- [167] A. Gouzy, S. Soleille, J.-M. Brignon, *NICKEL et principaux composés*, INERIS-Données technico-économiques sur les substances chimiques en France (responsable du programme : J.-M. Brignon), **2006**.
- [168] K. J. Powell, P. L. Brown, R. H. Byrne, T. Gajda, G. Hefter, S. Sjöberg, H. Wanner, *Chemical Speciation of Environmentally Significant Heavy Metals with Inorganic Ligands*, Technical report of the International Union of Pure and Applied Chemistry (Analytical Chemistry Division), **2003**.
- [169] G. Charlot, *L'analyse qualitative et les réactions en solution*, 5ème ed., Masson et C^{ie} éditeurs, Paris, **1963**.
- [170] G. A. Kordosky, in *International Solvent Extraction Conference, ISEC 2008, Vol. 1* (Ed.: B. A. Moyer), Tucson, USA, **2008**, p. 3.
- [171] C. Larpent, S. Prévost, L. Berthon, T. Zemb, F. Testard, *New Journal of Chemistry* **2007**, 31, 1424.
- [172] W. v. Rybinski, K. Hill, *Angewandte Chemie - International Edition* **1998**, 37, 1328.
- [173] C. Stubenrauch, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2001**, 6, 160.
- [174] I. Rico-Lattes, *L'actualité Chimique* **2007**, 305, pp. III.
- [175] R. Urbanski, E. Góralska, H.-J. Bart, J. Szymanowski, *Journal of Colloid and Interface Science* **2002**, 253, 419.
- [176] K. Materna, E. Goralska, A. Sobczynska, J. Szymanowski, *Green Chemistry* **2004**, 6, 176.
- [177] C. Larpent, A. Laplace, T. Zemb, *Angewandte Chemie - International Edition* **2004**, 43, 3163.
- [178] L. Retailleau, A. Laplace, H. Fensterbank, C. Larpent, *Journal of Organic Chemistry* **1998**, 63, 608.
- [179] B. Gyurcsik, L. Nagy, *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, 203, 81.
- [180] D. F. Evans, D. J. Mitchell, B. W. Ninham, *Langmuir* **1984**, 88, 6344.
- [181] L. Wilhelm, *Am. Phys.* **1863**, 199, 177.
- [182] J. W. Gibbs, in *Collected Works, Vol. 64*, Longman, New York, **1960**, p. 1643.
- [183] B. Valeur, *Invitation à la fluorescence moléculaire*, 1ère ed., De Boeck, Bruxelles, **2004**.
- [184] E. O. Stejskal, J. E. Tanner, *Journal of Physical Chemistry* **1965**, 42, 288.
- [185] T. Gajda, Thèse de doctorat de l'Université Henri Poincaré, Nancy 1 (Nancy), **1993**.
- [186] E. Högfeltdt, in *Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Part A: Inorganic Ligands*, Pergamon Press, Oxford, **1982**, p. 32.
- [187] M. Lecomte, B. Schackmann, *Développement d'une interface pour l'acquisition et le traitement chimométrique de données spectrophotométriques et potentiopH-métriques*, Projet M2P CPM MAS réalisé au sein de l'équipe C2M2, **2007**.
- [188] A. Rodger, B. Nordén, *Circular Dichroism and Linear Dichroism*, Oxford University Press Inc., New York, **1997**.
- [189] F. Rouessac, A. Rouessac, in *ANALYSE CHIMIQUE Méthodes et techniques instrumentales modernes*, 6ème ed., Dunod, Paris, **2004**, p. 340, Chap. 16.
- [190] A. Maurel, *Techniques de l'Ingénieur* **1993**, J 2 790.
- [191] F. Rouessac, A. Rouessac, in *ANALYSE CHIMIQUE Méthodes et techniques instrumentales modernes*, 6ème ed., Dunod, Paris, **2004**, p. 242, Chap. 13.
- [192] L. Dupont-Leclercq, J.-J. Delpuech, B. Henry, *ChemPhysChem* **2008**, 9, 2305.

- [193] L. Dupont-Leclercq, S. Giroux, B. Henry, P. Rubini, *Langmuir* **2007**, 23, 10463.
- [194] L. Dupont-Leclercq, S. Giroux, S. Parant, L. Khoudour, B. Henry, P. Rubini, *Langmuir* **2009**, 25, 3450.
- [195] L. Dupont-Leclercq, S. Giroux, S. Parant, B. Henry, P. Rubini, in *International Solvent Extraction Conference, ISEC 2008, Vol. 2* (Ed.: B. A. Moyer), Tucson, USA, **2008**, p. 1615.