N° d'ordre : 40500

École Doctorale

Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Thèse de doctorat de l'Université Lille1

Molécules et Matière Condensée

Marion FRESSANCOURT-COLLINET

Soutenue le 21 Février 2011

AMMONIUM QUATERNAIRES AMPHIPHILES A CONTRE-ION CATALYTIQUE : PHYSICOCHIMIE ET APPLICATION A L'OXYDATION EN MICROEMULSION

Thèse dirigée par :

M. Jean-Marie AUBRY, Professeur à l'ENSCL

Mme. Véronique RATAJ, Professeur à l'Université Lille1

Jury :

Pr.	**Isabelle RICO-LATTES** - CNRS	Rapporteur
Pr.	**Dirk DE VOS** - Université de Leuven	Rapporteur
Pr.	**Edmond PAYEN** - Université Lille1	Président
Pr.	**Jean-Marie AUBRY** - ENSCL	Examinateur
Pr.	**Véronique RATAJ** - Université Lille1	Examinateur
Dr.	**Paul ALSTERS** - DSM	Examinateur
Pr.	**Jean-Marie BREGEAULT** – Université Paris VI	Membre invité

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Chimie Moléculaire et Formulation de l'Université Lille 1 Sciences et Technologies, au sein de l 'équipe Oxydation et Physicochimie de la Formulation dirigée par le ***Professeur Jean-Marie AUBRY***. Je tiens à vous remercier de votre accueil au sein du laboratoire et pour la confiance que vous m'avez accordée dans la réalisation de ce travail. Veuillez recevoir mes profonds remerciements pour m'avoir fait partager votre savoir-faire et vos suggestions.

Je souhaite adresser mes plus chaleureux remerciements au ***Professeur Véronique RATAJ***, qui a guidé mes travaux pendant ces trois années. Ta présence quotidienne, tes conseils, ta disponibilité et ton soutien ont été essentiels à la réalisation de ce travail. Ton exigence a parfois été difficile à satisfaire, mais ta ténacité et tes encouragements m'ont permis de donner le meilleur. Soit assurée de ma profonde gratitude et de mon amitié sincère.

Je tiens à remercier Mme ***Isabelle RICO-LATTES***, **Directeur de Recherche** du CNRS, ainsi que M. ***Dirk DE VOS***, **Professeur** à l'Université catholique de Leuven, pour m'avoir fait l'honneur de consacrer leurs temps précieux à la lecture de ce mémoire, et pour le juger en tant que rapporteur.

Je remercie M. ***Edmond Payen*** et M. ***Jean-Marie BREGEAULT***. Vous m'avez fait l'honneur d'accepter de siéger dans ce jury, soyez en vivement remercié.

Je remercie sincèrement M. ***Paul ALSTERS***, pour avoir accepté de juger ce travail et pour m'avoir accueillie au sein de son équipe de recherche. Votre disponibilité, vos idées et vos conseils ont été pour moi une réelle source de motivation et travailler à vos côté fût un réel plaisir. Veuillez trouver ici l'expression de mes respectueux remerciements.

Je remercie ***M. Pierre Bauduin***, Chercheur au CEA, pour son aide essentielle dans les mesures, le traitement et l'interprétation des données de diffusion de neutrons.

Mes remerciements s'adressent également à ***Christel Pierlot***, Maître de conférences à l'ENSCL, pour sa gentillesse, ses conseils, et qui m'a fait découvrir et apprécier la Chimie Itinérante.

Je remercie ***Loïc Leclercq***, Maître de conférences à l'Université Lille1, pour sa disponibilité et pour son aide précieuse dans l'interprétation des effets d'ion et la modélisation.

Un grand et chaleureux merci à ***Valérie Molinier***, Maître de conférences à l'ENSCL, pour sa gentillesse, son écoute, son soutien et pour tous ces bons moments passés ensembles, au laboratoire, en TP et à l'extérieur. Soit assurée de mon amitié la plus sincère.

Je tiens à remercier sincèrement ceux avec lesquels j'ai eu le bonheur de travailler, mes collègues et amis : ***Aurélie, Adrien, Morgan, Aldo, Cédric et Ying***. Merci pour tous ces bons moments que vous avez partagés avec moi, au travail et en dehors. Un grand merci à Aurélie et Adrien, votre écoute et votre amitié m'ont tant apporté, j'espère vous garder très longtemps parmi mes amis. J'adresse une pensée toute particulière à ***Morgan*** qui a partagé les discussions, les rires, les doutes et les interrogations quotidiennes de ces trois années de thèse. Ton aide, tes

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

conseils et ton soutien sont pour beaucoup dans l'aboutissement de ce travail. Soit assuré de mon profond respect et de mon amitié sincère.

Egalement, une pensée émue pour tous les ***stagiaires*** qui sont venus travailler à nos côtés, pour quelques semaines ou quelques mois, avec une attention particulière à ***Claire, Amandine, Mathieu*** *et* ***Andreas*** que j'ai eu le plaisir d'encadrer.

Je n'oublie pas ***tous les amis de Lille, de l'ENSCL et des Ardennes*** qui m'ont permis de décompresser quand il le fallait et qui m'ont soutenue, chacun à leur manière, tout au long de ce périple.

Merci à ***mes parents et ma fratrie*** pour leur soutien inconditionnel et leurs encouragements de chaque instant, avec une mention spéciale à mon frère qui a été le premier correcteur de ce manuscrit. Merci à tous d'avoir toujours cru en moi.

Enfin, un immense merci à ***Cédric, mon mari***. Cette thèse est aussi la tienne, mes soucis et mes doutes étaient aussi tes problèmes, mes succès faisaient ta joie, et mes collègues sont devenus tes amis. Tu as su me soutenir, m'écouter et me guider tout au long de cette étape de notre vie. Mille mercis.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Résumé

Le concept de microémulsion oxydante associé à celui de tensioactifs catalytiques équilibrés, appelés « *catasurfs* », a été développé pour répondre au problème de miscibilité rencontré lors de l'oxydation catalysée de substrats organiques par H_2O_2. Les *catasurfs* sont des tensioactifs cationiques, typiquement des ammonium quaternaires amphiphiles, à contre-ion catalytique, tels que MoO_4^{2-} et WO_4^{2-}. Ils ont été conçus pour l'élaboration, à température ambiante, de systèmes de microémulsion triphasiques équilibrés pour lesquels la localisation des produits en phase organique et du catalyseur en phase microémulsion facilitent le traitement du milieu réactionnel. De plus, ce type de milieu peut être appliqué à la conception de procédés en continu avec la phase microémulsion jouant le rôle de microréacteur et les phases aqueuses et organiques ceux de réservoirs en H_2O_2 et en substrat respectivement. Ces systèmes présentent des avantages majeurs par rapport à la catalyse par transfert de phase : une cosolubilisation maximale des espèces antagonistes avec une interface eau/solvant importante ($\approx 10^5$ $m^2.L^{-1}$), et des tensions interfaciales ultra-basses entraînant une séparation rapide des trois phases. D'un point de vue pratique, la conception des systèmes triphasiques optimaux, appelés Winsor III, nécessite l'ajustement des paramètres structuraux du tensioactif (nombre et longueur des chaînes hydrophobes, nature du contre-ion) et des paramètres de formulation (nature du solvant, concentration en H_2O_2). Ainsi, l'étude des propriétés physicochimiques des *catasurfs*, comparés à d'autres ammonium quaternaires possédant divers contre-ion non catalytiques (NO_3^-, Cl^-, HSO_4^-, etc.), en systèmes binaires (eau/*catasurf*) et ternaires (eau/solvant/*catasurf*) a permis de comprendre le comportement des *catasurfs* et d'identifier les leviers permettant l'élaboration des systèmes de microémulsion triphasiques équilibrés. La connaissance des différents systèmes nous a ensuite conduits à développer des milieux réactionnels pour l'oxydation de sulfures, l'époxydation et le clivage oxydant d'alcènes. Il a ainsi été démontré que les systèmes de microémulsion oxydante triphasiques à base de *catasurfs* sont des milieux réactionnels particulièrement performants pour l'oxydation des alcènes et des sulfures par H_2O_2.

Mots clés : Oxydation, eau oxygénée, tensioactif catalytique, microémulsion, molybdate, tungstate, série de Hofmeister, sulfures, alcènes.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Abstract

The concept of oxidizing microemulsion associated to the one of balanced catalytic surfactants (*BCS*) has been developed as an answer to the miscibility problem met in catalytic oxidations of organic compounds with H_2O_2. *BCS* are cationic surfactants, typically quaternary ammonium, electrostatically bound to a catalytic counterion, such as MoO_4^{2-} and WO_4^{2-}. They have been designed for the formulation, at room temperature, of three-liquid phase microemulsion systems. In these systems, the exclusive localization of the catalyst in the microemulsion phase together with the continuous extraction of the products in the excess organic phase eases the treatment of the reaction mixture. Moreover, these reaction media could be applied to the design of continuous process with the microemulsion phase acting as a microreactor and the organic and aqueous excess phases acting as substrate and H_2O_2 reservoirs respectively. Compared to phase transfer catalysis, these systems present major advantages: a maximum cosolubilization of the antagonist species with a large water/solvent interface ($\approx 10^5$ $m^2.L^{-1}$), and ultra-low interfacial tensions that lead to a fast phase separation. From a practical point of view, designing optimal three-phase systems, called Winsor III, requires to adjust the structural parameters of the surfactant (number and length of hydrophobic chains, nature of the counterion) and the formulations parameters (nature of the solvent, H_2O_2 concentration). Thus studying the physicochemical properties of BCS, compared to other quaternary ammonium with non-catalytic counterions (NO_3^-, Cl^-, HSO_4^-, etc.), in water/BCS binary systems and in water/solvent/BCS ternary systems allowed us to understand the behavior of BSC and to identify the parameters governing the formation of balanced three-phase microemulsion systems. The knowledge of the various systems led us to develop reaction media for sulfide oxidation, epoxidation and oxidative cleavage of alkenes, which proved to be particularly efficient.

Keywords: Oxidation, hydrogen peroxide, catalytic surfactant, microémulsion, molybdate, tungstate, Hofmeister series, sulfides, alkenes.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Table des Matières

REMERCIEMENTS ..... **I**
RESUME ..... **III**
ABSTRACT ..... **IV**
LISTE DES ABREVIATIONS LES PLUS UTILISEES ..... **IX**
INTRODUCTION GENERALE **1**
CHAPITRE 1 – PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES DES *N*-DIALKYLDIMETHYLAMMONIUM EN PHASE AQUEUSE **7**

INTRODUCTION 9

1. PREPARATION ET CARACTERISATION DES SELS DE DIALKYLDIMETHYLAMMONIUM, $[(C_N)_2N(C_1)_2]_MX$ 9
1.1- Préparation par échange d'ions 10
1.2- Effet d'ion sur les propriétés physicochimiques des dialkyldiméthylammonium – Série de Hofmeister étendue aux ions catalytiques 13
1.2.1- Effet d'ion sur la solubilité des $[(C_n)_2N(C_1)_2]_mX$ en solution aqueuse 13
1.2.2- Effet d'ion détectable par spectroscopie RMN 15
1.2.3- Discussion de l'effet d'ion : Extension de la série des anions de Hofmeister 19

2. PROPRIETES AMPHIPHILES DES SELS DE DIMETHYL-*N*-DIOCTYLAMMONIUM, $[(C_8)_2N(C_1)_2]_MX$ 23
2.1- Comportement en solution aqueuse des ammonium quaternaires amphiphiles 23
2.1.1 - Etat de l'art 23
2.1.2 - Auto-association des $[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$ en solution aqueuse diluée 29
2.2- Effet d'ion sur les propriétés amphiphiles en solution aqueuse des $[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$ 35
2.2.1 - Variation de la cmc en fonction du contre-ion 35
2.2.2 - Variation du paramètre d'empilement en fonction du contre-ion 37
2.2.3 - Caractérisation des agrégats de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ et $[(C_8)_2N(C_1)_2]Cl$ par SANS 38

3. ETUDE DE SYSTEMES MIXTES TENSIOACTIF CATIONIQUE CATALYTIQUE / TENSIOACTIF NON IONIQUE ALCOOLS POLYETHOXYLES EN SOLUTION AQUEUSE 42
3.1- Etat de l'art des mélanges tensioactif cationique/C_iE_j en solution aqueuse 42
3.2- Formation de micelles simples et mixtes – Approche thermodynamique 45
3.2.1 - Forces à l'origine du phénomène de micellisation – Considérations thermodynamiques 45
3.2.2 - Modèle thermodynamique de la formation de micelles simples 45
3.2.3 - Modèle thermodynamique de la formation de micelles mixtes 46
3.3- Auto-association de systèmes mixtes à base de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ 48
3.3.1 - Cmc et taille des micelles en fonction de la composition du mélange 48
3.3.2 - Diagramme binaire eau/C_8E_4 – Effet de l'addition de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ 50
3.4- Interaction entre C_iE_j et ammonium quaternaires – Comicellisation 52

CONCLUSIONS 55
PARTIE EXPERIMENTALE **57**

CHAPITRE 2 –SYSTEMES DE MICROEMULSIONS CATALYTIQUES : CONCEPTION DE MILIEUX REACTIONNELS TRIPHASIQUES **73**

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

1. LES SYSTEMES EAU/SOLVANT/TENSIOACTIF : DEFINITIONS, GENERALITES ET CONCEPTS 75
1.1- Pourquoi et comment se forment les microémulsions ? 75
1.2- Différents types de systèmes de microémulsions 76
1.3- Représentations du comportement de phase des systèmes eau/solvant/tensioactif 79
1.4- Concepts de formulation pour les systèmes de microémulsion 82
1.4.1- Le HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance) de Griffin 82
1.4.2- Le rapport R de Winsor 83
1.4.3- Le HLD (Hydrophilic Lipophilic Deviation) 84
1.5- Concept de tensioactif catalytique équilibré 86
1.5.1- Les tensioactifs catalytiques décrits dans la littérature 86
1.5.2- Principe des tensioactifs catalytiques équilibrés : définition de l'équilibre 89
1.6- Concept de PACN (Preferred Alkane Carbon Number) pour la caractérisation des tensioactifs 91

2. LES TENSIOACTIFS CATALYTIQUES EN SYSTEMES TERNAIRES : COMPORTEMENT DE PHASE ET DETERMINATION DE LEUR PACN 94
2.1 - Les microémulsions à base d'ammonium quaternaires : état de l'art 94
2.2 - Diagrammes d'optimisation des molybdates d'ammonium quaternaire – Effets de chaîne et effets de solvant 96
2.2.1 - Effet du nombre de chaînes et de leur longueur sur le PACN des $[(C_m)_nN(C_1)_{4-n}]_2MoO_4$ 98
2.2.2 - Effet de solvant sur le comportement de phase de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ et $[(C_8)_3N(C_1)_1]_2MoO_4$ 102
2.3 - Diagrammes d'optimisation des $[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$ – Effet de la nature du contre-ion 105

3. DEVELOPPEMENT ET CARACTERISATION DE MILIEUX REACTIONNELS TRIPHASIQUES A BASE DE CATASURFS 109
3.1- Systèmes ternaires eau/solvant/catasurf – Peroxydation du contre-anion 109
3.1.1 - Peroxydation des ions molybdate et tungstate 109
3.1.2 - Effet de la peroxydation de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ sur son rapport hydrophile/lipophile 110
3.1.3 - Interprétation physicochimique du phénomène – Etude détaillée du système $H_2O_{2(aq)}$/toluène/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ 112
3.1.4 - Effet de solvant en présence d'H_2O_2 sur les systèmes $H_2O_{2(aq)}$/solvant/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ 117
3.1.5 - Systèmes ternaires eau/solvant/$[(C_n)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ – Addition d'ammonium amphiphiles acides 119
3.2- Systèmes ternaires eau/solvant/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$ – Microémulsions mixtes avec les alcools polyéthoxylés C_iE_j 123
3.2.1- Les microémulsions mixtes ammonium quaternaire/C_iE_j : état de l'art 123
3.2.2- Effet de synergie entre $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ et C_8E_4 126
3.2.3- Effet de solvant sur la synergie entre $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ et C_8E_4 129
3.2.4- Effet de l'addition de H_2O_2 sur les microémulsions mixtes à base de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ 134
3.2.5- Effet du contre-ion sur les microémulsions mixtes $[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$ /C_8E_4 135

CONCLUSIONS 137
PARTIE EXPERIMENTALE 141

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

CHAPITRE 3 – OXYDATION DE SUBSTRATS ORGANIQUES PAR H_2O_2 EN SYSTEMES DE MICROEMULSION TRIPHASIQUES A BASE DE CATASURFS 147

1. OXYDATIONS PAR H_2O_2 EN MICROEMULSIONS 149
   1.1- Les oxydations en microémulsions dans la littérature 149
   1.2- Catasurfs équilibrés et microémulsions triphasiques oxydantes : historique du développement et concept 152

2. OXYDATION DE SULFURES 155
   2.1 - Etat de l'art 155
   2.2 - Oxydations en milieu basique par H_2O_2/MoO_4^{2-} 159
      2.2.1- Mécanismes mis en jeu en milieu basique 159
      2.2.2- Formation de $^1O_2$ et $Mo(O_2)_4^{2-}$ en systèmes triphasiques 160
      2.2.3- Oxydation des sulfures par $H_2O_2/[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ en Winsor III 165
      2.2.4- Effet de la compartimentation sur la sélectivité : Winsor III vs milieu homogène 172
   2.3 - Oxydations en milieu acide par H_2O_2/WO_4^{2-} 177
      2.3.1 - Des substrats difficiles : le Dibenzothiophène et ses dérivés 177
      2.3.2 - Oxydation du DBT en microémulsions oxydantes acides 180

3. OXYDATION DES OLEFINES 183
   3.1- Etat de l'art 183
   3.2- Epoxydation en milieu acide par $H_2O_2/[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ 185
      3.2.1 - Oxydations comparatives du cyclooctène 185
      3.2.2 - Epoxydation du β-citronellol et du cyclohexène 187
   3.3- Clivage oxydant de dérivés de l'acide oléique en systèmes de microémulsion oxydante acides 189
      3.3.1 - Epoxydation des dérivés de l'acide oléique 190
      3.3.2 - Perhydrolyse du 9,10-époxystéarate d'éthyle 190
      3.3.3 - Clivage oxydant de dérivés de l'acide oléique 192

CONCLUSIONS 194

PARTIE EXPERIMENTALE 197

CONCLUSION GENERALE 209

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 215

TABLE DES TABLEAUX 235

TABLE DES FIGURES 239

ANNEXES 245

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Liste des abréviations les plus utilisées

RMN :	Résonance Magnétique Nucléaire
P, P_{eff} :	paramètre d'empilement, paramètre d'empilement effectif
cmc :	concentration micellaire critique
SANS :	diffusion des neutrons aux petits angles (Small Angle Neutron Scattering)
DLS :	diffusion dynamique de la lumière (Dynamic Light Scattering)
PACN :	Prefered Alcane Carbon Number
EACN :	Equivalent Alcane Carbon Number
WI, WII, WIII, WIV :	Winsor I, II, III et IV
$[(C_n)_2N(C_1)_2]_mX$:	sel de dialkyldiméthylammonium
C_iE_j :	alcool polyéthoxylé avec *i* = nombre de C de la partie alkyle, *j* = nombre d'éthoxylats
1-CiCl :	α-chloroalcane
Cl-Ci-Cl :	α,ω-dichloroalcane
AcOCi :	acétate d'alkyle
AcOBu :	acétate de butyle
AcOtBu :	acétate de *tert*-butyle
MTBE :	methyl *tert*-butyl ether
PhSMe :	thioanisole
DBS :	sulfure de dibenzyle
DPS :	sulfure de diphényle
DBT :	dibenzothiophène
HHP :	β-hydroxyhydroperoxyde

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Introduction Générale

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Le concept de chimie verte est apparu au début des années 1990 dans l'objectif de « concevoir des produits et des procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses ». Cette définition a été développée par Anastas *et al.* qui ont établi douze principes donnant les lignes directrices pour la conception de nouveaux procédés ou l'amélioration de ceux existants.[1] Parmi ces douze principes, le second introduit la notion d'économie d'atomes : les synthèses doivent être conçues dans le but de maximiser l'incorporation des matériaux utilisés au cours du procédé dans le produit final. L'utilisation atomique, introduite par Trost en 1991,[2] également appelée l'économie atomique, est définie comme le rapport de la masse molaire du produit recherché sur la somme des masses molaires de tous les produits qui apparaissent dans l'équation stœchiométrique. La mise en œuvre du principe d'économie d'atomes implique donc de minimiser la quantité de sous-produits de réaction, permettant ainsi de réduire la pollution à la source plutôt que de produire des déchets qu'il faudra traiter ou éliminer.

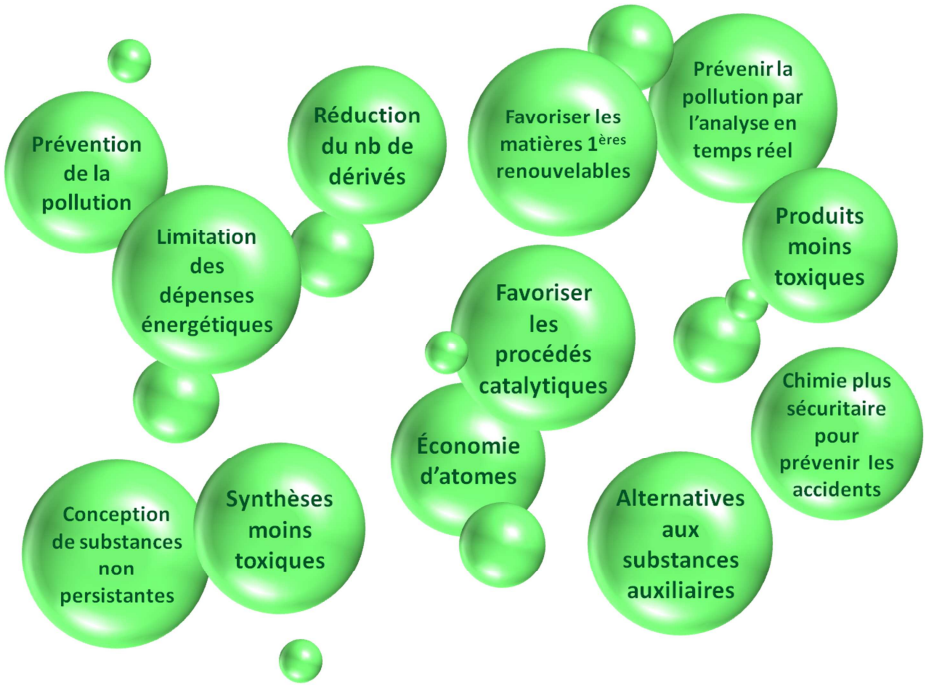


Figure 1. *Les douze principes de la Chimie Verte.*

Dans ce contexte, l'oxydation est parmi les procédés les plus problématiques, puisque la majorité des procédés d'oxydation en chimie fine sont basés sur l'oxydation stœchiométrique du substrat par des réactifs souvent toxiques. Par exemple, la voie d'oxydation classique pour la synthèse de produits chimiques de spécialité consiste le plus souvent en l'utilisation d'oxydants stœchiométriques tels que CrO_3 et $KMnO_4$.[3] Or, ces voies de synthèse conduisent à la formation en quantité de déchets et sous-produits toxiques, dangereux et coûteux en termes de traitement (oxydes de chrome ou de manganèse). Les avantages des réactions catalytiques en termes d'économie d'atomes tendent donc à privilégier le développement des procédés d'oxydations catalytiques au détriment des oxydations stœchiométriques. Les oxydants les plus attractifs d'un point de vue environnemental pour ces applications sont le dioxygène moléculaire, O_2, et l'eau oxygénée, H_2O_2. S'il est certainement plus souhaitable d'utiliser le dioxygène, vu comme un oxydant idéal avec une efficacité d'atomes théorique de 100 %, cet oxydant gazeux reste cependant délicat à manipuler, spécialement pour les procédés en chimie fine à l'échelle industrielle. De plus, les oxydations par O_2 sont généralement plus difficiles à contrôler avec parfois une combustion ou une suroxydation du substrat.[4] Citons toutefois quelques exemples importants de procédés industriels faisant intervenir O_2 en phase gaz pour la préparation de composés chimiques communs : le procédé au

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Cumène, pour la synthèse du phénol et de l'acétone à partir de benzène et de propylène,[5] et le procédé d'oxydation directe de l'éthylène en son époxyde.[6]

L'eau oxygénée, quant à elle, est un oxydant particulièrement intéressant pour les réactions en phase liquide. Elle permet l'oxydation de composés organiques avec une efficacité d'atomes de 47% et entraîne la formation d'eau comme seul sous-produit théorique. Réactif peu cher et disponible en grande quantité, l'eau oxygénée utilisée dans des conditions adéquates peut être considérée comme un oxydant idéal permettant de limiter la formation de sous-produits non valorisables.[4] L'oxydation à partir de H_2O_2 est donc particulièrement utile pour la synthèse de produits chimiques à haute valeur ajoutée qui exigent des conditions de pureté élevée. Si le prix actuel de l'eau oxygénée ne permet pas encore son utilisation pour la production à l'échelle industrielle de composés à faible valeur ajoutée, il existe tout de même quelques procédés récents employant H_2O_2 comme oxydant notamment pour la synthèse du caprolactame et l'oxydation du propylène.[4] Un grand nombre de réactions d'oxydation à base de H_2O_2 peut être envisagé et la découverte de catalyseurs efficaces ainsi que le choix de conditions réactionnelles appropriées sont les clés pour le développement de procédés d'oxydation éco-compatibles à base de H_2O_2.

L'oxydation de substrats organiques par l'eau oxygénée pose cependant un problème d'ordre technique puisque l'oxydant et le substrat sont la plupart du temps non miscibles. Plusieurs stratégies de cosolubilisation existent pour faciliter l'interaction entre les réactifs, parmi lesquelles la catalyse par transfert de phase (CTP) qui est probablement la technologie la plus employée à l'échelle industrielle. Ce procédé, applicable à de nombreuses réactions mettant en jeu des anions (in)organiques ou des carbènes et des réactifs organiques, a connu un essor indéniable durant les dernières décennies, du fait de ses nombreux avantages : réduction, élimination ou substitution des solvants organiques, simplicité de mise en œuvre, consommation énergétique faible et coûts d'investissements peu élevés, effluents réduits, etc. Cependant, si elle apporte généralement une solution de premier choix dès qu'un problème de cosolubilisation se pose, la CTP est mise en échec lorsqu'il s'agit de faire réagir entre elles des espèces hydrophiles à faible durée de vie et des substrats hydrophobes. Le recours aux microémulsions, dispersions submicroniques thermodynamiquement stables de deux solvants non miscibles stabilisées par un amphiphile approprié, constitue une réponse plus élaborée au problème posé.

Ces milieux complexes, contenant généralement un ou plusieurs tensioactifs associés à un alcool à chaîne courte, permettent d'atteindre des tensions interfaciales H/E ultra-basses et présentent certaines caractéristiques des solvants classiques (stabilité indéfinie, transparence, fluidité…). Elles sont microhétérogènes, formées de nano-domaines (10-100 nm) aqueux et organiques distincts qui leur confèrent d'excellentes propriétés solubilisantes, aussi bien vis-à-vis des composés hydrophiles que des composés hydrophobes, tout en évitant leur contact direct (effet de compartimentation). Elles réunissent les aptitudes des solvants polaires et apolaires en termes de solubilisation.

Dès 1997, des microémulsions monophasiques applicables à l'oxydation de substrats organiques par l'oxygène singulet ($^1O_2$) généré chimiquement par le système H_2O_2/MoO_4^{2-} ont été développées au laboratoire.[7] Malgré leur importante efficacité, les défauts de ce système (récupération fastidieuse des produits et du catalyseur, sensibilité à la dilution, importante quantité de tensioactif) ont amené à l'élaboration de systèmes de microémulsion biphasiques, constitués d'une phase microémulsion en équilibre avec une phase organique en excès (Winsor I). Ces systèmes facilitent largement la récupération des produits, situés dans la phase organique en excès, mais restent cependant sensibles à la dilution qui conduit à des émulsions plus stables et moins efficaces. L'intérêt indéniable des systèmes de microémulsion pour cette application a donc poussé à la recherche d'un système de microémulsion permettant de conserver les avantages des systèmes moléculaires organisés et de pallier aux problèmes liés à la complexité des milieux et à la sensibilité à la dilution. Les systèmes de microémulsion triphasiques à base

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

de Na_2MoO_4 ont montré une perte d'efficacité due à la formation de $^1O_2$ dans la phase aqueuse en excès qui était désactivé avant de rencontrer le substrat. L'idée de lier le tensioactif et le catalyseur en une seule molécule s'est donc imposée afin de localiser la réaction en phase microémulsion.

Tableau 1. *Evolution des systèmes oxydants à base de H_2O_2/MoO_4^{2-} pour l'oxydation de substrats organiques par $^1O_2$.*

Années	**1985**	**1990**	**1995**	**2000**	**2005**	**2010**
Milieu	Homogène		Microémulsion monophasique	Microémulsion biphasique (Winsor I)		Microémulsion triphasique
Catalyseur	Na_2MoO_4		Na_2MoO_4	Na_2MoO_4		$[(C_n)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ (n = 8, 10, 12)
Constituant(s) du milieu	MeOH		SDS CH_2Cl_2/eau BuOH	LS Toluène/eau n-PrOH		Catasurf Benzène/eau
Avantages	Récupération du catalyseur par précipitation		Oxydation de substrats à l'échelle préparative	Récupération des produits dans la phase organique en excès		Stable à la dilution Récupération aisée du catalyseur et des produits Pas de perte d'efficacité
Inconvénients	Réaction lente si excès de H_2O_2 Inadapté aux substrats très hydrophobes		Solvant chloré Récupération des produits fastidieuse Sensibilité à la dilution	Présence d'alcool Perte d'efficacité par dilution		Solvant
Avancée	**Cosolubilisation par un solvant polaire protique**		**1ère génération de microémulsion monophasique**	**Milieu polyphasique avec récupération des produits facilitée**		**Localisation du catalyseur dans la phase microémulsion**
ref	***8***		***7***	***9***		***10***

Toutes ces considérations ont conduit à la conception des tensioactifs catalytiques équilibrés résultant de l'association d'un amphiphile ionique avec un contre-ion catalytique capable d'interagir avec l'eau oxygénée et permettant de former des systèmes de microémulsion triphasiques à 25 °C en présence uniquement d'eau et d'un solvant organique approprié. Le milieu réactionnel triphasique obtenu présente de nombreux avantages :

- une cosolubilisation de substrats organiques et de réactifs hydrophiles dans des microdomaines (10-100 nm) aqueux et organiques
- une interface considérable entre l'eau et le solvant organique, de l'ordre de 10^5 $m^2.L^{-1}$, conséquence des tensions interfaciales ultra-basses
- une séparation instantanée des phases grâce aux tensions interfaciales ultra-basses
- une localisation du catalyseur dans la microémulsion
- des phases en excès servant de réservoirs en réactifs (H_2O_2 et substrats)
- une récupération aisée des produits de réaction dans la phase organique en excès
- un milieu adapté aux substrats peu réactifs
- une solubilisation de composés très hydrophobes

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Dans sa thèse sur les microémulsions oxydantes triphasiques à base de molybdates d'ammonium quaternaires amphiphiles, Borde a notamment étudié, et validé, l'oxydation de composés organiques riches en électrons par $^1O_2$ issu de la décomposition catalytique de H_2O_2 par un catasurf, $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$.[10-11]

Ce travail de thèse s'inscrit donc dans ce contexte et comporte trois volets principaux constituants les trois chapitres de ce manuscrit. Le premier chapitre est dédié à la caractérisation d'une série d'ammonium quaternaires amphiphiles en solution aqueuse. Les composés étudiés sont des dialkyldiméthylammonium, notés $\mathbf{[(C_n)_2N(C_1)_2]_mX}$, possédant des chaînes alkyles à 8 et 10 atomes de carbone pour différents contre-ions, X ($W_2O_{11}^{2-}$, ReO_4^-, ClO_4^-, I^-, SCN^-, salicylate, NO_3^-, WO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, SO_4^{2-}, HSO_4^-, $H_2PO_4^-$, F^-, CH_3COO^-, Cl^-, HCO_3^-, $CH_3SO_3^-$, Br^-) et notamment des contre-ions catalyseurs de réactions d'oxydation par H_2O_2 (MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, ReO_4^-, $W_2O_{11}^{2-}$). Leur comportement physicochimique (solubilité, température de Krafft, CMC, forme des agrégats) est examiné en fonction du contre-ion lié à l'ammonium afin de déterminer les phénomènes majeurs influençant le comportement amphiphile de ces composés. D'autre part, le comportement en solution aqueuse et la comicellisation de systèmes mixtes en présence d'alcool polyéthoxylé sont étudiés.

Dans un second chapitre, nous nous intéressons au comportement de ces tensioactifs en présence d'eau et de solvant organique et à la formulation de milieux réactionnels triphasiques structurés applicables à l'oxydation de substrats organiques par H_2O_2. Dans un premier temps, l'effet du contre-ion est évalué et corrélé aux observations faites sur le comportement en solution aqueuse des $\mathbf{[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX}$ à travers l'élaboration de diagrammes de fish, décrivant le comportement de phase des systèmes eau/solvant/tensioactif en fonction de la concentration en tensioactif et de la polarité de l'huile. L'influence de la structure de l'ammonium quaternaire (nombre de chaînes octyles, longueur de chaînes) et celle de la nature du solvant organique (solvants chlorés, aromatiques, éthers ou acétate d'alkyle) sont également examinées dans le cas de tensioactifs à contre-ion molybdate. Les observations et phénomènes mis en évidence sont ensuite mis à profit pour l'étude approfondie des systèmes à base de tensioactifs catalytiques (à contre-ion MoO_4^{2-} et WO_4^{2-}) et d'eau oxygénée et pour l'interprétation des modifications induites par la peroxydation du contre-ion catalytique sur le comportement en systèmes ternaires. De la même manière, les systèmes mixtes $[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$/alcool polyéthoxylé sont étudiés en présence d'eau et de solvant. Le comportement de phase et la formation de microémulsions sont examinés en détails en fonction de la température et pour différents solvants (cyclohexane, toluène, acétate de *tert*-butyl) dans le cas de systèmes mixtes à base de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$.

Enfin, dans le troisième chapitre, les systèmes de microémulsion oxydante sont appliqués à l'oxydation de substrats organiques par H_2O_2. Tout d'abord, le système catalytique $H_2O_2/[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ est employé, en milieu alcalin, pour l'oxydation de sulfures en sulfones et sulfoxydes. Les mécanismes et intermédiaires peroxydés mis en jeu sont étudiés en fonction des conditions réactionnelles (effets de solvant et de concentrations) pour différents substrats (DBS, DPS et thioanisole). Le système catalytique $H_2O_2/[(C_n)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ est ensuite utilisé en milieu acide pour l'oxydation du dibenzothiophène, un sulfure plus difficile à oxyder que les précédents, la propriété acide de ces milieux étant apportée par des tensioactifs acides ($[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$, $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$). Enfin, le chapitre se termine avec le même système catalytique acide, à base de $[(C_n)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ et de tensioactifs acides, pour l'époxydation et le clivage d'alcènes (cyclooctène, cyclohexène, β-citronellol et dérivés d'acides oléiques).

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Chapitre 1 – Propriétés physicochimiques des *n*-dialkyldiméthylammonium en phase aqueuse

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Introduction

Parmi les différentes famille de tensioactifs, les cationiques représentent 7% du volume de production en Europe.[12] Généralement, tous les tensioactifs basés sur une fonction amine, chargée ou non, entrent dans cette classe.[13] La majorité des ammonium quaternaires sont couramment associés à un contre-ion anionique simple, typiquement les ions chlorure ou bromure.

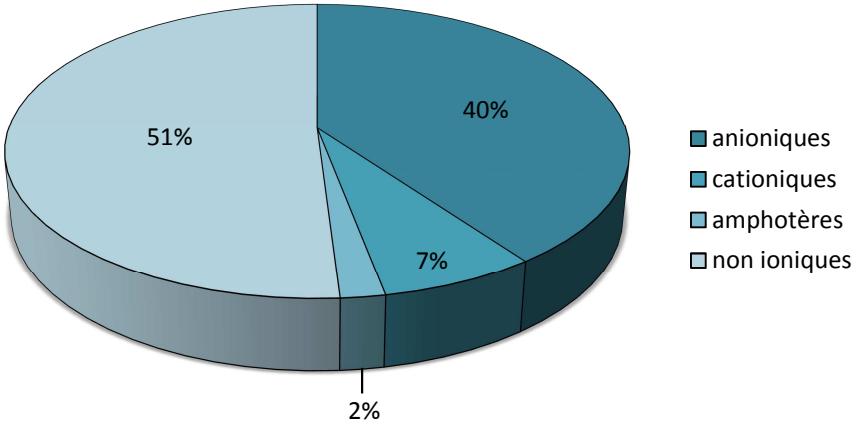


Figure 2. *Répartition des différentes classes de tensioactifs en Europe en 1999.*[12]

Si les ammonium quaternaires ne représentent qu'une faible part du marché global des tensioactifs industriels, leurs propriétés bien spécifiques rendent leur utilisation irremplaçable dans certains domaines. De manière générale, les ammonium quaternaires possèdent un pouvoir bactéricide et entrent dans la composition de nombreux désinfectants.[14] L'autre propriété, qui leur est propre, est leur capacité d'adsorption sur les surfaces, généralement chargées négativement, ce qui en fait de très bons antistatiques ou adoucissants, pour le linge ou les cheveux par exemple.[15] On les retrouve également comme agents d'hydrophobation dans l'industrie papetière, inhibiteurs de corrosion dans le domaine pétrolier ou encore promoteurs d'adhésion dans le domaine de la construction de routes.[13] Ils sont également utilisés en chimie organique en tant que catalyseur de transfert de phase pour des synthèses menées en milieux biphasiques.[16-19]

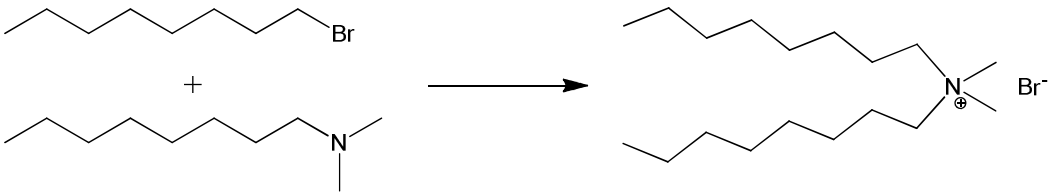
1. Préparation et caractérisation des sels de dialkyldiméthylammonium, $[(C_n)_2N(C_1)_2]_mX$

Nous nous sommes intéressés ici aux **ammonium quaternaires bicaténaires avec des chaînes alkyles comptant 8 ou 10 carbones**, leurs homologues à plus longues chaînes formant des cristaux liquides[20]. Les sels d'ammonium quaternaires bicaténaires sont assez peu représentés commercialement pour les chaînes à 8 et 10 carbones. Lonza propose deux sels de didécyldiméthyl-ammonium, chlorure et carbonate, et le chlorure de diméthyldioctylammonium. Cependant, ces composés ne sont disponibles qu'en solution et leur analyse par RMN ^{14}N met en évidence la présence de faibles quantités de didécyl- dans le diméthyldioctylammonium, et inversement. TCI propose les bromures de diméthyldioctylammonium et didécyldiméthylammonium à des puretés supérieures à 97%, mais leurs prix relativement élevés nous ont orientés vers leur préparation au laboratoire selon une réaction de type SN2 entre la diméthyloctylamine et le bromo-n-octane.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011



Eq. 1

Par ailleurs, le manque de diversité en contre-ions s'explique par le coût relativement important des synthèses et de leur faible impact sur les propriétés applicatives. L'échange d'ions doit donc être justifié par l'apport d'une propriété à forte valeur ajoutée comme une propriété catalytique associée à des propriétés amphiphiles dans le cas de nos tensioactifs catalytiques. De ce fait, une partie des composés étudiés ci-après n'étant pas disponibles commercialement, leur préparation au laboratoire s'est imposée.

Les composés préparés et étudiés dans cette partie sont les sels de dioctyl- et de didécyl-diméthylammonium, avec un intérêt particulier pour les contre-ions catalytiques tels que MoO_4^{2-} et WO_4^{2-}, qui feront l'objet des chapitres suivants.

1.1- Préparation par échange d'ions

Les bromures et chlorures d'ammonium quaternaires sont généralement synthétisés selon une réaction d'alkylation d'une amine par l'halogénoalcane correspondant.

Pour les autres contre-ions, la préparation des sels d'ammonium quaternaires fait généralement intervenir des échanges d'anions, qui peuvent être obtenus soit in-situ à partir des composés bromés ou chlorés, soit en passant par l'intermédiaire d'un hydroxyde d'ammonium quaternaire capable de réagir avec l'acide correspondant au contre-ion désiré. Le principal inconvénient de l'échange d'ion in-situ est la pureté des produits, puisque que les composés préparés peuvent être pollués par des sels résiduels ou que l'échange de contre-ion peut être partiel conduisant ainsi à un sel mixte. La préparation via l'hydroxyde d'ammonium ne présente pas ces inconvénients et est applicable à une grande variété de contre-ions.

Les principales voies d'obtention des hydroxydes d'ammonium quaternaire sont :

- *Réaction du bromure correspondant avec Ag_2O ou avec d'autres sels d'argent*
- *Réaction du sulfate avec $Ba(OH)_2$*
- *Echange d'ions sur résine pré-conditionnée*

Les deux premières méthodes peuvent entraîner des contaminations de l'hydroxyde d'ammonium soit par le bromure d'argent soit par le sulfate de baryum. Leur utilisation est donc délicate et coûteuse lorsque des réactifs à base d'argent sont utilisés. La dernière solution qui consiste à échanger les anions sur un support solide, telle une résine échangeuse d'ions pré-conditionnée par des ions hydroxydes, constitue la voie la plus simple et celle qui pose le moins de problèmes de contamination.

Caron[21], durant son doctorat portant sur la synthèse de tensioactifs catalytiques équilibrés, a développé une technique de préparation consistant à utiliser le caractère plus hydrophobe des peroxomolybdates pour provoquer la précipitation du tensioactif. Le tétraperoxomolybdate, de formule $Mo(O_2)_4^{2-}$, est formé par réaction entre H_2O_2 et les ions MoO_4^{2-} et est connu pour être sensiblement plus hydrophobes que l'ion molybdate.[22] En présence d'un large excès de H_2O_2, le tetraperoxomolybdate d'ammonium précipite dans l'eau et peut ainsi être récupéré par filtration sous forme peroxydée. L'obtention du molybdate d'ammonium se fait simplement après décomposition à l'air libre des peroxomolybdates d'ammonium. Cette voie de synthèse s'est avérée efficace dans le cas de tensioactifs

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

monocaténaires de type alkyltriméthylammonium à chaîne C_{12}, C_{14}, C_{16} et C_{18}. En revanche, pour les ammonium quaternaires bicaténaires, la méthode est mise en échec en raison de la viscosité élevée des solutions aqueuses et de la formation de mousse abondantes lors de l'ajout de H_2O_2.

Borde,[11] dans sa thèse sur les microémulsions oxydantes à base de molybdate d'ammonium quaternaire amphiphile, a étudié la possibilité de préparer ces tensioactifs par une méthode d'extraction. Le principe de ce protocole de synthèse est d'échanger le contre-ion halogénure par un contre-ion molybdate au sein de la phase aqueuse puis d'extraire le tensioactif ainsi formé dans la phase organique. Les avantages de cette technique sont l'utilisation d'un réactif commercial peu onéreux, le molybdate de sodium, et des halogénures d'ammonium quaternaire souhaités à chaîne longue, commerciaux pour la plupart, ainsi qu'un temps de préparation plus court que la préparation par échange d'ions. Cependant, si dans le cas où l'échange molybdate/bromure est total la technique peut s'avérer pertinente, il n'en est pas de même dans le cas où la phase organique est constituée d'un mélange entre le molybdate d'ammonium quaternaire et de l'halogénure initial. La purification d'un tel mélange serait complexe et doit être évitée. Ce protocole apparemment très simple nécessite une étude préalable importante des conditions expérimentales (nature des phases aqueuse et organique, rapport molaire $[(C_n)_2N(C_1)_2]Br/Na_2MoO_4$) afin de réussir à effectuer l'échange d'ions dans des conditions optimales. Dans le cas des molybdates d'ammonium amphiphiles, un plan d'expériences a été réalisé en prenant en considération les différentes variables pouvant influencer le rendement et la pureté des produits afin de parvenir à établir le protocole optimal de préparation du molybdate de diméthyldioctylammonium. Or, dans notre cas qui est la préparation d'un nombre important de sels, la mise au point des conditions d'extraction demanderait un temps d'étude bien trop grand sans pour autant être d'un grand intérêt pour le sujet. De plus, pour les contre-ions peu liés à la partie ammonium, la technique ne pourrait aboutir à la production de composés purs.

Nous avons donc privilégié la voie de synthèse qui consiste à préparer l'hydroxyde d'ammonium quaternaire par échange d'ions sur résine puisque cette méthode permet d'obtenir des produits purs avec de bons rendements et ceci quel que soit le nombre et la longueur des chaînes alkyles portées par l'ammonium ou le contre-ion à associer.

Les sels de dialkyldiméthylammonium sont obtenus en trois étapes à partir des bromures d'ammonium.

Tout d'abord, les ions bromures sont échangés par les ions hydroxydes par élution sur une colonne contenant une résine échangeuse d'ion, Amberlite® IRA-400 (Cl) de Rohm and Haas Co, préalablement conditionnée par des ions hydroxydes. Le conditionnement de la résine se fait en éluant une solution aqueuse de soude concentrée sur la colonne. Cette dernière est ensuite rincée jusqu'à pH neutre de manière à éliminer l'excès d'ions OH^-.

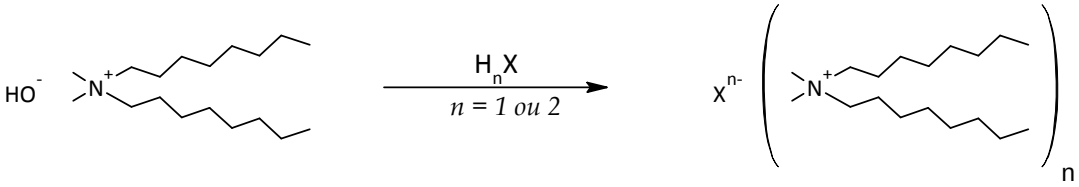
Dans un second temps, une solution aqueuse de bromure d'ammonium est passée sur la colonne au goutte à goutte très lent pour favoriser l'échange d'ions Br^-/OH^-. Les sels de didécyldiméthylammonium étant faiblement solubles dans l'eau, leur obtention nécessite de solubiliser le bromure d'ammonium dans une solution eau/éthanol dans les proportions 60/40 en volume. Il est donc essentiel de rincer la colonne avec ce même mélange eau/éthanol avant d'introduire la solution de bromure d'ammonium de manière à éviter la précipitation de l'ammonium dans la colonne. La solution d'hydroxyde d'ammonium est collectée dans un ballon sous barbotage d'argon afin d'éviter la carbonatation des ions hydroxydes par le CO_2 de l'air.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

La troisième étape consiste à faire réagir, dans les proportions stœchiométriques, l'acide correspondant au contre-ion voulu avec l'hydroxyde d'ammonium pour obtenir les sels de dialkyldiméthylammonium (Eq.1).



Eq. 2

Cependant, la nature de l'acide ou l'absence d'acide disponible pour certains contre-ions ont nécessité d'adapter la méthode de préparation pour certains composés.

Tableau 2. *Sels de diméthyldioctylammonium et didécyldiméthylammonium synthétisés. Ext. = extraction, Ech. = échange d'ion*

Contre-ion	Préparation	Origine du contre-ion	Aspect	Rendement (%)
sels de diméthyldioctylammonium $[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$				
Br^-		[a]	solide cireux incolore	98
$W_2O_{11}^{2-}$	Ext.	$K_2W_2O_{11}$	poudre blanche	95
WO_4^{2-}	Ech.	H_2WO_4	poudre blanche	93
SO_4^{2-}	Ech.	H_2SO_4	poudre blanche	94
MoO_4^{2-}	Ech.	MoO_3	poudre blanche	93
HSO_4^-	Ech.	H_2SO_4	poudre blanche	93
$H_2PO_4^-$	Ech.	H_3PO_4	poudre blanche	96
F^-	Ech.	HF	poudre blanche	96
Salicylate	Ech.	$C_7H_6O_3$	liquide visqueux jaune pâle	98
Acétate	Ech.	CH_3CO_2H	liquide visqueux jaune pâle	92
Cl^-	Ech.	HCl	solide cireux incolore	95
HCO_3^-	Ech.	$CO_2(g)$	poudre blanche	95
$CH_3SO_3^-$	Ech.	CH_3SO_3H	gel jaune pâle	96
SCN^-	Ext.	NaSCN	liquide visqueux jaune pâle	95
I^-	Ext.	NaI	gel jaune pâle	99
NO_3^-	Ech.	HNO_3	gel jaune pâle	98
ReO_4^-	Ech.	$HReO_4$	solide cireux incolore	93
ClO_4^-	Ext.	$NaClO_4$	liquide visqueux jaune pâle	97
sels de didécyldiméthylammonium $[(C_{10})_2N(C_1)_2]_mX$				
Br^-		[b]	poudre blanche	95
WO_4^{2-}	Ech.	H_2WO_4	poudre blanche	98
MoO_4^{2-}	Ech.	MoO_3	poudre blanche	93
Cl^-	Ech.	HCl	poudre blanche	96

[a] *synthèse à partir de diméthyloctylamine et de 1-bromooctane*

[b] *synthèse à partir de décyldiméthylamine et de 1-bromodécane*

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Ainsi, l'hydrogénocarbonate de diméthyldioctylammonium, **$[(C_8)_2N(C_1)_2]HCO_3$**, a été obtenu en neutralisant la solution d'hydroxyde d'ammonium avec un bullage de CO_2. Les iodure, chlorate et thiocyanate de diméthyldioctylammonium qui forment des liquides ioniques très faiblement solubles dans l'eau ont été obtenus par extraction de la partie huileuse formée lors de l'ajout d'iodure, chlorate ou thiocyanate de sodium à une solution aqueuse de bromure de diméthyldioctylammonium. Le tétraperoxoditungstate de diméthyldioctylammonium, **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2W_2O_{11}$**, composé solide également très faiblement soluble dans l'eau a, quant à lui, été obtenu par extraction au dichlorométhane d'une solution aqueuse de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]Cl$** et de tétraperoxoditungstate de potassium, $K_2W_2O_{11}$, eux-mêmes préalablement préparés selon les méthodes décrites en partie expérimentale.

Après préparation, les sels de dialkyldiméthylammonium sont obtenus à l'état solide après évaporation du solvant organique éventuellement utilisé, puis lyophilisation. L'ensemble des sels de dialkyldiméthylammonium synthétisés est répertorié dans le tableau ci-après avec le type de préparation utilisée et l'origine du contre-ion, leur aspect et leur rendement. L'analyse élémentaire des composés préparés indique qu'ils présentent tous une pureté supérieure à 99,0 %. Leur caractérisation par RMN et leur température de fusion sont détaillées en partie expérimentale et dans le tableau 3 respectivement.

1.2- Effet d'ion sur les propriétés physicochimiques des dialkyldiméthylammonium – Série de Hofmeister étendue aux ions catalytiques

1.2.1- Effet d'ion sur la solubilité des $[(C_n)_2N(C_1)_2]_mX$ en solution aqueuse

Les différences d'aspect et de point de fusion des composés synthétisés mettent en évidence l'influence du contre-ion sur leurs caractéristiques physiques. Cette influence est plus prononcée encore sur le comportement en phase aqueuse des sels de dialkyldiméthylammonium. Les propriétés fondamentales, que sont la solubilité dans l'eau à 25°C et la température de Krafft, sont fortement affectées par le changement de l'ion associé à l'ammonium. Elles nous permettent d'ailleurs d'effectuer un premier classement global des sels de diméthyldioctylammonium.

A basses températures, les tensioactifs ioniques présentent une solubilité dans l'eau qui peut être particulièrement basse pour ensuite augmenter fortement sur un faible intervalle de température, appelé point de Krafft.[13] C'est un point triple où coexistent le tensioactif à l'état de solide hydraté, sous forme de micelles et à l'état de monomères. Sur le plan pratique, la température de Krafft est la température à partir de laquelle un amphiphile ionique sous forme de solide se dissout dans l'eau en formant des micelles. Elle dépend de la concentration de la solution ainsi formée (Figure 3).

Dans notre étude, la concentration utilisée pour mesurer la température de Krafft a été fixée à 1% massique de tensioactif dans la solution pour tous les composés à étudier (tableau 3).

Si l'on compare les propriétés des $[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$ à celles des $[(C_{10})_2N(C_1)_2]_mX$, on note que, pour un même contre-ion, l'augmentation de la longueur des chaînes alkyles entraîne une augmentation de la température de Krafft et une baisse de la solubilité dans l'eau, phénomènes tous deux dus à l'augmentation du caractère hydrophobe du tensioactif.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

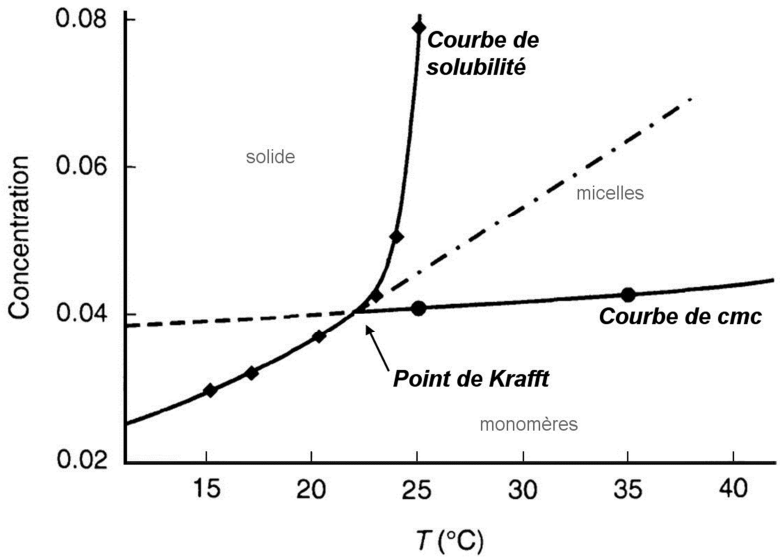


Figure 3. *Point de Krafft : intersection entre les courbes de solubilité et de cmc en fonction de la température. (Redessiné d'après la référence 13)*

L'effet du contre-ion sur la température de Krafft est également très marqué, reflétant l'importance de la tête hydrophile dans le phénomène de dissolution. Cependant, la littérature est relativement avare d'études concernant l'effet de contre-ion sur la température de Krafft en comparaison à celle disponible pour l'effet sur la micellisation. Diverses raisons sont à l'origine de ce manque d'étude. D'une part, les tensioactifs qui trouvent des applications intéressantes doivent généralement présenter une solubilité dans l'eau assez importante afin de profiter de leurs propriétés d'agrégation, de ce fait les contre-ions connus empiriquement pour défavoriser la dissolution des amphiphiles ioniques sont le plus souvent écartés. D'autre part, l'effet de contre-ion est en général assez peu étudié, l'effet d'ajout de sel lui étant généralement préféré pour des raisons de simplicité.[23]

Dans le cas des $[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$, nous pouvons noter que les sels à base de chlorate, rhénate, salicylate, iodure, thiocyanate et nitrate sont très peu solubles dans l'eau, tandis que tous les autres contre-ions conduisent à des sels dont la solubilité dans l'eau est supérieure à 500 mM (tableau **3**). La même répartition se retrouve lors de la mesure de la température de Krafft, avec d'une part, les composés dont la température de Krafft est inférieure à 0 °C [WO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, acétate, SO_4^{2-}, HSO_4^-, $H_2PO_4^-$, F^-, Cl^-, HCO_3^-, $CH_3SO_3^-$] donc très hydrophiles, et d'autre part, les contre-ions très liants dont la température de Krafft est supérieure à 90 °C [$W_2O_{11}^{2-}$, ReO_4^-, ClO_4^-, I^-, SCN^-, salicylate] et conduisant à des composés très hydrophobes, et enfin un comportement intermédiaire observé pour les ions bromure et nitrate avec des températures de Krafft respectivement égales à 11 °C et 23 °C.

Ainsi, à partir de ces propriétés qui dépendent essentiellement de la force de la liaison ionique entre l'ammonium quaternaire et le contre-ion, les anions peuvent être classés en 2 groupes dans un premier temps :

- Les **anions très liants** : $W_2O_{11}^{2-}$, ReO_4^-, ClO_4^-, I^-, SCN^-, salicylate, NO_3^- ;
- Les **anions peu liants** : WO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, SO_4^{2-}, HSO_4^-, $H_2PO_4^-$, F^-, acétate, Cl^-, HCO_3^-, $CH_3SO_3^-$, Br^-.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Tableau 3. *Solubilité dans l'eau, température de fusion et température de Krafft des sels de dialkyldiméthylammonium* $[(C_n)_2N(C_1)_2]_mX$ *avec n = 8 ou 10.*

n	Contre-ion	Solubilité dans H_2O à 25 °C (mM)	T_{fusion} (°C)	T_{KRAFFT} (°C)
8	WO_4^{2-}	> 500	81	< 0
	SO_4^{2-}	> 500	105	< 0
	MoO_4^{2-}	> 500	189	< 0
	HSO_4^-	> 500	88	< 0
	$H_2PO_4^-$	> 500	74	< 0
	F^-	> 500	84	< 0
	acétate	> 500	< 25	< 0
	Cl^-	> 500	75	< 0
	HCO_3^-	> 500	120	< 0
	$CH_3SO_3^-$	> 500	< 25	< 0
	Br^-	> 500	65	11
	NO_3^-	30,0	< 25	23
	salicylate	2,0	< 25	> 90
	SCN^-	3,7	< 25	> 90
	I^-	3,4	< 25	> 90
	ReO_4^-	1,5	< 40	> 90
	ClO_4^-	1,3	< 25	> 90
	$W_2O_{11}^{2-}$	< 1,0	-	> 90
10	MoO_4^{2-}	0,34	-	60
	Br^-	6,9	-	> 90

Il n'est cependant pas possible de différencier finement les contre-ions entre eux dans un même groupe, excepté pour les ions de comportement intermédiaire que tels que Br^- et NO_3^-.

1.2.2- Effet d'ion détectable par spectroscopie RMN

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C ont été enregistrés pour les $\mathbf{[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX}$ dans $CDCl_3$ à 300 K et à une concentration de 0, 1 M (sauf pour $W_2O_{11}^{2-}$ enregistré à 0,01M).

La comparaison des spectres pour les différents sels met en évidence une influence importante du contre-ion sur les déplacements chimiques des groupements NCH_2 et NCH_3 (figure 4).

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

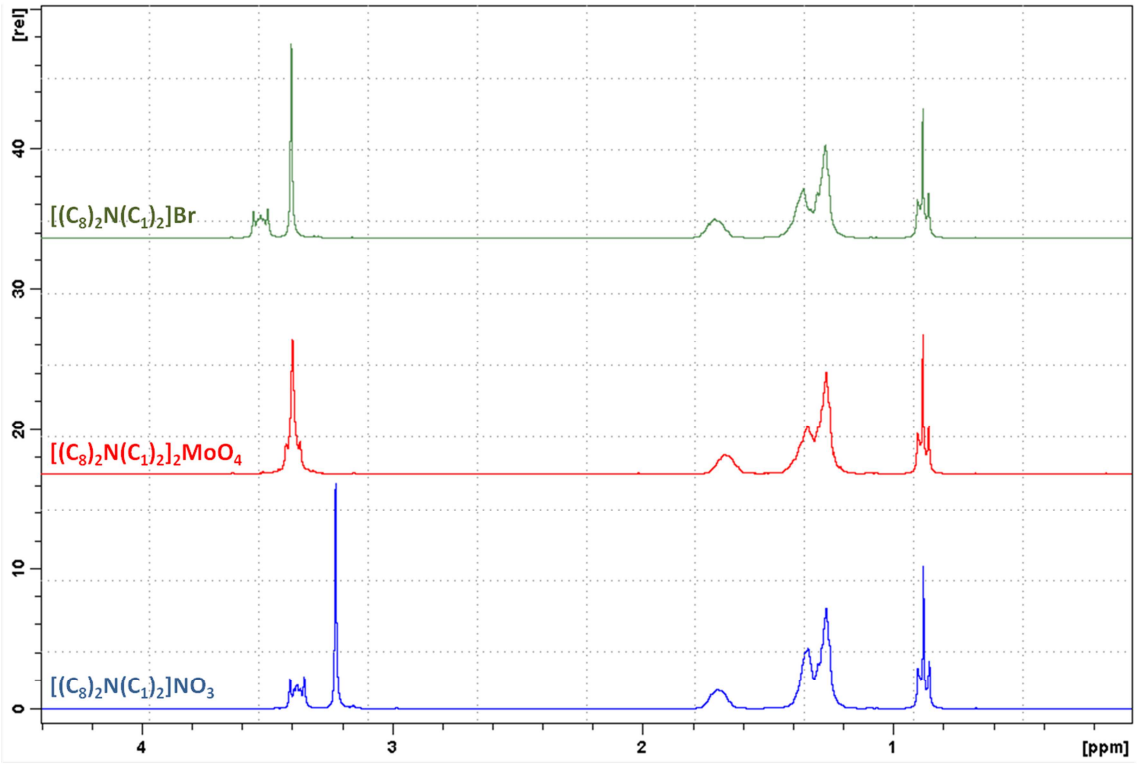


Figure 4. *Spectres RMN ^1H de $[(C_8)_2N(C_1)_2]Br$, $[(C_8)_2N(C_1)_2]NO_3$ et $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ à 25 °C dans $CDCl_3$ (déplacements chimiques et attribution des pics détaillés en partie expérimentale).*

Le déplacement chimique, qui est dépendant de la proximité et de l'interaction entre l'anion et la partie cationique du tensioactif, est le résultat d'interactions électrostatiques principalement entre les protons NCH_2 et l'anion.[24] Cependant, cet effet entre en concurrence avec d'autres phénomènes simultanés (viscosité du milieu, effet blindage/déblindage dû à la nature du contre-ion, effet de solvant...) ayant un effet en RMN. De ce fait, la comparaison directe des déplacements chimiques ne fait ressortir aucune tendance particulière quant à la force de la liaison ionique. Mais la comparaison du déplacement chimique relatif de NCH_2 par rapport au NCH_3 en RMN ^1H permet de s'affranchir artificiellement des effets concurrents de l'effet de la force de la liaison ionique (figure 5).

Le déplacement chimique relatif de NCH_2 ainsi obtenu permet donc de classer les anions entre eux selon l'ordre suivant : **$W_2O_{11}^{2-}$ > WO_4^{2-} > SO_4^{2-} > MoO_4^{2-} > HSO_4^- > F^- > Salicylate ≈ Acétate > Cl^- > HCO_3^- > $CH_3SO_3^-$ > Br^- > SCN^- > I^- > NO_3^- > ReO_4^- > ClO_4^-**.

On remarque que, généralement, les anions fortement liés à l'ammonium (SCN^-, I^-, NO_3^-, ReO_4^-, ClO_4^-), correspondant aux sels peu solubles dans l'eau, induisent une nette différentiation entre les signaux des protons NCH_3 et NCH_2, contrairement aux anions faiblement liés à l'ammonium qui conduisent à un recouvrement des signaux RMN dû à une distribution de charge équivalente sur les 2 groupements NCH_2 et NCH_3. Par conséquent, le déplacement chimique relatif des NCH_2 permet d'exprimer la force de la liaison ionique entre l'ammonium et son contre-ion dans un environnement non-aqueux.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

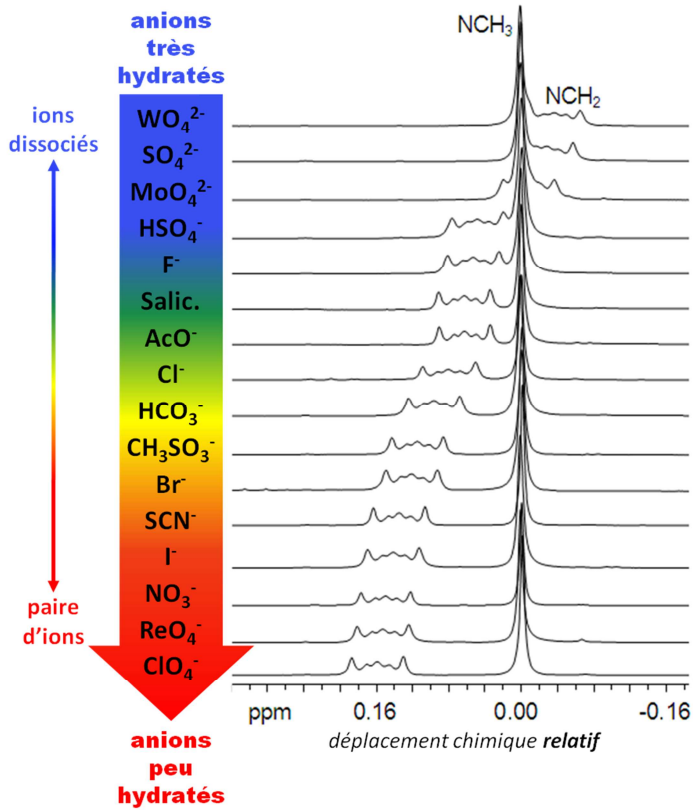


Figure 5. *Evolution des déplacements chimiques relatifs (RMN ^1H) des NCH_2 et NCH_3 représentée en fonction de la nature du contre-ion (100 mM, 25,0 °C; $CDCl_3$).*

Afin d'évaluer l'incertitude sur les déplacements chimiques en RMN ^1H et de s'assurer ainsi de la véracité de l'effet observé, l'enregistrement d'un même spectre a été doublé (sans retirer le tube de l'appareil entre les 2 enregistrements et en gardant les mêmes réglages). Un très léger décalage est observé lors de la superposition des spectres et le relevé des déplacements chimiques et l'incertitude sur les déplacements chimiques est de l'ordre de 0,001 ppm. L'effet de la dilution a également été évalué à partir d'un même tube avec une dilution par 3. La comparaison avec le spectre de la solution non diluée indique une légère variation des déplacements chimiques (0,01 ppm pour les NCH_2 et NCH_3, < 0,01ppm pour les autres protons). Cependant l'écart entre les déplacements chimiques NCH_2 et NCH_3 reste constant entre les 2 concentrations. La variation d'écart entre les signaux NCH_2 et NCH_3 en fonction de la nature du contre-ion est donc bien réelle et non pas due à une imprécision sur la mesure.

La comparaison des spectres RMN ^{13}C nous amène au même type d'observations qu'en RMN ^1H pour les signaux des groupements NCH_2 et NCH_3 (figure 6). On observe ainsi une bonne corrélation entre les positions relatives des signaux NCH_2 observées en RMN ^1H et en RMN ^{13}C (voir figure 7). On remarque que les ions divalents (entourés en bleu) se distinguent nettement des monovalents. D'autre part, on remarque aussi que les ions fortement liés (entourés en rouge) se distinguent également clairement des autres ions.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

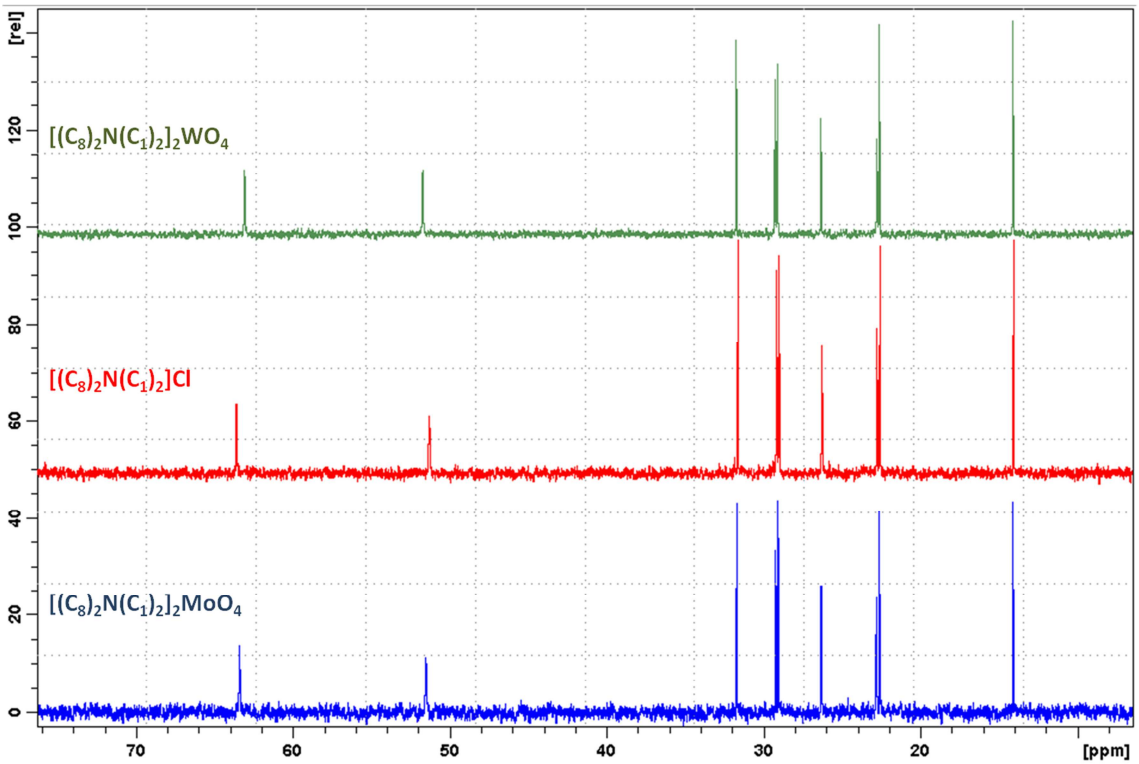


Figure 6. *Spectres RMN ^{13}C de $[(C_8)_2N(C_1)_2]Cl$, $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ et $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ à 25 °C dans $CDCl_3$ (déplacements chimiques et attribution des pics détaillés en partie expérimentale).*

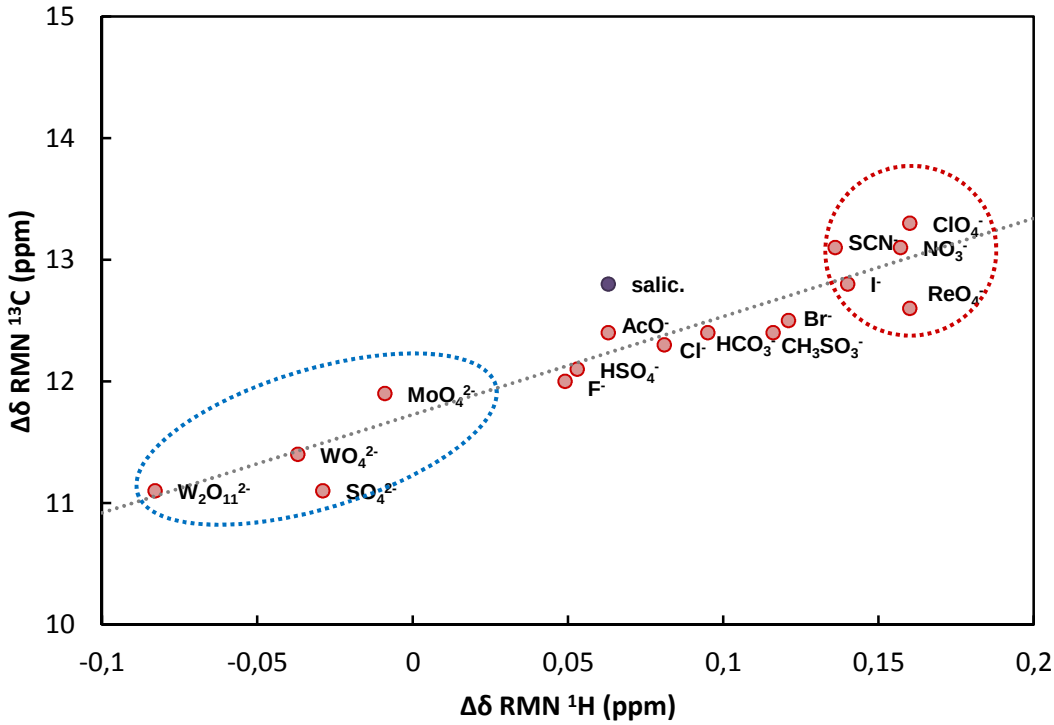


Figure 7. *Evolution du déplacement chimique relatif ($\Delta\delta = \delta_{NCH2}-\delta_{NCH3}$) en RMN ^{13}C en fonction de celui en RMN ^{1}H pour les différents contre-ions (100 mM, 25 °C, $CDCl_3$).*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Si les groupes établis d'après les propriétés de solubilisation en solution aqueuse sont respectés pour la plupart des ions, on note cependant que l'ion salicylate qui est fortement lié à l'ammonium et donc normalement situé au même niveau que SCN^- et ClO_4^- est anormalement situé au niveau d'ions correspondant aux sels très solubles dans l'eau. Cette particularité peut s'expliquer par la nature organique de l'ion : la partie aromatique de l'ion, riche en électrons π, tend à se rapprocher de l'ammonium, ce qui modifie l'environnement de l'ammonium et donc les déplacements chimiques observés en RMN ^1H. La position de l'ion $W_2O_{11}^{2-}$ est également en désaccord avec la solubilité dans l'eau puisqu'il est à l'opposé du groupe rassemblant les ions fortement liés et dont les sels sont très peu solubles dans l'eau. Cependant, sa position est en cohérence avec le groupe des ions divalents. De plus, on remarque en RMN ^1H que le signal du NCH_2 est nettement différencié de celui du NCH_3, ce qui est également observé pour les autres anions très liants, à la différence que la position relative du signal du NCH_2 par rapport au NCH_3 est inversée par rapport aux ions monovalents très liants. Il est donc vraisemblable que l'effet d'ion observé en RMN doit être interprété différemment selon la charge portée par l'anion.

1.2.3- Discussion de l'effet d'ion : Extension de la série des anions de Hofmeister

Les observations concernant l'effet d'ion sur la solubilité et la température de Krafft des sels de diméthyldioctylammonium peuvent être directement interprétées à partir du concept de "correspondance entre affinités pour l'eau" décrit en 2004 par Collins.[25] Dans cette théorie, des ions de charges opposées en solution forment spontanément une paire d'ions de sphère interne si leurs affinités pour l'eau sont équivalentes. Collins précise que l'hydratation de l'ion est fortement dépendante de la densité de charge à la surface de l'ion. Les petits ions de densité de charge élevée sont fortement hydratés, ils sont appelés ions « durs » et correspondent aux ions cosmotropes. Tandis que les ions de gros volume et donc de densité de charge faible sont faiblement hydratés, ils sont appelés ions « mous » et correspondent aux ions chaotropes. Ainsi, d'après cette théorie, les anions durs sont fortement liés aux cations durs, et les anions mous aux cations mous. Les ammonium quaternaires sont des cations de type mou,[26] ils forment donc des paires d'ions très fortes avec les ions mous, comme SCN^- ou I^-, dont l'hydrophilie et la solubilité dans l'eau sont très faibles. Et à l'inverse, plus l'anion associé est dur, moins la liaison ionique est forte, donc plus le composé résultant est hydrophile.

Cette théorie rejoint l'effet d'ion classiquement connu sous le nom d'**effet de Hofmeister**. Dès la fin du XIX^{ème} siècle, Franz Hofmeister mit en évidence que la stabilisation des protéines en solution aqueuse était affectée différemment par les sels constitués d'un même cation associé à différents anions. De cette observation, il arrangea les anions en une séquence qui devint universelle.[23]

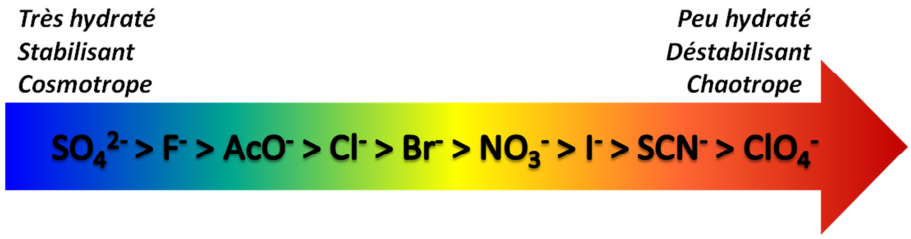


Figure 8. *Série de Hofmeister des anions les plus communs, classés d'après leur capacité à stabiliser les protéines en solution aqueuse.*[27]

Les séries de Hofmeister font désormais référence à l'effet relatif des anions ou cations sur une large gamme de phénomènes : stabilité colloïdale, activité électrolytique, potentiels zeta, etc.[23] Dans le cas des anions, l'ion chlorure est généralement considéré comme la frontière entre les ions faiblement hydratés

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

et dits chaotropes, e. g. I^-, SCN^-, ClO_4^-, et les ions fortement hydratés et dits cosmotropes, e. g. F^-, AcO^-. La revue de Collins et Washabaugh[28] qui regroupe environ 1000 références, constitue un important vivier d'informations sur l'effet de Hofmeister et les concepts d'ions chaotropes et cosmotropes y sont largement débattus. Malgré les nombreuses études sur le sujet, le mécanisme précis des effets d'ion n'a, à l'heure actuelle, pas encore été élucidé. Cependant, il semble établi que l'effet d'ion observé par Hofmeister sur les protéines soit dû aux interactions spécifiques entre les ions et les protéines d'une part, et les ions et les molécules d'eau solvatant directement les protéines d'autres part.[29] Les ions cosmotropes, dits « salting-out » pour leur capacité à précipiter les protéines, sont hydrophiles et restent dans le milieu aqueux par le biais de liaisons avec les molécules d'eau voisines, au détriment de l'hydratation des protéines. En résumé, les ions cosmotropes sont petits, faiblement polarisables et ont un degré d'hydratation élevé. Les ions chaotropes sont gros, très polarisables et de faibles degré d'hydratation.

Cette interprétation a été étendue aux effets d'anions sur les tensioactifs cationiques. Selon le mode d'interactions entre les anions et les tensioactifs cationiques, les anions ont été classés en 3 groupes (voir figure 9).[27]

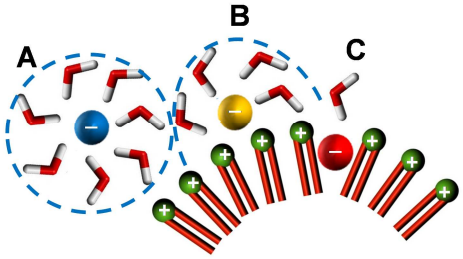


Figure 9. *Représentation schématique de l'hydratation des anions et de leur interaction avec les micelles d'ammonium quaternaires amphiphiles : A = anion très hydraté, B = anion faiblement hydraté et C = anion organique.*[27]

Le groupe A rassemble les **anions très hydratés, e. g. SO_4^{2-}, F^-,** qui restent solvatés et ne sont que **faiblement liés au groupement cationique du tensioactif**. Par conséquent, l'association de ce type d'anions avec un cation amphiphile donne une molécule potentiellement très hydrophile. Les ions du groupe B sont de gros **ions très polarisables et faiblement hydratés, e. g. SCN^-, I^-.** Leur association avec un **amphiphile cationique est d'autant plus forte** qu'ils sont peu hydratés, pouvant aller jusqu'à la précipitation du tensioactif résultant.[30] Et enfin, le troisième groupe réunit des **contre-ions organiques hydrophobes, e. g. l'ion salicylate,** qui ont la particularité de **pénétrer partiellement la couche externe de la micelle** par interaction avec la partie hydrophobe du tensioactif.[31]

De manière générale, dans la littérature, l'affinité des anions pour les tensioactifs cationiques suit la série de Hofmeister : $NO_3^- > Br^- > Cl^- > AcO^- > F^- > OH^-$.[32] De plus, l'affinité des ions I^-, SCN^- et ClO_4^- pour les ammonium quaternaires est si forte qu'ils peuvent être considérés comme liés à la tête hydrophile du tensioactif cationique, tandis que les ions Cl^- et Br^- ne présentent pas de comportement particulier.[33]

Notre étude s'est portée d'une part sur des **anions catalytiques** de réaction d'oxydation (**MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, ReO_4^- et $W_2O_{11}^{2-}$**) que nous souhaitons intégrer à la série de Hofmeister, et d'autre part sur des anions plus classiques sur lesquels nous nous appuierons pour étendre la série aux anions catalytiques.

En complément des observations expérimentales présentées précédemment, certaines des propriétés ioniques fondamentales des ions étudiés ont été déterminées par modélisation moléculaire : leur volume, leur polarisabilité (α), et leur énergie libre d'hydratation (ΔG_{hydr}). La polarisabilité est une quantité qui mesure la réponse d'une particule à une perturbation du champ magnétique dans lequel elle se trouve. L'énergie libre d'hydratation traduit indirectement les interactions entre les ions et les molécules d'eau. Ces

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

valeurs sont résumées dans le tableau 4. Ces paramètres ont été déterminés par un calcul PM6/SCF-MO avec MOPAC2009™.

Tableau 4. *Volume (V), polarisabilité (a) et énergie libre d'hydratation (ΔG_{hydr}) calculés pour les différents anions.* [a]

Anion	ΔG_{hydr} (kcal.mol^{-1})	V[b] (Å^3)	α (Å^3)
SO_4^{2-}	-242,7 (-258,2)[c]	76,4	4,99 (6,33)
MoO_4^{2-}	-228,2	93,6	n.s.[d]
WO_4^{2-}	-224,2	95,0	n.s.[d]
F^-	-115,4 (-111,1)[c]	21,3	0,57 (1,30)
$CH_3SO_3^-$	-80,4	90,2	n.s.[d]
Cl^-	-80,2 (-81,3)[c]	36,0	1,61 (3,76)
Acétate	-79,6 (-87,2)[c]	71,2	4,95
Br^-	-76,2 (-75,3)[c]	42,2	2,52 (5,07)
HCO_3^-	-75,0	60,8	3,69
HSO_4^-	-72,3	79,7	n.s.[d]
I^-	-71,0 (-65,7)[c]	52,3	4,2 (7,41)
ClO_4^-	-70,2	74,1	4,94 (5,45)
NO_3	-69,2 (-71,7)[c]	56,2	3,3
SCN^-	-63,9 (-66,9)[c]	58,1	4,95
ReO_4^-	-63,7	91,9	n.s.[d]
salicylate	-7,8	149,8	14,73

[a] d'après un calcul PM6/RHF avec MOPAC2009™. [b] volume COSMO [c] énergie libre d'hydratation d'après ref 34 et 35. [d] Non supporté par MOPAC2009™.

Ces calculs ont d'abord été réalisés pour le cation diméthyldioctylammonium : ΔG_{hydr} = 49,8 kcal.mol^{-1}, volume = 428,45 Å^3. Ainsi, on retrouve pour le cation étudié les propriétés caractéristiques d'un ion chaotrope, i.e. gros volume et peu hydraté.[27] Nous pouvons, d'après ces résultats, séparer les anions en 4 familles : très hydratés [SO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-} et F^-], hydratés [$CH_3SO_3^-$, Cl^- et AcO^-], peu hydratés [Br^-, HCO_3^- et HSO_4^-] et très peu hydratés [I^-, ClO_4^-, NO_3^-, SCN^-,ReO_4^- et salicylate].

Ainsi, d'après cette classification, et en considérant la théorie de Collins sur la correspondance entre affinités pour l'eau,[25, 36] il est possible de déduire que l'association du cation de type ammonium quaternaire avec les ions très hydratés, comme SO_4^{2-}, qui ont une forte affinité pour l'eau, donne un sel très soluble dans l'eau. A l'inverse, l'ion salicylate, dont l'affinité pour l'eau est très faible, donne en association avec l'ammonium quaternaire une paire d'ion très liée et peu soluble dans l'eau. Toutes ces remarques sont en accord avec les observations faites lors de la caractérisation de la solubilisation des sels de diméthyldioctylammonium et de didécyldiméthylammonium dans l'eau (solubilité et température de Krafft).

La répartition des anions en 4 familles est également en accord avec les observations faites sur la caractérisation RMN des composés. Le déplacement chimique relatif du groupement NCH_2 exprime ici la force de la paire d'ions dans un environnement organique et l'ordre général des anions ainsi déterminé est globalement respecté, excepté pour l'ion salicylate. En effet, cet ion très hydrophobe (ΔG_{hydr} = 7,8 kcal.mol^{-1}) a la particularité d'interagir avec les chaînes hydrophobes du tensioactif, ce qui induit un effet supplémentaire sur le déplacement chimique des protons NCH_2 et NCH_3 en plus de l'effet produit par la

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

proximité du contre-ion. La position de l'ion salicylate dans la série obtenue d'après les résultats de RMN est donc faussée puisqu'elle ne tient pas uniquement compte de la force de la liaison entre l'anion et l'ammonium.

D'autre part, on remarque également que les calculs d'énergie libre d'hydratation et les observations faites en RMN concernant l'ion HSO_4^- sont en léger décalage. Cette différence est sans doute due à la fonction acide de cet ion. En effet, si les calculs théoriques permettent de considérer l'ion HSO_4^- seul, en pratique cet ion se dissocie partiellement en SO_4^{2-} et H^+ dans l'eau (pKa = 1,9). Son comportement réel est donc compris entre le comportement de HSO_4^- « théorique » et le comportement de SO_4^{2-}. Pour cet ion, les observations faites d'après les mesures RMN semblent donc plus pertinentes que les calculs théoriques.

Toutes ces observations nous permettent donc de proposer un **classement des ions** étudiés selon un ordre en accord avec la série des anions de Hofmeister (voir figure 10), en intégrant les ions catalytiques [MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, ReO_4^-].

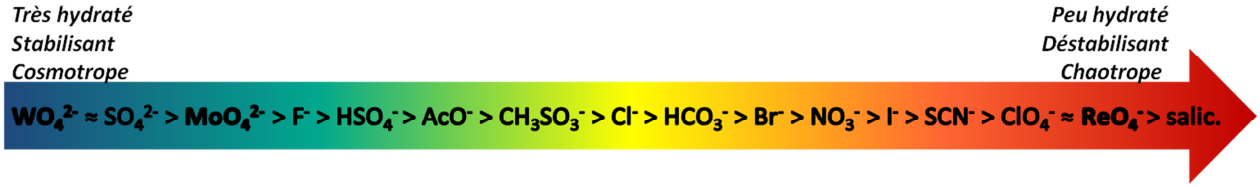


Figure 10. *Série de Hofmeister étendue aux anions catalytiques.*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

2. Propriétés amphiphiles des sels de diméthyl-*n*-dioctylammonium, $[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$

2.1- Comportement en solution aqueuse des ammonium quaternaires amphiphiles

2.1.1 - Etat de l'art

Les tensioactifs en solution aqueuse ont la capacité de s'auto-associer sous forme d'agrégats dont la taille et la forme dépendent essentiellement de la structure du tensioactif et de sa concentration dans l'eau (tableau 5).

Tableau 5. *Représentation des différents agrégats possibles en fonction du paramètre d'empilement.*

P	Structure du tensioactif	Agrégat	
$\frac{v}{a.l} < 1/3$			Micelle sphérique
$1/3 < \frac{v}{a.l} < 1/2$			Micelle cylindrique
$1/2 < \frac{v}{a.l} < 1$			Vésicule
$\frac{v}{a.l} = 1$			Phase lamellaire

A partir d'un modèle simple basé sur des considérations géométriques, le concept de paramètre d'empilement P, il est possible de relier la structure chimique du tensioactif au type d'agrégat favorisé en solution aqueuse (eq. 2).

$$P = \frac{v}{a.l} \qquad \textbf{Eq. 3}$$

avec v et l le volume et la longueur de la partie hydrophobe du tensioactif, et a la surface effective de la tête polaire. Selon la valeur de P, différentes structures d'agrégats sont favorisées (tableau 5).

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Le volume et la longueur de la chaîne hydrophobe sont généralement calculés d'après les équations établies par Tanford[37] :

$$l(\text{Å}) = 1{,}5 + 1{,}265 \times (nb\ C) \qquad \textbf{Eq. 4}$$

$$v(\text{Å}^3) = [27{,}4 + 26{,}9 \times (nb\ C)] \times nb\ chaînes\ alkyles \qquad \textbf{Eq. 5}$$

La détermination de la surface effective de la tête polaire, *a*, est le plus souvent obtenue expérimentalement. Les expériences de diffusion de neutrons aux petits angles permettent d'accéder à *a* avec une bonne précision. Cette technique étant difficile d'accès, *a* est plus communément estimé à partir des mesures de tensiométrie.[38-39]

Les phénomènes à l'origine de la formation de ces agrégats, ainsi que l'ensemble des propriétés physico-chimiques, résultent d'un équilibre entre les forces répulsives et attractives entre les molécules de tensioactif. Les principales forces responsables du phénomène d'agrégation sont les interactions hydrophobes et l'important gain d'énergie libre qui résulte de l'isolement des chaînes carbonées par rapport aux molécules d'eau.[13] Pour les tensioactifs ioniques, les forces répulsives sont imposées par les répulsions électrostatiques entre les têtes polaires des molécules. La taille et la forme particulières des agrégats sont le résultat d'un équilibre entre les différentes contributions : (i) le rassemblement des chaînes carbonées dans le cœur apolaire de l'agrégat, (ii) les répulsions électrostatiques et/ou stériques entre les têtes polaires hydratées, (iii) les contraintes d'empilement des chaînes au cœur de l'agrégat, (iv) l'entropie de mélange. La formation d'agrégats plutôt qu'une séparation de phase macroscopique est privilégiée en raison des interactions des têtes polaires avec le milieu aqueux et aux forces de répulsion entre elles. De ce fait, comme pour les propriétés physiques, la nature du contre-ion d'un tensioactif ionique influence les propriétés physico-chimiques et l'auto-association de ce type d'amphiphile.[40-42] Parmi les propriétés les plus étudiées, la concentration micellaire critique (cmc), le nombre d'agrégation (*N*) ou encore le degré d'ionisation (*a*) sont particulièrement affectés par l'affinité entre le contre-ion et la tête polaire du tensioactif.

Dans la littérature, les tensioactifs de type ammonium quaternaire les plus étudiés sont sans doute les **hexadécyltriméthylammonium ($[C_{16}N^+(C_1)_3]$)** pour lesquels les différentes propriétés physico-chimiques sont les mieux renseignées. Cependant, une grande partie des études concernant les effets d'ion sur les propriétés physico-chimiques des tensioactifs ioniques se porte sur l'étude des effets de sels[43-46] plutôt que sur les effets d'ion sur les tensioactifs purs.

Tableau 6. *Nombre de références concernant les bromure et chlorure de tétrabutyl ammonium, dioctadécylammonium et hexadécyltriméthylammonium (base de données : Scifinder).*

	Br	**Cl**
$[(C_4)_4N]X$	8592	3499
$[(C_{18})_2N(C_1)_2]X$	1499	2696
$[C_{16}N(C_1)_3]X$	**26968**	**6017**

Une des études les plus complètes concernant l'effet de contre-ion, et non pas l'effet de sel, est celle de Sepulveda *et al.*[47-48] qui ont étudié les sels d'hexadécyldiméthylammonium. Le tableau 7 recense les valeurs de la littérature pour les cmc et les degrés de liaison d'ionisation de l'agrégat, α, pour les sels de $[C_{16}N^+(C_1)_3]$. On constate que, pour une même valence, plus le contre-ion est hydrophobe, plus les valeurs de cmc et de β sont faibles. Shinoda, en 1963, s'est basé sur des considérations thermodynamiques pour étudier la nature du contre-ion sur le processus d'agrégation et en a déduit qu'ils n'ont qu'un effet secondaire sur la cmc d'un tensioactif.[49]

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Tableau 7. *Cmc et degré de liaison du contre-ion des sels d'hexadécyltriméthylammonium en fonction du contre-ion à 25 °C.*

Contre-ion	cmc (mmol.L^{-1})	α
NO_3^-	0,81[a]	0,3[a]-0,31[c]
Br^-	0,82[a]	0,24[a]-0,33[c]
Cl^-	1,32[a]	0,37[a]-0,35[c]
F^-	1,95[a]	0,48[c]
OH^-	2,3[b]	0,50[a]
C_6H_5-SO_3^-	0,28[a]	0,19[a]
p-Me- C_6H_4-SO_3^-	0,26[a]	0,13[a]
p-Et- C_6H_4-SO_3^-	0,18[a]	0,12[a]
p-Pr- C_6H_4-SO_3^-	0,095[a]	0,09[a]
SO_4^{2-}	0,6[b]	0,26[b]-0,29[c]
CO_3^{2-}	0,8[b]	0,29[b]

[a] ref 48; [b] ref 47 ; [c] ref 50.

Or, à partir de ses résultats, Sepulveda et ses collaborateurs[48] ont montré qu'il existe une corrélation linéaire (voir figure 11 et Eq. 6)entre la cmc et le degré de dissociation du contre-ion de la micelle. Il met donc en évidence un effet de premier ordre du contre-ion sur la micellisation.

$$\ln cmc = -9{,}43 + 7{,}21\alpha \qquad \textbf{Eq. 6}$$

Cette relation se traduit par le fait que plus le contre-ion est hydrophobe, plus le degré de dissociation est faible et plus la pénétration à la surface de la micelle est importante. De ce fait, le degré d'ionisation des micelles est plus faible, ce qui diminue les répulsions électrostatiques intermicellaires facilitant ainsi la formation et la croissance des micelles. On remarque aussi que pour un degré de dissociation qui serait égal à zéro, la valeur de cmc prédite par cette équation serait de 8 x 10^{-5} mol.L^{-1}, ce qui est dans l'ordre de grandeur des valeurs communément observées pour les tensioactifs non ioniques équivalents.[13]

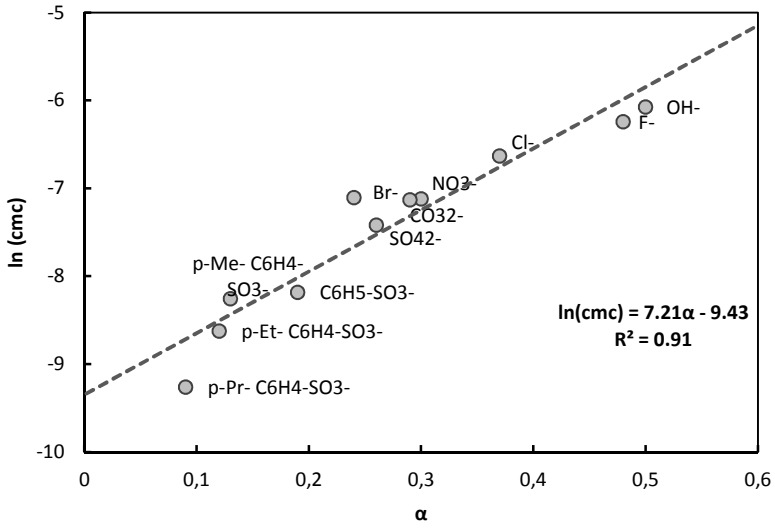


Figure 11. *Evolution de ln(cmc) en fonction du degré d'ionisation des micelles, a, pour les différents sels d'hexadécyltriméthylammonium.*

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Le rôle de la valence de l'ion sur le processus d'agrégation a déjà été étudié d'un point de vue thermodynamique.[50-51] A partir de mesures de microcalorimétrie, Jiang *et al.* ont déterminé que l'entropie était la principale contribution à l'énergie libre de micellisation pour les systèmes à contre-ions monovalents, tandis que pour les contre-ions divalents, l'entropie est l'unique contribution. Cependant, dans une publication de Paredes *et al.*,[52] l'enthalpie standard de micellisation ($\Delta H°_m$) a été déterminée pour $[C_{16}N^+(C_1)_3]$ avec différents contre-ions monovalents (OH^-, F^-, NO_3^-, Cl^-, Br^-). Les auteurs affirment d'après la variation de $\Delta H°_m$ en fonction du contre-ion que la contribution enthalpique participe de manière importante à la spécificité de la liaison du contre-ion à l'agrégat. Le tableau 8 reprend les valeurs de $\Delta H°_m$ pour les différents contre-ions.

Tableau 8. *Enthalpie standard de micellisation et degré de liaison du contre-ion pour les sels d'hexadécyltriméthylammonium avec différents contre-ions.*

Contre-ion	$\Delta H°_m$ [a] (kcal.mol^{-1})	α [b]
Br^-	-2,19	0,24
NO_3^-	-1,48	0,30
Cl^-	-0,55	0,37
F^-	0,20	0,48
OH^-	1,83	0,50

[a]ref 52, [b]ref 47-48, 50.

Dans la discussion de leurs résultats, les auteurs expriment $\Delta H°_m$ en fonction des principaux effets contribuant aux processus de micellisation (équation 7) : $\Delta H°_h$ correspondant à l'effet hydrophobe, $\Delta H°_e$ liée aux interactions électrostatiques dues à l'association du contre-ion, et $\Delta H°_r$ liée aux répulsions entre les têtes polaires chargées.

$$\Delta H°_m = \Delta H°_h + \Delta H°_e + \Delta H°_r \qquad \textbf{Eq. 7}$$

De manière générale, on peut considérer que $\Delta H°_h$ apporte une contribution négative à l'enthalpie standard de micellisation puisque l'effet hydrophobe est l'effet majeur responsable de la micellisation. L'interaction électrostatique entre les contre-ions et l'agrégat favorisant la micellisation, $\Delta H°_e$ apporte une contribution négative à $\Delta H°_m$. Enfin, de la même manière, $\Delta H°_r$ est positive puisqu'elle résulte de la répulsion entre les agrégats chargés qui ne sont que partiellement écrantés par les contre-ions. $\Delta H°_e$ et $\Delta H°_r$ sont les contributions les plus sensibles à l'effet d'ion. Les considérations ci-dessus nous amènent à attendre une valeur totale d'autant plus négative pour $\Delta H°_m$ que les contre-ions sont plus liants, comme NO_3^-, Br^- et Cl^-. Pour les contre-ions peu liants, comme F^- et OH^-, les valeurs positives de $\Delta H°_m$ s'expliquent par un degré d'ionisation plus élevé qui induit une contribution de $\Delta H°_r$ plus importante et une contribution de $\Delta H°_e$ plus faible.

Hiramatsu *et al.*[53] ont étudié la micellisation d'une série de tensioactifs bicaténaires symétriques à 8, 10 et 12 carbones ainsi qu'une série non symétrique comportant une chaîne à 12 carbones et dont la seconde varie de 1 à 10. Les valeurs de cmc obtenues pour les bicaténaires symétriques à contre-ion bromure sont reportées dans le tableau 9 ainsi que celles de Lang[54] portant sur l'étude d'une série homologue chlorée.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Tableau 9. *Cmc des dialkyldiméthylammonium,* $[(C_n)_2N(C_1)_2]X$ *à 25 °C.*

n	cmc (mM)	
	Br^- [a]	Cl^- [b]
8	22,2	31
10	1,5	1,85
12	0,07	0,17

[a] ref 53 ; [b] ref 54

On notera d'après ce tableau que si la micellisation est le résultat d'un compromis entre hydrophobie des chaînes poussant à l'agrégation et répulsions électrostatiques venant contrer le rapprochement des molécules, c'est l'effet hydrophobe qui est nettement prépondérant. L'allongement des chaînes aliphatiques se traduit par une diminution importante de la cmc, alors que le changement d'un contre-ion hydraté donc peu lié (Cl^-) contre un contre-ion peu hydraté et plus fortement lié (Br^-) n'entraîne qu'une variation bien plus faible de la cmc.

Un phénomène analogue est observé lorsque l'on fait varier le nombre de chaînes alkyles liées à l'ammonium. Le tableau 10 recense les valeurs de la littérature concernant les sels d'alkylammonium contenant de 1 à 4 groupements octyles, avec les contre-ions bromure ($[(C_8)_nN(C_1)_{4-n}]Br$), chlorure ($[(C_8)_nN(C_1)_{4-n}]Cl$) et molybdate ($[(C_8)_nN(C_1)_{4-n}]_2MoO_4$) dont les courbes de tension de surface en fonction de la concentration dans l'eau sont présentées en figure 12.

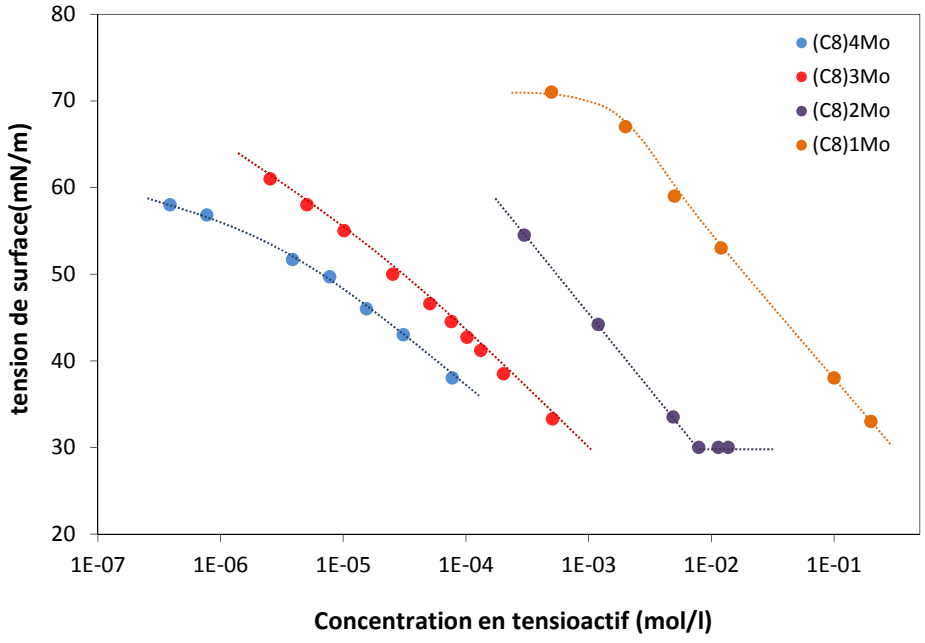


Figure 12. *Evolution de la tension de surface en fonction de la concentration des solutions aqueuses de* $[(C_8)_nN(C_1)_{4-n}]_2MoO_4$ *à 25 °C.*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Tableau 10. *Cmc à 25 °C des* $[(C_8)_nN(C_1)_{4-n}]Br$, $[(C_8)_nN(C_1)_{4-n}]Cl$ *et* $[(C_8)_nN(C_1)_{4-n}]_2MoO_4$ *avec n = 1 à 4.*

n	cmc (mM)		
	Br^-	Cl^-	MoO_4^{2-}
1	169[a]	250[d]	> 200
2	22,2[b]	31,0[e]	8,0
3	-[c,g]	0,12[f]	0,08[h]
4	-[g]	-[g]	-[g]

[a]*ref 55,* [b]*ref 53,* [c]*ref 56,* [d]*ref 57,* [e]*ref 54,* [f]*ref 58,*
[g]*pas d'agrégation avant la limite de solubilité*
[h]*déterminée par conductimétrie*

La cmc des composés monocaténaires est près de dix fois plus élevées que celle des homologues bicaténaires. L'ajout d'une troisième chaîne octyle fait ensuite chuter la cmc à des valeurs environ 100 fois plus faibles. Enfin, la quatrième chaîne octyle rend les composés très peu solubles dans l'eau (< 10^{-4} M) et aucune agrégation n'est observée avant la limite de solubilité. Pour un même ammonium quaternaire, les écarts de cmc pour les différents contre-ions sont nettement plus faibles que les écarts induits par un changement de la partie hydrophobe de l'ammonium.

D'autre part, pour un même nombre de carbones constituant la partie hydrophobe, le nombre de chaînes alkyles influence fortement la micellisation de l'ammonium quaternaire, comme observé d'après les valeurs rassemblées en tableau 11. Dans ce cas, on constate que l'effet hydrophobe apporté par une seule longue chaîne alkyle est nettement plus important que l'effet induit par quatre groupements alkyles courts. On note également que, de la même manière que précédemment, l'effet sur la cmc du changement de la partie hydrophobe est plus fort que celui induit par un changement de contre-ion.

Tableau 11. *Cmc à 25°C des* $[(C_x)_nN(C_1)_{4-n}]Br$ *et* $[(C_x)_nN(C_1)_{4-n}]_2MoO_4$ *avec x = 4, 8 ou 16 et n = 1 à 4.*

x	n	cmc (mM)	
		Br^-	MoO_4^{2-}
4	**4**	-	-
8	**2**	22,2[a]	8,0
16	**1**	0,82[b]	0,3

[a]ref 53 ; [b] ref 48

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

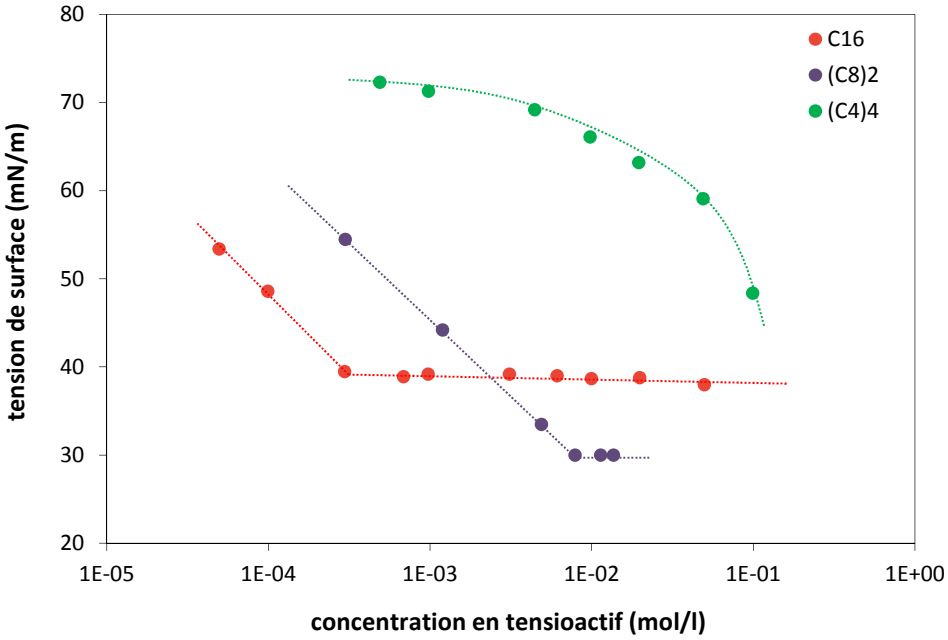


Figure 13. *Evolution de la tension de surface en fonction de la concentration des solutions aqueuses de* $[(C_x)_nN(C_1)_{4-n}]_2MoO_4$ *à 25 °C.*

Ainsi, là où un changement de la partie cationique du tensioactif, nombre ou longueur des chaînes alkyles, provoquerait une modification brutale des propriétés physico-chimiques, changer la nature du contre-ion permet de nuancer l'agrégation des ammonium quaternaires. Pour les applications nécessitant un contrôle fin des propriétés physico-chimiques, la connaissance du comportement du tensioactif en fonction de la nature du contre-ion est donc un point essentiel de l'étude préliminaire.

2.1.2 - Auto-association des $[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$ *en solution aqueuse diluée*

Les phénomènes d'agrégation des sels de diméthyldioctylammonium ont été étudiés par la mesure de plusieurs caractéristiques en solution aqueuse (tension de surface, conductivité et potentiométrique à l'aide d'électrodes spécifiques aux cations diméthyldioctylammonium) en fonction de la concentration en tensioactif.

Dans cette partie, nous nous sommes focalisés sur les anions donnant des sels de diméthyldioctylammonium suffisamment solubles dans l'eau pour être étudiés, à savoir : sulfate, molybdate, tungstate, fluorure, méthanesulfonate, chlorure, acétate, bromure, hydrogénocarbonate, hydrogénosulfate et nitrate.

- **Méthode tensiométrique pour la caractérisation de l'agrégation des tensioactifs**

L'évolution de la tension de surface d'une solution de tensioactif en fonction de sa concentration permet de déterminer sa concentration micellaire critique. Un amphiphile mis en solution se place spontanément aux interfaces afin de minimiser les interactions entre les parties hydrophobes du tensioactif et les molécules d'eau. Ainsi, l'interface air-eau est progressivement recouverte par les molécules amphiphiles à mesure que leur concentration augmente jusqu'à la cmc. Dans la pratique, l'effet induit sur

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

la valeur de la tension superficielle est une diminution progressive. A partir de la cmc, l'interface air-eau est saturée de tensioactifs et les nouvelles molécules amphiphiles ajoutées à la solution se réunissent au sein du volume d'eau sous forme d'agrégats dont la nature dépend de la structure du tensioactif. Ce phénomène se traduit en pratique par une stabilisation de la tension superficielle. En résumé, à mesure que la concentration en tensioactif augmente, la tension de surface de la solution diminue jusqu'à un point de cassure où l'évolution de la tension de surface devient très faible ou nulle, correspondant à la concentration micellaire critique (cmc).

Grâce à l'équation d'adsorption isotherme de Gibbs, l'étude de la partie linéaire de l'évolution de la tension superficielle tracée en fonction du logarithme de la concentration en tensioactif pour des valeurs de concentration inférieures à la cmc permettent de déterminer la concentration excédentaire de surface Γ, qui peut être assimilée au nombre de mole de tensioactif par unité d'aire interfaciale, selon l'équation 8 :

$$\Gamma = -\frac{1}{nRT}.\frac{\partial \gamma}{\partial (lnc)} \qquad \textbf{Eq. 8}$$

où R est la constante des gaz parfaits, égale à 8,32 $J.mol^{-1}.K^{-1}$; T la température en K ; et γ la tension de surface exprimée en $N.m^{-1}$. Le facteur *n* est une constante dépendante du nombre d'espèces localisés à l'interface constituant le tensioactif. Pour les tensioactifs ioniques monovalents, la valeur communément prise est 2, pour un contre-ion monovalent et un ammonium complètement dissociés. Elle est comprise entre 1 et 2 pour les contre-ions plus fortement liés à l'ammonium.

A partir de cette valeur, il est possible de calculer l'aire par tête polaire du tensioactif à l'interface, a_0, selon l'équation 9 :

$$a_0 = \frac{1}{\Gamma N} \qquad \textbf{Eq. 9}$$

Ces équations se résument par le fait que plus la pente est abrupte, plus la surface de la tête polaire du tensioactif sera faible. Les données obtenues pour les sels de diméthyldioctylammonium en solution aqueuse à 25 °C sont résumées dans le tableau 12.

Tableau 12. *Caractéristiques physico-chimiques des sels de diméthyldioctylammonium en solution aqueuse à 25°C, déterminées par tensiométrie.*

Contre-ion	cmc ($mmol.L^{-1}$)	γ_{cmc} ($mN.m^{-1}$)	Γ (10^{-6} mol/m^{-2})	a_0 ($Å^2$)
F^-	9,6	32,2	1,97	84,1
HSO_4^-	19,7	29,7	1,16	143,2
AcO^-	15,6	33,5	2,82	58,9
$CH_3SO_3^-$	15,2	33,4	1,72	96,3
Cl^-	12,0	32,0	1,64	85,3
HCO_3^-	14,2	31,6	1,30	127,8
Br^-	19,9	24,1	1,93	86,0
NO_3^-	18,6	27,2	1,70	97,7
MoO_4^{2-}	8,0	29,4	1,01	164,3
SO_4^{2-}	10,0	30,4	0,98	169,9
WO_4^{2-}	8,9	26,5	0,61	270,9

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

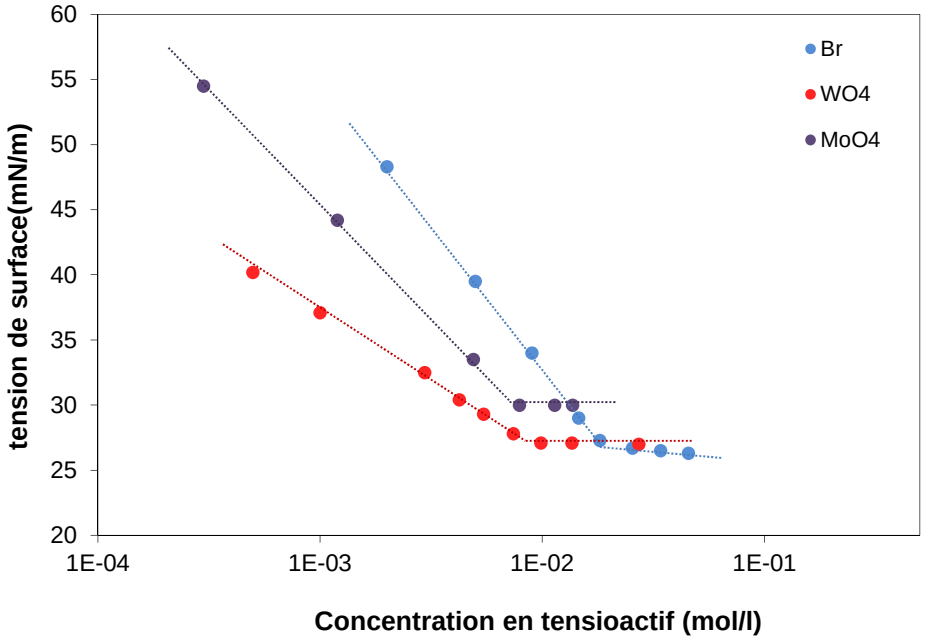


Figure 14. *Evolution de la tension de surface en fonction de la concentration des solutions aqueuses de* $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$, $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ *et* $[(C_8)_2N(C_1)_2]Br$ *à 25°C.*

La discussion détaillée des cmc sera effectuée en parallèle de celles concernant les valeurs obtenues par les autres méthodes de caractérisation.

- **Méthode conductimétrique pour la caractérisation de l'agrégation des tensioactifs**

La conductivité d'une solution évolue proportionnellement aux concentrations de chaque espèce ionique en solution. En dessous de la cmc, la conductivité évolue linéairement en fonction de la concentration en tensioactif. A la cmc, l'agrégation des cations amphiphiles provoque une diminution de leur mobilité, et les contre-anions associés sont confinés dans l'environnement proche de l'agrégat formé. Il apparaît une rupture de pente dans l'évolution de la conductivité car l'agrégat résultant est un colloïde chargé ayant sa propre conductivité ionique molaire.

La cmc est définie généralement comme la concentration à l'intersection des deux droites extrapolées à partir des valeurs expérimentales de la conductivité avant et après la cmc. Le rapport des pentes des deux droites, avant et après la cmc, permet de déterminer le degré d'ionisation de l'agrégat, α. De cette valeur, on obtient le degré de liaison du contre-ion à l'agrégat, β, selon l'équation $\beta = 1 - \alpha$.[47]

Les données obtenues pour les sels de diméthyldioctylammonium en solution aqueuse à 25 °C sont résumées dans le tableau 13.

La discussion de ces résultats sera effectuée en parallèle de celles concernant les valeurs obtenues par les autres méthodes de caractérisation.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Tableau 13. *Caractéristiques physico-chimiques des sels de diméthyldioctylammonium en solution aqueuse à 25 °C, déterminées par conductivité.*

Contre-ion	cmc (mmol.L^{-1})	β
F^-	8,8	0,08
HSO_4^-	19,5	0,14
AcO^-	14,3	0,11
$CH_3SO_3^-$	20,1	0,18
Cl^-	32,0 (30,0)[a]	0,46
HCO_3^-	25,2	0,25
Br^-	21,5 (23,0)[b]	0,64
NO_3^-	21,1	0,82
MoO_4^{2-}	10,1	0,36
SO_4^{2-}	11,8	0,54
WO_4^{2-}	10,9	0,60

[a]ref [54, 59] ; [b]ref [53].

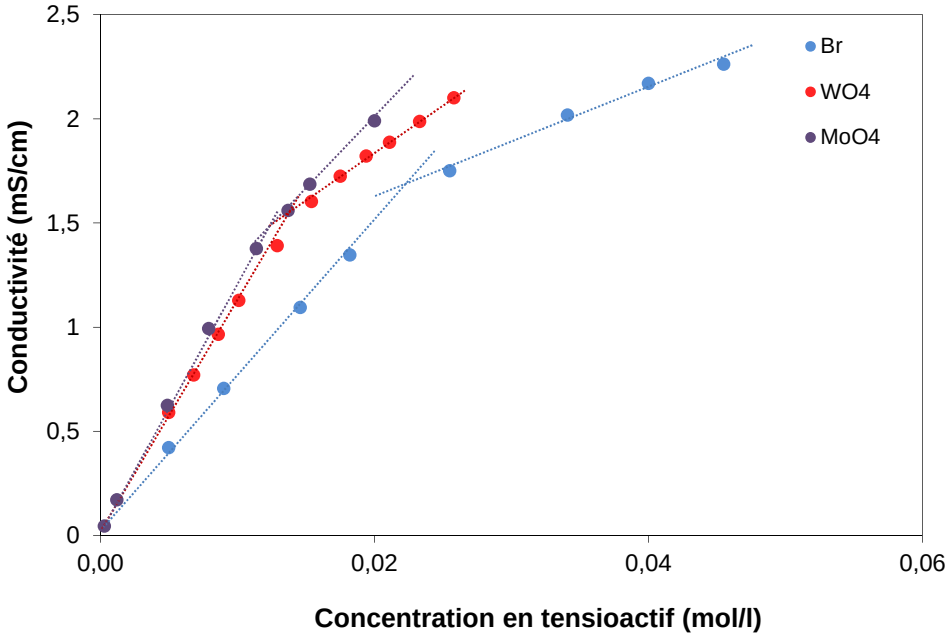


Figure 15. *Evolution de la conductivité en fonction de la concentration des solutions aqueuses de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$, $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ et $[(C_8)_2N(C_1)_2]Br$ à 25°C.*

- **Méthode par électrode spécifique aux diméthyldioctylammonium pour la caractérisation de l'agrégation des tensioactifs**

Le terme d'électrode spécifique s'applique aux électrodes possédant une membrane particulière, uniquement perméable à un ou quelques ions. Ces électrodes sont des demi-cellules électrochimiques dans lesquelles une différence de potentiel apparaît à l'interface électrode/solution. La différence de potentiel engendrée dépend de la concentration de l'ion concerné par l'électrode selon la loi de Nernst. Ce type d'électrode permet notamment de déterminer quantitativement et spécifiquement la concentration d'agrégation critique (cac) des molécules amphiphiles.[60-65]

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

La force électromotrice (fem) à l'équilibre des solutions aqueuses des sels de diméthyldioctylammonium a été mesurée en fonction de la concentration grâce à une électrode spécifique aux cations diméthyldioctylammonium. Cette électrode, préparée au laboratoire (voir en partie expérimentale pour la description détaillée de la préparation et de l'utilisation), est constituée d'une électrode de verre recouverte d'un polymère de silicone[60-61] contenant un échangeur d'ion spécifique, le tétraphénylborate de diméthyldioctylammonium, qui permet d'assurer la sélectivité de la membrane.[59, 62]

L'électrode spécifique aux diméthyldioctylammonium affiche un comportement Nernstien lorsque les molécules amphiphiles sont à l'état de monomères libres, donc pour les valeurs de concentrations inférieures à la cac. Ce comportement induit une fem qui augmente de manière linéaire avec le logarithme de la concentration totale en tensioactif, C_t, selon une pente proche de 59,2 $mV.mM^{-1}$ à 298K. A partir de l'agrégation des molécules de tensioactif, l'évolution de la fem en fonction de la concentration s'écarte du comportement Nernstien (figure 16), permettant ainsi de mesurer les cac des amphiphiles étudiés (cac_1).

Pour certains contre-ions (Cl^-, $CH_3SO_3^-$, AcO^-, Br^-, HCO_3^-, HSO_4^- et NO_3^-), l'évolution de la fem en fonction du logarithme de la concentration en tensioactif dévie sensiblement de la droite prédite par l'équation de Nernst pour des concentrations nettement inférieures aux valeurs de cmc déterminées selon la méthode tensiométrique. Il a été démontré à partir du cas du chlorure que cette déviation est due à la formation d'agrégats prémicellaires, des dimères de diméthyldioctylammonium (figure 16).[59]

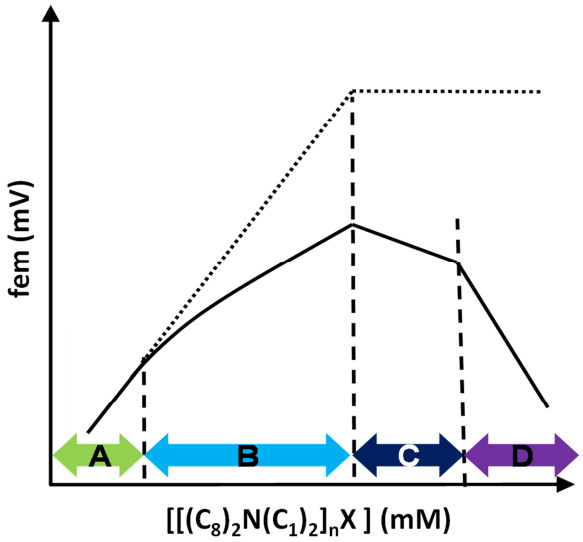


Figure 16. *Représentations schématiques des variations possibles de la fem en fonction de la concentration en $[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$: (⋯) comportement théorique ; (—) agrégations successives avec A- Unimères, B- Dimères, C- Agrégats de type 1, D- Agrégats de type 2. (N.B. : toutes les transitions ne sont pas nécessairement observées)*

Dans ce cas, il est nécessaire de corriger l'équation exprimant la fem en fonction de la concentration en ammonium en intégrant une constante d'association, K_d, traduisant la formation de dimères (Eq .10).

$$fem = 324{,}6 + 63{,}4 \times log\left(\frac{1}{4} \times \frac{-1 + \sqrt{1 + 8.K_d.C_t}}{K_d}\right) \qquad \textbf{Eq. 10}$$

La constante K_d est ajustée pour chaque série de mesure de manière à obtenir une concordance entre les valeurs théoriques de la fem calculées d'après l'équation ci-dessus et les valeurs expérimentales observées.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Enfin, pour les contre-ions Cl^-, $CH_3SO_3^-$ et HCO_3^-, l'évolution de la fem en fonction de la concentration totale en tensioactif présente une seconde rupture (cac_2) à des concentrations proches des cmc déterminées par conductimétrie. Les valeurs de cac_1, cac_2 et K_d sont résumées dans le tableau 14.La discussion détaillée de ces résultats sera effectuée en parallèle de celles concernant les valeurs obtenues par les autres méthodes de caractérisation.

Tableau 14. *Caractéristiques physico-chimiques des sels de diméthyldioctylammonium en solution aqueuse à 25°C, déterminées par électrode spécifique aux diméthyldioctylammonium.*

Contre-ion	cac_1 (mmol.L^{-1})	cac_2 (mmol.L^{-1})	K_d (M^{-1})
F^-	*non compatible avec les électrodes spécifiques*		
HSO_4^-	17,9	/	10 890
AcO^-	13,0	/	1 450
$CH_3SO_3^-$	15,2	22,1	9 310
Cl^-	10,0	32,0	166
HCO_3^-	12,0	23,2	7 300
Br^-	20,0	/	4 510
NO_3^-	21,8	/	25 980
MoO_4^{2-}	10,4	/	/
SO_4^{2-}	13,0	/	/
WO_4^{2--}	10,9	/	/

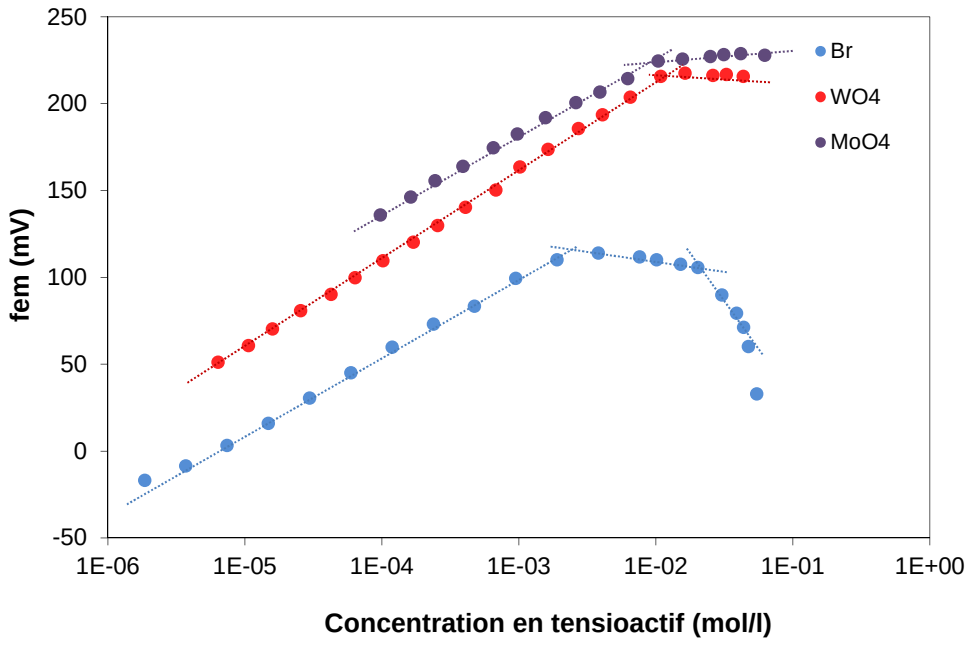


Figure 17. *Evolution de la fem déterminée par électrode spécifique en fonction de la concentration des solutions aqueuses de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$, $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ et $[(C_8)_2N(C_1)_2]Br$ à 25°C.*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Il est cependant important de remarquer que la nature du contre-ion affecte significativement le processus d'agrégation. On peut ainsi affirmer que les contre-ions divalents, très hydratés, ne permettent pas la formation de dimères. A l'inverse, les contre-ions monovalents et partiellement hydratés venant écranter partiellement les répulsions électrostatiques entre les ammonium quaternaires permettent le rapprochement des monomères et donc la formation d'agrégats prémicellaires.

En pratique, la constante de dimérisation augmente avec l'interaction anion/cation. Pour les ions Cl^-, HCO_3^- et $CH_3SO_3^-$, dont l'interaction avec le cation amphiphile reste suffisamment modérée, 2 états de transition sont observés avec l'augmentation de la concentration : la dimérisation, cac_1, est suivie par une micellisation, cac_2. Par contre, pour les autres contre-ions qui sont soit plus fortement liés à l'ammonium (Br^-, NO_3^-) soit en équilibre acido-basique avec l'eau (HSO_4^-, AcO^-), l'agrégation des dimères a lieu immédiatement après leur formation, sans transition : dans ce cas, $cac_1 = cac_2$.

2.2- Effet d'ion sur les propriétés amphiphiles en solution aqueuse des $[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$

2.2.1 - Variation de la cmc en fonction du contre-ion

Les résultats obtenus à partir des mesures de tensiométrie, de conductimétrie et par électrode spécifique sont résumés dans le tableau 15 ci-dessous.

Il apparaît, d'après ces résultats, que les valeurs de cmc obtenues à partir des mesures de tensiométrie et de conductimétrie sont cohérentes pour tous les anions, à l'exception des ions Cl^-, HCO_3^- et $CH_3SO_3^-$. Il est important de noter que les petites variations entre les méthodes de mesures sont dues aux spécificités de chaque méthode.[66] En effet, les agrégats commencent théoriquement à se former lorsque la surface est saturée, changement d'état détecté par tensiométrie. Cependant, en pratique, il est nécessaire qu'il y ait un peu plus de tensioactif dans la solution pour former le premier agrégat dans le milieu aqueux, changement d'état détecté par conductimétrie.

Tableau 15. *Cmc déterminées par tensiométrie (cmc_γ) et par conductimétrie (cmc_κ), surface de la tête polaire (a_0), degrés d'association du contre-ion (β), concentrations d'agrégation critiques (cac_1 et cac_2) et constantes de dimérisation (K_d) déterminées par électrode spécifique pour les différents sels de diméthyldioctylammonium à 25 °C.*

Contre-ion	Tensiométrie	Conductimétrie		Electrode spécifique	
	cmc_γ (mM)	cmc_κ(mM)	β	cac_1 (mM)	cac_2 (mM)
F^-	9,6	8,8	0,08	/	/
HSO_4^-	19,7	19,5	0,14	17,9	/
AcO^-	15,6	14,3	0,11	13,0	/
$CH_3SO_3^-$	15,2	20,1	0,18	15,2	22,1
Cl^-	12,0	32,0 (30,0)[a]	0,46	10,0	32,0
HCO_3^-	14,2	25,2	0,25	12,0	23,2
Br^-	19,9	21,5 (23,0)[b]	0,64	20,0	/
NO_3^-	18,6	21,1	0,82	21,8	/
MoO_4^{2-}	8,0	10,1	0,36	10,4	/
SO_4^{2-}	10,0	11,8	0,54	13,0	/
WO_4^{2-}	8,9	10,9	0,60	10,9	/

[a] ref 54, 59. [b] ref 53.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Concernant les particularités des ions Cl^-, HCO_3^- et $CH_3SO_3^-$, on sait, d'après l'étude faite par Gharibi[62] en 1992 et confirmée par Leclercq[59] en 2009, que le chlorure de diméthyldioctylammonium a la particularité de former des agrégats prémicellaires, des dimères de diméthyldioctylammonium, avant la cmc (figure 18).

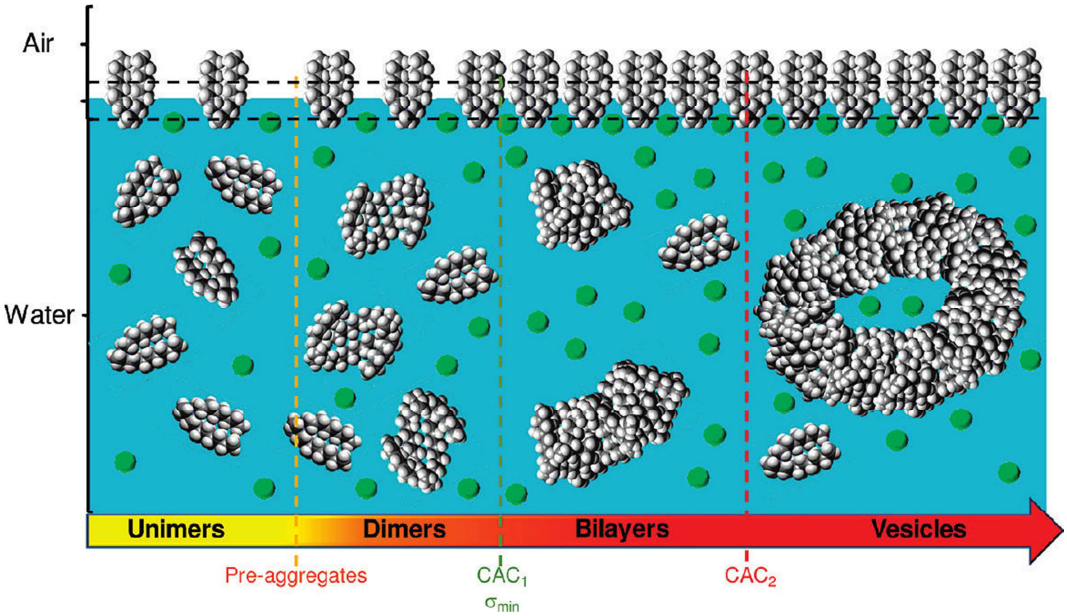


Figure 18. *Extrait de la référence 59 : agrégats dominants de $[(C_8)_2N(C_1)_2]Cl$ en solution aqueuse en fonction de la concentration à 25 °C.*

En pratique, il a été démontré que la première agrégation est détectable par tensiométrie et que la seconde agrégation est détectable par conductimétrie. La mesure de la fem de l'électrode spécifique aux ions diméthyldioctylammonium permet quant à elle de détecter les deux agrégations successives. Le comportement similaire des sels à base d'ions $CH_3SO_3^-$ et HCO_3^- suggère que ces composés présentent cette même particularité, i.e. une première agrégation des molécules tensioactives sous forme de dimères suivie d'une seconde agrégation sous forme de micelles (figure 18).

Ainsi, afin de tenir compte de cette agrégation progressive des ions Cl^-, HCO_3^- et $CH_3SO_3^-$, il convient de comparer les cmc des différents sels à partir des valeurs déduites des mesures de conductimétrie ou de celles correspondant à la deuxième agrégation observée par électrode spécifique. De plus, pour les contre-ions divalents qui sont constitués de deux ammonium quaternaires pour un seul contre-ion, il est plus pertinent de les comparer aux autres contre-ions en prenant soin de multiplier par un facteur 2 leur cmc pour considérer les concentrations en diméthyldioctylammonium.

Le classement des ions d'après leur degré de liaison à l'agrégat, β, est en accord avec la série de Hofmeister ($F^- < AcO^- < HSO_4^- < CH_3SO_3^- < HCO_3^- < MoO_4^{2-} < Cl^- < SO_4^{2-} < WO_4^{2-} < NO_3^- < Br^-$), sauf pour les ions divalents.

Comme expliqué auparavant, la place d'un anion dans cette série est liée à son énergie libre d'hydratation. Une faible valeur d'énergie libre d'hydratation favorise la liaison du contre-ion à l'ammonium et donc à la surface de l'agrégat, et par conséquent augmente la valeur de β. Cette tendance suit l'ordre de Hofmeister pour les ions monovalents. Pour les ions divalents, bien que la forte énergie libre d'hydratation suggère une force de liaison entre l'anion et l'agrégat relativement faible, la double charge qu'ils portent neutralise plus efficacement la charge de l'agrégat, abaissant le degré d'ionisation de la

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

micelle et donc par conséquent augmentant la valeur de β. Les valeurs de β déterminées expérimentalement sont donc bien supérieures à celles attendues.

Par contre, le classement des anions selon des cmc en ammonium croissantes (F^- < AcO^- < HSO_4^- < $CH_3SO_3^-$ < MoO_4^{2-} < NO_3^- < Br^- < WO_4^{2-} < SO_4^{2-} < HCO_3^- < Cl^-) diffère nettement de celui de la série d'ions établie précédemment, notamment pour les ions Cl^- et HCO_3^-. Pourtant, même si Shinoda postule d'après des considérations thermodynamiques que la nature du contre-ion n'a qu'un effet secondaire sur la cmc d'un tensioactif,[49] la littérature s'accorde sur une relation entre cmc et nature du contre-ion en cohérence avec les séries de Hofmeister.[23, 30, 39, 47-48, 67] En effet, l'hydratation du contre-ion influençant sa liaison à l'agrégat, il apparaît logique que la micellisation des sels de diméthyldioctylammonium soit sensible à l'effet d'ion et à l'hydratation du contre-ion. Le contre-ion venant masquer partiellement la charge du groupement ammonium, il en résulte une diminution des répulsions électrostatiques entre les têtes polaires des molécules amphiphiles et une accélération de leur agrégation.[50] Cependant, notre étude montre que l'effet d'ion sur *ln(cmc)* des sels de diméthyldioctylammonium n'est pas corrélé linéairement avec l'effet d'ion sur β (voir figure 19) comme attendu et l'évolution de la cmc du $[(C_8)_2N^+(C_1)_2]$ présente un maximum pour les contre-ions partiellement hydratés, Cl^-, HCO_3^-.

Il est donc évident que la formation de dimères de diméthyldioctyl-ammonium, mise en évidence par les mesures électrochimiques pour les ions monovalents, perturbe le processus de micellisation et ce de manière bien plus importante que l'effet de la nature du contre-ion.

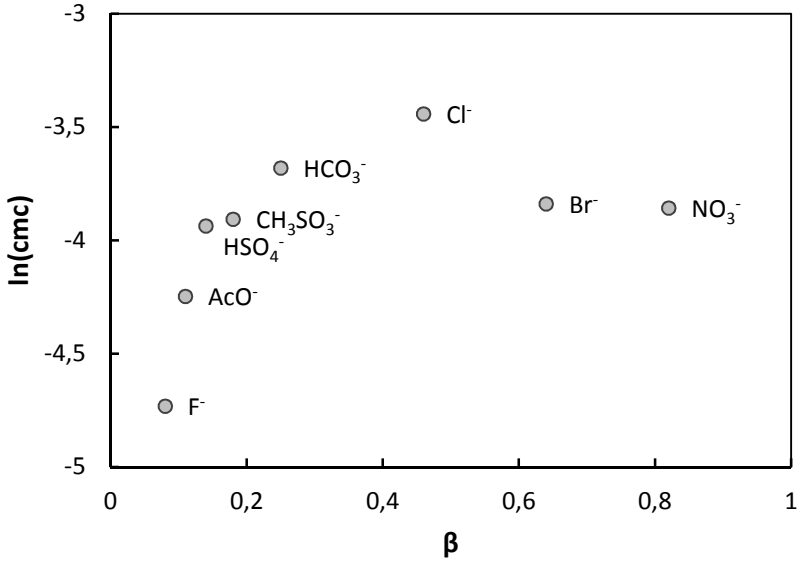


Figure 19. *Ln(cmc) en fonction du degré de liaison du contre-ion à l'agrégat pour les contre-ions monovalents.*

2.2.2 - Variation du paramètre d'empilement en fonction du contre-ion

Pour le cation diméthyldioctylammonium, le volume et la longueur de la partie hydrophobe ont été estimés, d'après les formules de Tanford,[37] à 487,3 $Å^3$ et 11,62 Å. Pour la surface de la tête polaire, *a*, l'estimation a été faite en se basant sur l'analyse des mesures de tension de surface pour $[(C_8)_2N(C_1)_2]F$, dont le degré de dissociation est maximal, la valeur obtenue étant de 84 $Å^2$. On peut ainsi estimer le paramètre d'empilement, *P*, du cation $[(C_8)_2N(C_1)_2^+]$ à 0,50. Evans attribua une valeur de 0,62 à *P* pour des composés analogues, des ammonium quaternaires bicaténaires contenant de 10 à 16 carbones par chaîne aliphatique.[68]

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Ainsi, en l'absence de condensation du contre-ion, la géométrie naturelle de l'agrégat correspond à des structures vésiculaires ou en bicouches flexibles (voir tableau 5). En considérant v et l comme indépendant du degré de liaison du contre-ion, la géométrie de l'agrégat est totalement contrôlée par la surface de la tête polaire. En association avec un anion peu hydraté, donc très liant, la tête polaire chargée de l'ammonium quaternaire est efficacement écrantée par le contre-ion, il en résulte une diminution de l'aire de la tête polaire et donc une augmentation du paramètre d'empilement. Cependant, il semble d'après les valeurs de β (tableau 15) que les anions divalents (i.e. MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}et SO_4^{2-}) pourtant plus hydratés que F^- soient liés à l'agrégat. Ce phénomène va à l'encontre de la tendance observée pour les anions monovalents et en accord avec la série de Hofmeister. Cette différence est attribuée à la divalence du contre-ion. Comme expliqué plus haut la double charge neutralise plus efficacement la charge de l'agrégat ce qui abaisse le degré d'ionisation de la micelle et augmente β, mais il n'y a pas de véritable écrantage des répulsions entre les têtes polaires. Nous pouvons donc supposer que a_0 pour les ions divalents est plus important que celui attendu pour des ions très hydratés, donc une diminution de *P*.[39] Cette diminution de paramètre d'empilement induit un changement dans la forme des agrégats, passant de bicouches à des micelles.

Le type d'agrégat formé dépend donc fortement de la nature du contre-ion :

- les molécules de diméthyldioctylammonium liées à des contre-ions monovalents plus hydrophobes que F^- ont une valeur de *P* supérieure à 0,50 et s'associent donc en bicouches ou en vésicules ;
- celles liés à des contre-ions divalents très hydrophiles ont une valeur de *P* inférieure à 0,50 et s'associeront préférentiellement en micelles sphériques ou cylindriques.

2.2.3 - Caractérisation des agrégats de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ et $[(C_8)_2N(C_1)_2]Cl$ par SANS

Les agrégats formés en solution aqueuse ont été caractérisés plus précisément pour $[(C_8)_2N(C_1)_2]Cl$ et $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ à partir de mesures de diffusion de neutrons aux petits angles (SANS pour *Small Angle Neutron Scattering*) en fonction de la concentration en tensioactif. Les expériences ont été réalisées sur la ligne PAXE du Laboratoire Léon Brillouin (LLB) Orphée au CEA de Saclay (France) en collaboration avec Pierre Bauduin. Les données de SANS ont été traitées via l'utilisation de techniques d'analyse complémentaires : analyses Guinier, lois de dilution, modélisation de facteur de forme et facteur de structure.

Les spectres de SANS des solutions de $[(C_8)_2N(C_1)_2]Cl$ et $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ dans D_2O pour des concentrations comprises entre 0 et 300 mM sont présentés en figure 20. L'allure des spectres des deux composés présentent d'importantes différences.

Dans le cas de $[(C_8)_2N(C_1)_2]Cl$, les intensités diffusées pour les basses concentrations (10 et 20 mM) manifestent une dépendance en q^{-2} dans la région des faibles q, cohérent avec des micelles plates ou en forme de disque. Un profil similaire a été observé pour des mesures de SANS dans le cas de tensioactifs cationiques bolaformes, indiquant la formation d'une structure en bicouches. Pour les concentrations supérieures à 20 mM, l'allure des courbes est très différente : l'intensité diffusée ne suit plus de dépendance en q^{-2} et une allure générale classiquement observée pour des micelles est obtenue. Cette différence est donc sans doute attribuable à un changement de forme des agrégats situé vers 25-30 mM, gamme de concentration correspondant à une des concentrations d'agrégation critiques déterminées précédemment. D'autre part, un pic d'interaction est observé à partir de 40 mM, indiquant que les micelles sont soumises à des interactions répulsives d'origine électrostatique. Dans le cas de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$, le comportement est nettement différent puisqu'aucune dépendance en q^{-2} n'est observée sur toute la gamme de

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

concentrations étudiée, ni aucun pic d'interaction. Par conséquent, les agrégats formés par $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ sont des micelles qui ne sont pas soumises à de fortes interactions répulsives.

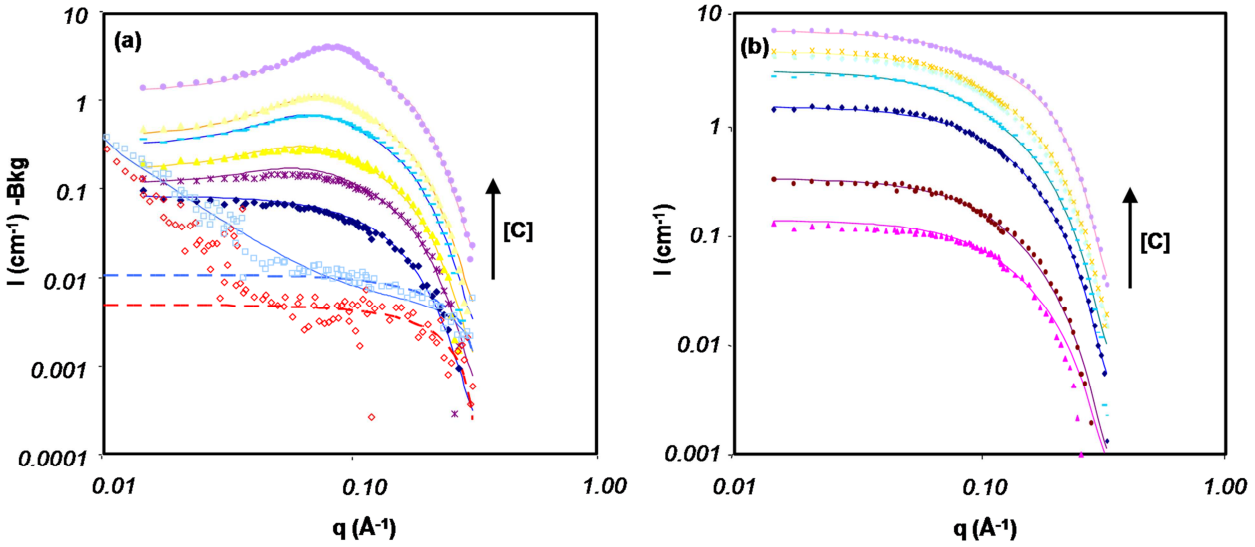


Figure 20. *Spectres SANS de $[(C_8)_2N(C_1)_2]Cl$ (a) et $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ (b) dans D_2O en fonction de la concentration. L'intensité diffusée absolue (cm^{-1}) est tracée en fonction de q ($Å^{-1}$). Les courbes continues correspondent aux modélisations optimales. Les courbes pointillées sont obtenue pour une modélisation considérant des particules sphériques de diamètre 11 Å (taille des monomères pour $[(C_8)_2N(C_1)_2]Cl$ à 10 et 20 mM).Concentrations étudiées : $[(C_8)_2N(C_1)_2]Cl$ à 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100 et 300 mM ; $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ à 10, 15, 50, 80, 100, 130 et 300 mM.*

Les changements de type d'agrégats peuvent être mis en évidence à partir d'un traitement phénoménologique simple consistant à normaliser les spectres SANS avec la fraction volumique des objets diffusant, définie par $\varphi_{scat} = \varphi_{total} - \varphi_{cac}$ avec φ_{cac} la fraction volumique à la concentration d'agrégation critique prises ici égales à 0,009 pour $[(C_8)_2N(C_1)_2]Cl$ (correspondant à 27 mM) et 0,0035 pour $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ (correspondant à 10 mM). Pour les spectres de $[(C_8)_2N(C_1)_2]Cl$ à 10 et 20 mM, soit des concentrations inférieures à la cac, la normalisation a été faite avec φ_{total} au lieu de $\varphi_{total} - \varphi_{cac}$. Les spectres normalisés obtenus sont présentés en figure 21.

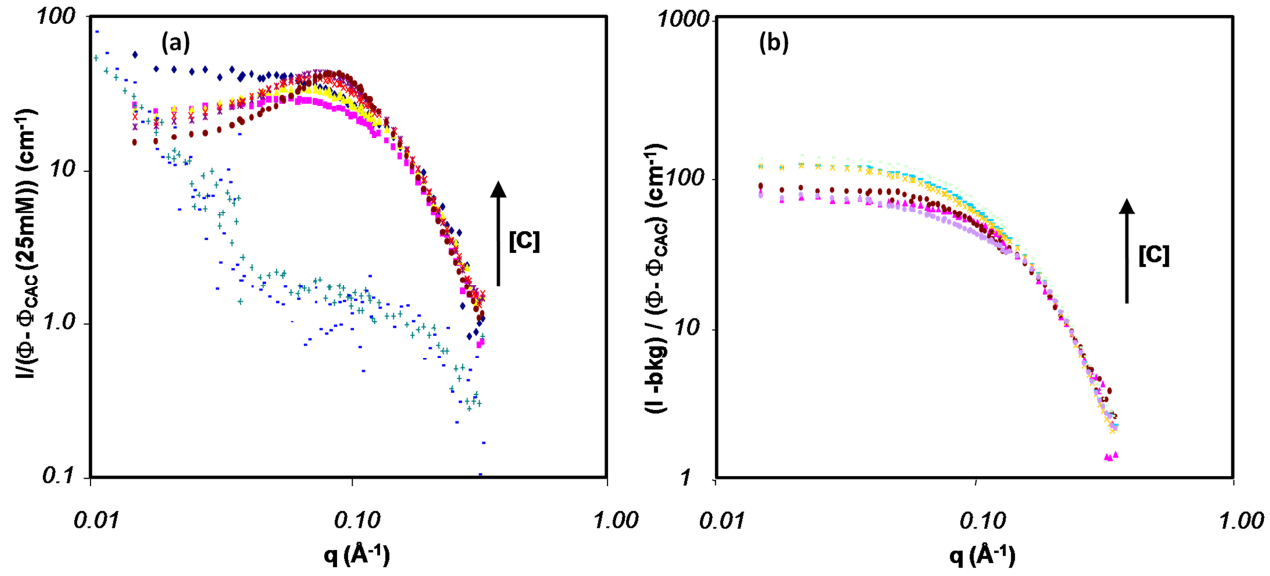


Figure 21. *Spectres SANS normalisés de $[(C_8)_2N(C_1)_2]Cl$ (a) et $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ (b) dans D_2O en fonction de la concentration.*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Pour $[(C_8)_2N(C_1)_2]Cl$, les différences entre les courbes correspondant aux concentrations supérieures et inférieures à 25 mM sont encore plus prononcées après normalisation des spectres, confirmant l'existence de plusieurs types d'agrégats. De plus, on note que les spectres correspondant aux concentrations supérieures à 20 mM se superposent dans la région des hauts q (> 0,15 $Å^{-1}$) où la principale contribution à l'intensité diffusée est celle du facteur de forme, le facteur de structure dans cette zone étant considéré égal à 1. Ceci indique donc que la forme et la taille des micelles ne changent pas sur la gamme de concentrations correspondante, i.e. de 30 à 300 mM. Les différences observées pour ces courbes aux moyens et faibles q sont à attribuer aux modifications du facteur de structure causées par des interactions répulsives entre les agrégats. Enfin, les courbes correspondant à 10 et 20 mM se superposent sur toute la gamme de q accessible, indiquant que les structures discoïdes formées à ces concentrations restent les mêmes et qu'aucune interaction entre elles n'a lieu.

Pour $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$, toutes les courbes se superposent dans la région des hauts q (> 0,15 $Å^{-1}$), indiquant ici aussi une forme et une taille de micelles constantes sur la gamme de concentrations.

La modélisation des spectres SANS a permis de caractériser la forme et la taille de ces différents agrégats. Les méthodes de traitement de données SANS ne faisant pas l'objet de ce travail de thèse, les modèles utilisés et l'exploitation des données sont détaillés en annexe 1. Il a été déterminé que $[(C_8)_2N(C_1)_2]Cl$ forme à des concentrations de 10 et 20 mM de larges agrégats (vésicules ou disques), issus de l'assemblage de environ 1 % des molécules de tensioactif introduites. A plus hautes concentrations (≥ 30 mM), la structure des micelles de $[(C_8)_2N(C_1)_2]Cl$ a été déterminée en appliquant un modèle dont le facteur de forme est celui d'une ellipsoïde biaxiale combiné à un facteur de structure prenant en compte des répulsions électrostatiques.

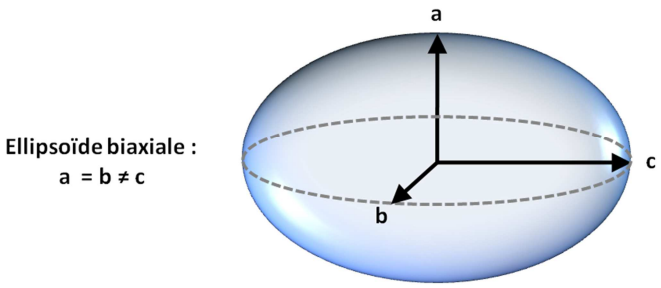


Figure 22. *Schéma d'une ellipsoïde biaxiale.*

Les résultats (détails en annexe 1) indiquent que la valeur du rayon de l'ellipsoïde biaxiale (R = 12,9 Å) est sensiblement égale à la longueur des chaînes octyles de $[(C_8)_2N(C_1)_2]Cl$ dans une conformation totalement étendue (*l = 11,6 Å*) et que le facteur d'ellipsoïde est relativement peu élevé (v < 2) traduisant une faible ellipticité des micelles. Le nombre d'agrégation est estimé à 15 et reste sensiblement égal pour toutes les concentrations, confirmant que la taille des micelles n'augmente pas avec la concentration en tensioactif. Pour les très faibles concentrations en $[(C_8)_2N(C_1)_2]Cl$, < 10 mM, la sensibilité de la diffusion de neutron ne permettant pas d'examiner les agrégats potentiellement présents, il n'est pas possible d'étudier la transition entre les unimères et les micelles ellipsoïdes qui a lieu pour une concentration en $[(C_8)_2N(C_1)_2]Cl$ de 10 mM (cac_1). Concernant $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$, une procédure de modélisation similaire a été appliquée. Le traitement des données indique que les agrégats formés sont des micelles ellipsoïdes de nombre d'agrégation égal à 26, de rayon R = 12,7 Å, soit sensiblement la même valeur que pour $[(C_8)_2N(C_1)_2]Cl$, mais avec une ellipticité plus prononcée (> 2) et qui tend à augmenter pour des concentrations élevées en tensioactif.

Les différents résultats issus du traitement des données SANS sont rassemblés dans le tableau 16.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Tableau 16. ***Caractéristiques (forme et taille) des agrégats de $[(C_8)_2N(C_1)_2]Cl$ et $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ en solution aqueuse déterminées par diffusion de neutron à 25 °C.***

	$[(C_8)_2N(C_1)_2]Cl$		$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$
	10-20 mM	20 – 300 mM	10 – 300 mM
Structure	disques ou vésicules	ellipsoïdes	ellipsoïdes
n_{aggr}	n.d.	15	26
Taille (nm)	62,9 et 2,3	1,3 et 2,2	1,3 et 2,9-3,6

On note toutefois que les résultats concernant l'agrégation de $[(C_8)_2N(C_1)_2]Cl$ obtenus par diffusion de neutron sont en contradiction avec les conclusions précédentes, obtenues à partir des mesures de cmc (figure 18). La diffusion de neutron aux petits angles étant une technique d'analyse de précision, les résultats obtenus par cette technique sont supposés plus fiables que les déductions faites à partir des mesures de potentiométrie (électrode spécifique). Des examens complémentaires sont cependant nécessaire afin d'élucider la contradiction observée ici.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

3. Etude de systèmes mixtes tensioactif cationique catalytique / tensioactif non ionique alcools polyéthoxylés en solution aqueuse

C'est au début des années 1930, avec la découverte du procédé d'éthoxylation par addition d'oxyde d'éthylène sur des molécules possédant des hydrogènes actifs, que les tensioactifs non ioniques ont acquis une importance industrielle. Les alcools gras polyéthoxylés, aussi appelés C_iE_j, ($H_{2i+1}C_i$-[O-CH_2-CH_2]$_j$-OH, i exprimant la longueur de la chaîne alkyle et j le nombre d'éthoxylats) représentent une classe très importante de ces tensioactifs non ioniques. Leur aptitude à former des microémulsions sans ajout de cotensioactifs et leur sensibilité à la température sont deux des caractéristiques qui les ont rendus attractifs, conduisant à de nombreuses études les concernant. Les C_iE_j sont actuellement très utilisés dans les détergents domestiques et industriels. Ils sont également employés comme dispersants, émulsifiants et stabilisateurs d'émulsions dans les préparations cosmétiques, dans les procédés de polymérisation en émulsion, dans les peintures ou encore dans les produits phytosanitaires.[13, 69-70]

Depuis plusieurs années, l'intérêt porté à l'étude des propriétés physicochimiques en solution de mélanges de tensioactifs est grandissant. Ceci est dû au fait que ces systèmes présentent généralement des propriétés physicochimiques plus intéressantes d'un point de vue applicatif que les systèmes basés sur un seul tensioactif.[71] Cet effet de synergie se manifeste par l'amélioration de l'activité de surface, de la mouillabilité, de la moussabilité, de la détergence et de beaucoup d'autres phénomènes.[72] D'un point de vue pratique, on retrouve notamment les systèmes mixtes tensioactifs ioniques/non ioniques dans des domaines industriels tels que la pharmacie ou la médecine en tant qu'agent de solubilisation, dispersion ou suspension.[73] D'un point de vue fondamental et théorique, les systèmes mixtes sont également prisés puisque leur étude nécessite de déterminer le modèle thermodynamique le plus approprié au mélange : les tensioactifs non ioniques tendent à se comporter idéalement, tandis que les tensioactifs ioniques se différencient de l'idéalité.[72] Ainsi, il est avantageux de connaître les modes d'interactions entre les tensioactifs en mélange pour ensuite observer et comprendre les conséquences sur les propriétés d'usage de ces mélanges.

Nous nous sommes intéressés ici à l'étude de la comicellisation du **molybdate de diméthyldioctylammonium**, **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$**, avec le **monooctyléther d'octaoxyéthylène**, **C_8E_4**. La pureté des C_iE_j commerciaux n'étant généralement pas suffisante pour les études de ce type, le C_8E_4 a été synthétisé au laboratoire par la méthode de Williamson (voir description de la synthèse en partie expérimentale). L'interaction entre les deux amphiphiles est étudiée à partir d'une exploitation thermodynamique des mesures expérimentales.

3.1- Etat de l'art des mélanges tensioactif cationique/C_iE_j en solution aqueuse

Les mélanges de tensioactifs et des éventuels effets de synergie font depuis longtemps l'objet de nombreuses études[74] et un grand nombre d'entre elles s'attachent à déterminer la composition des agrégats mixtes et les paramètres d'interactions entre les tensioactifs impliqués.[75] Si plusieurs théories ont été développées pour la modélisation de la micellisation mixte, la plupart des systèmes étudiés sont traités à

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

partir de la théorie des solutions régulières selon le modèle développé par Rubingh.[75] La diversité des systèmes mixtes tensioactif cationique/C_iE_j étudiés et décrits dans la littérature est illustrée en tableau 17, les systèmes constitués d'un ammonium quaternaire monocaténaire à contre-ion bromure associé à un C_iE_j étant les plus étudiés.

Généralement, les systèmes mixtes ammonium quaternaire/C_iE_j bénéficient d'un paramètre d'interaction (β) nettement inférieur à zéro, indiquant un effet de synergie important entre les deux tensioactifs.[75] Par exemple, dans le cas d'ammonium quaternaires bicaténaires, Grillo *et al.* rapportent un paramètre d'interaction moyen de -2,66 pour le mélange $(C_{10})_2NMe_2Br$/ $C_{12}E_4$, système conduisant à la formation d'agrégats mixtes évoluant d'une structure micellaire classique à une structure vésiculaire multilamellaire à mesure que la quantité d'ammonium quaternaire dans le mélange augmente.[83]

Enfin, si la plupart des études se limitent à la caractérisation du système mixte et de l'interaction entre les deux tensioactifs, quelques auteurs ont également étudié les effets de divers paramètres sur la comicellisation de tensioactifs cationiques et non ioniques : ajout d'électrolytes,[78] longueur de la partie alkyle[71] ou nature de la tête polaire[77] du tensioactif cationique, ou encore nombre d'éthoxylats du tensioactif non ionique.[80] Tucker *et al.*, quant à eux, ont étudié par SANS les mélanges $(C_{16})_2NMe_2Br$/ $C_{12}E_{12}$ et ont déterminé que la vitesse d'échange monomère/agrégat est radicalement modifiée selon la structure du système organisé, avec un temps d'échange caractéristique allant de 130 min à quelques secondes.[82]

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Tableau 17. *Exemples de systèmes mixtes tensioactif cationique/C_iE_j en solution aqueuse décrits dans la littérature.*

Tensioactif cationique	Tensioactif non ionique	Propriétés étudiées	Auteur(s)	Réf.
$C_{12}NMe_3Br$ / $C_{14}NMe_3Br$ $C_{16}NMe_3Br$	$C_{12}E_8$	CMC, paramètres d'interaction	Carnero Ruiz et Aguiar	71
$C_{14}NMe_3Br$	Brij 35 ≈ $C_{12}E_{23}$	T_{Krafft}, CMC, taille des micelles, composition des micelles, paramètres d'interaction, énergie libre de micellisation	Shivaji Sharma *et al.*	73
$C_{16}NMe_3Br$	$C_{12}E_6$	CMC, composition des micelles, paramètres d'interaction	Hassan *et al.*	72
$C_{16}NMe_3Br$	$C_{12}E_4$	CMC, composition des micelles, paramètres d'interaction, énergie libre de micellisation, N_{agg}	Rodenas *et al.*	76
$C_{12}NMe_3Br$ $C_{14}NMe_3Br$ $C_{16}NMe_3Br$	$C_{10}E_8$ $C_{12}E_4$ $C_{14}E_8$	Paramètres d'interaction, N_{agg}	Singh Bakshi et Kaur	77
$C_{16}NMe_3Br$	triton X-100 ≈ *i*-$C_8PhE_{9,5}$	CMC, composition des micelles, paramètres d'interaction	Javadian *et al.*	78
C_8NMe_3Br	C_8E_5	CMC, composition des micelles, paramètres d'interaction, énergie libre de micellisation, N_{agg}	D'Errico *et al.*	79
$(C_{18})_2NMe_2Cl$ /Br	$C_{12}E_5$ $C_{12}E_7$ $C_{12}E_8$	Transition micelles-vésicules	Feitosa *et al.*	80
$(C_{10})_2NMe_2Br$	$C_{12}E_4$	CMC et CVC (tension de surface, SANS), paramètres d'interaction	Grillo *et al.*	81
$(C_{16})_2NMe_2Br$	$C_{12}E_{12}$	Vitesse d'échange unimère-agrégat	Tucker *et al.*	82

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

3.2- Formation de micelles simples et mixtes – Approche thermodynamique

3.2.1 - Forces à l'origine du phénomène de micellisation – Considérations thermodynamiques

Comme déjà cité auparavant, la formation de micelles est due à l'effet hydrophobe[13, 20, 84] qui pousse les chaînes alkyles insolubles dans l'eau à s'isoler du milieu aqueux.

Kronberg *et al.*[85-87] ont étudié cet effet hydrophobe et l'ont attribué à 2 causes principales. La première est due à l'arrangement des molécules d'eau autour du soluté. Les molécules d'eau vicinales, donc proches du soluté, ont moins de conformations possibles que les molécules d'eau libres dans le cœur du milieu, ce qui engendre une baisse simultanée de l'entropie et de l'enthalpie. Dans un second temps, l'énergie nécessaire à la création d'une cavité dans le milieu aqueux pour y placer le soluté est très importante, étant donnée la forte cohésion entre les molécules d'eau et l'importante différence de taille entre les molécules d'eau et les molécules hydrocarbonées. Les 2 phénomènes étant contraires, l'ampleur de l'effet hydrophobe sera déterminée par la surface de contact entre l'eau et le soluté.

Afin de minimiser l'énergie libre, la surface de contact entre l'eau et le soluté doit être minimisée par l'agrégation des molécules de soluté. De ce fait, le soluté est spontanément isolé du milieu aqueux. Dans le cas de la micellisation, 2 forces opposées interviennent : l'une est évidemment l'effet hydrophobe qui favorise la formation de micelles par l'agrégation et l'isolement des chaînes hydrophobes dans le cœur de la micelle ; l'autre force est la répulsion des têtes polaires qui restreint le rapprochement des molécules de tensioactif. La formation de micelles de tensioactifs, mêmes pour les composés ioniques, met en évidence que la force due à l'effet hydrophobe dépasse la répulsion électrostatique des têtes polaires et abaisse la distance entre les molécules amphiphiles jusqu'à atteindre un point d'équilibre entre les 2 forces.

3.2.2 - Modèle thermodynamique de la formation de micelles simples

Le système le plus simple permettant de décrire la formation de micelles classiques est celui qui consiste à considérer une séparation de phase : les micelles sont vues comme une phase séparée du milieu ; la cmc est vue comme la concentration de saturation des monomères de tensioactifs dans le milieu. Evidemment, pour des concentrations supérieures à la cmc, seules les micelles sont affectées par l'addition de tensioactif.[13]

Si l'on considère un nombre d'agrégation de n, soit n monomères de tensioactif formant une micelle :

$$n\,M \leftrightarrow M_n \qquad \textbf{Eq. 11}$$

Le potentiel chimique des monomères dans la micelle est considéré indépendant de la température et égal au potentiel chimique standard $\mu°_M$. Les monomères en solution et dans les micelles étant en équilibre, il est possible d'écrire :

$$\mu°_M = \mu°_1 + RTlna_1 \approx \mu°_1 + RTlnx_1 \qquad \textbf{Eq. 12}$$

avec $\mu°_1$ le potentiel chimique standard des monomères en solution, a_1 et x_1 l'activité et la fraction molaire des monomères en solution. Dans les systèmes dilués, le coefficient d'activité des monomères en solution étant proche de 1, a_1 est considérée égale à x_1 dans une première approximation.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

L'énergie libre standard de micellisation est donnée par l'équation suivante :

$$\Delta G^{\circ}_{M} = \mu^{\circ}_{M} - \mu^{\circ}_{1} = RTlnx_1 \qquad \textbf{Eq. 13}$$

Dans ces conditions, x_1 est la fraction molaire à la cmc, donc en exprimant la *cmc en fraction molaire*, on a :

$$\Delta G^{\circ}_{M} = RTln(cmc) \qquad \textbf{Eq. 14}$$

Ce modèle permet donc l'expression et la détermination de l'énergie libre standard à partir de la mesure de la cmc du mélange de tensioactifs considéré.

3.2.3 - Modèle thermodynamique de la formation de micelles mixtes

Pour les systèmes de micelles mixtes décrits par Clint en 1975,[88] le même modèle de séparation de phase peut être appliqué, en considérant cette fois un mélange de 2 tensioactifs.

A une concentration totale en tensioactif c_T inférieure à la cmc du système mixte, cmc_{12}, les concentrations en unimères 1 et 2, c_1 et c_2, s'écrivent :

$$c_1 = \alpha c_T \qquad \textbf{Eq. 15}$$

$$c_2 = (1-\alpha)c_T \qquad \textbf{Eq. 16}$$

avec α la fraction molaire des unimères 1 dans le mélange total en tensioactif.

Au-dessus de la cmc_{12}, la concentration en unimères 1 dans la micelle est $(\alpha c_T - c_1)$ et celle en unimères 2 est $[(1-\alpha)c_T - c_2]$, et c_1, c_2 les concentrations en unimères 1 et 2 restant en solution.

Donc la fraction molaire de l'unimère 1 dans la micelle mixte s'écrit :

$$X_1 = \frac{\alpha c_T - c_1}{c_T - c_1 - c_2} \qquad \textbf{Eq. 17}$$

Si l'on considère que les micelles mixtes se comportent comme un mélange idéal, alors :

$$\mu_{M1} = \mu^{\circ}_{M1} + RTlnX_1 \qquad \textbf{Eq. 18}$$

avec μ_{M1} le potentiel chimique de l'unimère 1 dans une micelle mixte et μ°_{M1} le potentiel chimique de l'unimère 1 dans une micelle pure.

En considérant les coefficients d'activité des unimères libres égaux à 1, alors :

$$\mu_1 = \mu^{\circ}_1 + RTlnc_1 \qquad \textbf{Eq. 19}$$

avec c_1 exprimée en fraction molaire, μ_1 le potentiel chimique de l'unimère 1 en solution et μ°_1 le potentiel chimique standard correspondant.

En utilisant un modèle de séparation de phase, comme présenté pour les systèmes de micelles pures, on peut écrire :

$$\mu^{\circ}_{M1} = \mu^{\circ}_1 + RTln(cmc_1) \qquad \textbf{Eq. 20}$$

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

donc l'équation 20 devient :

$$\mu_{M1} = \mu^{\circ}_1 + RTln(X_1.cmc_1) \quad \textbf{Eq. 21}$$

avec cmc_1 la cmc de l'unimère 1 pur.

A l'équilibre, μ_1 et μ_{M1} sont égaux donc :

$$c_1 = X_1.cmc_1 \quad \textbf{Eq. 22}$$

De la même manière, pour l'unimère 2 :

$$c_2 = (1 - X_1).cmc_2 \quad \textbf{Eq. 23}$$

En combinant les équations précédentes, on écrit :

$$\alpha.cmc_{12} = X_1.cmc_1 \quad \textbf{Eq. 24}$$

$$(1 - \alpha).cmc_{12} = (1 - X_1).cmc_2 \quad \textbf{Eq. 25}$$

En éliminant X_1, on obtient l'équation de Clint :

$$\frac{1}{cmc_{12}} = \frac{\alpha}{cmc_1} + \frac{(1-\alpha)}{cmc_2} \quad \textbf{Eq. 26}$$

Ce modèle qui décrit initialement les systèmes mixtes pour les tensioactifs non ioniques donne de bonnes convergences, surtout dans les cas de micelles à haut nombre d'agrégation pour lesquelles l'approximation du modèle de séparation de phase est meilleure.

Pour rendre compte des comportements non-idéaux, Rubingh[89] utilise le paramètre d'interaction, β, apparaissant dans la théorie des solutions régulières développée par Hildebrand et Scott.[90] Ce paramètre, qui exprime l'interaction entre les 2 tensioactifs en solution et dans la micelle mixte, quantifie la déviation par rapport au comportement idéal (obtenu pour β=0) et intervient sur les coefficients d'activité :

$$lnf_1 = \beta(1 - X_1)^2 \quad \textbf{Eq. 27}$$

$$lnf_2 = \beta(1 - X_2)^2 = \beta X_1^2 \quad \textbf{Eq. 28}$$

Dans ce cas, les coefficients d'activité ne sont plus négligés et les équations 26 et 27 donnent :

$$\alpha.cmc_{12} = f_1 X_1.cmc_1 \quad \textbf{Eq. 29}$$

$$(1 - \alpha).cmc_{12} = f_2(1 - X_1).cmc_2 \quad \textbf{Eq. 30}$$

β (Eq 27 et 28) et les coefficients d'activité (Eq. 29 et 30) sont calculés après résolution de la formule suivante, obtenue en combinant les équations 26 à 29 :

$$X_1^2.ln\left[\frac{\alpha.cmc_{12}}{X_1.cmc_1}\right] = (1 - X_1)^2 ln\left[\frac{(1-\alpha)cmc_{12}}{(1-X_1)cmc_2}\right] \quad \textbf{Eq. 31}$$

X_1 est déterminé en utilisant des algorithmes itératifs et d'après les valeurs expérimentales des cmc mixtes.

Des valeurs négatives de β indiquent une interaction attractive entre les molécules des 2 tensioactifs conduisant à la comicellisation de ces tensioactifs, tandis qu'une valeur positive traduit des interactions répulsives.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

3.3- Auto-association de systèmes mixtes à base de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$

3.3.1 - Cmc et taille des micelles en fonction de la composition du mélange

Les cmc des mélanges **C_8E_4 / $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$** en solution aqueuse ont été déterminées à 25 °C à partir de mesures de tensiométrie, conductimétrie et diffusion dynamique de la lumière (DLS) en fonction de la quantité totale de tensioactif et pour différentes fractions molaires d'ammonium quaternaires dans le mélange de tensioactifs (α, Eq 31).

$$\alpha = \frac{nb\ mole\ [(C_8)_2N(C_1)_2N^+]}{nb\ mole\ total\ de\ tensioactifs} \qquad \textbf{Eq. 32}$$

Les résultats en fonction de la composition sont résumés dans le tableau 18.

*Remarque : dans cette partie, l'analyse des micelles mixtes nécessite de définir **le tensioactif cationique comme étant un seul ammonium quaternaire**. De ce fait, toutes les concentrations concernant le tensioactif cationique sont exprimées en concentrations en molécules d'ammonium quaternaires, soit 2 fois la concentration en $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ normalement utilisée.*

Tableau 18. *Cmc obtenues à 25 °C par conductimétrie, tensiométrie et DLS pour différentes fractions massiques en $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ en mélange avec C_8E_4.*

	cmc [mmol/l]			
α	**Conductimétrie**	**tensiométrie**	**DLS**	**moyenne**
0	-	8,2	9,9	9,05 ± 0,85 (8,5)[a]
0,4	12,0	9,2	7,8	9,67 ± 2,33
0,67	14,1	8,8	12,9	11,93 ± 3,13
0,84	16,7	10,1	16,8	14,53 ± 4,43
1	20,2	16,0	-	18,10 ± 2,10

[a] ref 13

Les variations entre les méthodes de mesures sont dues aux spécificités de chaque méthode.[66] Cependant, nous pouvons noter que les valeurs obtenues par les différentes méthodes sont globalement cohérentes. De ce fait, seule la valeur moyenne sera retenue pour la suite de l'étude, notamment lors de la discussion des interactions intervenant dans ce système mixte et présentée en partie **3.3-**. Nous pouvons également remarquer que les cmc des mélanges sont comprises entre les 2 valeurs des cmc des tensioactifs purs.

La figure 23 présentée ci-après compare les variations en fonction de α des cmc moyennes du système mixte réel avec celles des cmc théoriques calculées pour le système mixte idéal d'après l'équation de Clint (eq. 25).

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

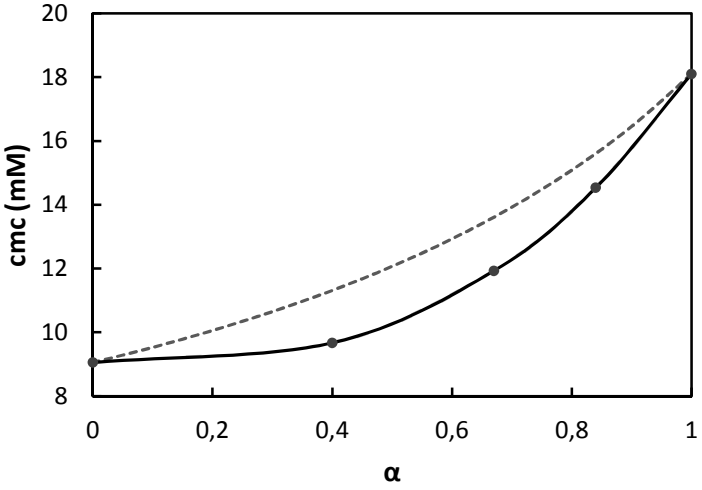


Figure 23. *Evolution de la cmc du système mixte C_8E_4 / $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ à 25 °C en fonction de la fraction molaire en tensioactif cationique : (—) valeurs expérimentales ; (---) modèle idéal de Clint.*

L'écart à l'idéalité met en évidence la présence de fortes interactions entre les 2 tensioactifs ce qui entraîne une agrégation à des concentrations plus faibles que celles attendues d'après le modèle de Clint.

Ces interactions seront plus largement caractérisées et discutées dans la partie ***3.3-***.

La taille des micelles formées lors de la mise en solution des mélanges C_8E_4/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ pour des concentrations supérieures aux cmc du mélange a été déterminée par DLS à l'aide du Zetasizer S (Malvern), en fonction de la fraction molaire d'ammonium quaternaire dans le mélange de tensioactifs.

Tableau 19. *Diamètre hydrodynamique des micelles mixtes à 25°C déterminé par DLS pour différentes fractions massiques en* $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ *dans le mélange de tensioactifs.*

α	diamètre (nm)
0	5,41
0,40	4,79
0,67	4,33
0,85	4,13
1	3,25

On constate que le diamètre décroit progressivement et de manière quasi linéaire avec l'augmentation de la fraction d'ammonium quaternaire dans le mélange, comme attendu puisque la taille des micelles de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ est plus faible que celle de C_8E_4. De plus, des observations similaires ont déjà été rapportées dans la littérature. Dubin[91] rapporte la même observation dans son étude sur des mélanges de SDS et Triton X-100 (≈ *i*-$C_8PhE_{9,5}$) en l'absence d'électrolyte, résultats confirmés et précisés pour le même mélange de tensioactifs par Tokiwa et Aigami[92] à partir de résultats de diffusion statique de la lumière. Ce phénomène doit être attribué aux variations induites sur la surface de la tête polaire moyenne du mélange de tensioactifs. La présence du tensioactif non ionique, comme lors de l'addition d'un alcool en tant que co-tensioactif, masque les charges des ammonium quaternaires et réduit les répulsions électrostatiques entre eux. Il en résulte une surface de tête polaire moyenne plus faible, donc un paramètre d'empilement plus grand, soit un nombre d'agrégation et une taille de micelle plus élevés à mesure que la quantité en tensioactif non ionique augmente.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

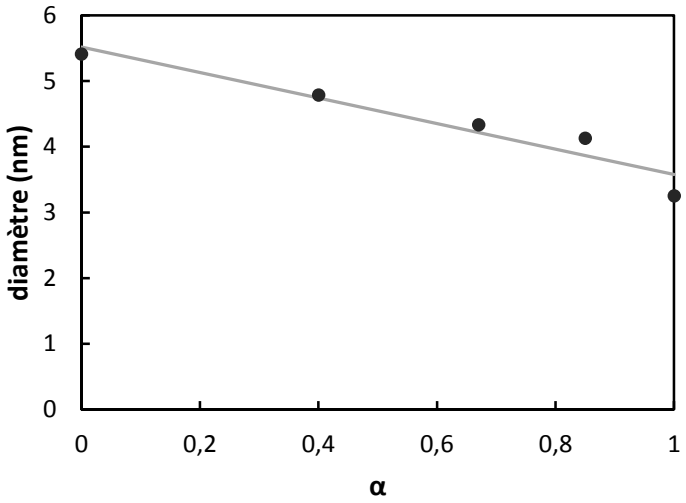


Figure 24. *Variation du diamètre des micelles mixtes en fonction de la composition du mélange de tensioactif.*

3.3.2 - Diagramme binaire eau/C_8E_4 – Effet de l'addition de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$

Les tensioactifs non ioniques présentent le phénomène de la solubilité inverse, c'est-à-dire que leur solubilité dans l'eau diminue lorsque la température augmente contrairement au comportement des tensioactifs cationiques. Ainsi, un tensioactif non ionique qui serait soluble à une certaine température laisse apparaître une phase insoluble à une température plus élevée, spécifique pour chacun d'eux, appelée point de trouble. Ce point de trouble est dû à une déshydratation des motifs éthoxy de la tête polaire causée par l'élévation de température. La tête polaire du tensioactif devient donc moins hydrophile, jusqu'à ne plus être suffisante pour maintenir la solubilisation de la partie hydrophobe provoquant ainsi la séparation du système et l'apparition d'un trouble.[93] En pratique, le diagramme de phase d'un mélange eau/C_iE_j représenté en fonction de la température et de la concentration en tensioactif est constitué d'une courbe de solubilité séparant les domaines monophasique et biphasique.

Le point de trouble a été déterminé en fonction du pourcentage massique en tensioactifs (γ) dans l'eau d'un mélange $C_8E_4/[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ à 1% de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ (δ = 1). Les courbes de solubilité obtenues sont présentées en figure 25.

$$\gamma = \frac{masse\ totale\ en\ tensioactifs}{masse\ tensioactifs + masse\ eau} \times 100 \qquad \textbf{Eq. 33}$$

$$\delta = \frac{masse\ de\ [(C_8)_2N(C_1)_2N]_2MoO_4}{masse\ totale\ en\ tensioactifs} \times 100 \qquad \textbf{Eq. 34}$$

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

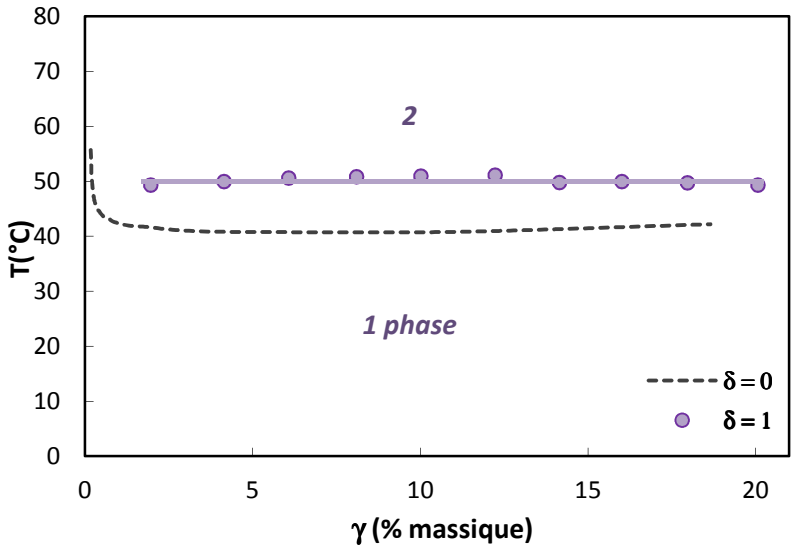


Figure 25. *Diagrammes de phase de C_8E_4/H_2O (δ = 0 ; repris d'après ref 94) et $C_8E_4/[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4/H_2O$ avec 1% massique de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ dans le mélange de tensioactifs (δ = 1).*

L'ajout d'une très faible quantité de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ induit un déplacement du point de trouble à de plus hautes températures : pour 1% massique de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ dans le mélange de tensioactif, le point de trouble est augmenté de 10 °C. La zone micellaire du diagramme de phase eau/tensioactif est donc plus importante. Il est important de préciser qu'aucune formation de cristaux liquides n'a été observée pour les échantillons étudiés jusque la température maximale de 80 °C, alors que des études portant sur des systèmes mixtes similaires rapportent la formation de cristaux liquides.[95]

Cet effet sur la température est celui attendu puisque $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$, plus hydrophile que C_8E_4, aide à cosolubiliser le tensioactif non ionique retardant ainsi la séparation de phase du système.[13] De tels comportements ont déjà été reportés dans la littérature pour des mélanges de tensioactifs cationique/non ionique et des mélanges anionique/non ionique. Silas et Kaler[95-96] ont étudié l'interaction de $[C_{12}N(C_1)_3]Br$ avec $C_{12}E_6$ et C_8E_3. Ils ont observé un déplacement du point de trouble de 15 °C après ajout de 1% de tensioactif cationique à $C_{12}E_6$ et 2% de tensioactif cationique à C_8E_3. Dans les 2 cas, la formation de cristaux liquides (phase lamellaire) a été observée avec l'augmentation de la stabilité à la température du système tensioactifs/eau. Les auteurs indiquent également que l'addition de quantités plus importantes de tensioactif cationique ne permettait pas d'augmenter encore la valeur du point de trouble.

Valaulikar et Manohar[97] ont quant à eux étudié l'effet de différents additifs, dont le dodécylsulfate de sodium (SDS), sur le point de trouble du Triton X-100 (isooctylphénoxy polyéthoxyéthanol avec un nombre moyen d'éthoxylats de 9,5). Selon eux, l'augmentation du point de trouble est le résultat de l'incorporation de tensioactifs ioniques dans les micelles non ioniques donnant des micelles mixtes chargées. Les répulsions électrostatiques entre les micelles chargées diminuent la tendance à l'agrégation de ces micelles et donc la séparation de phase.

Enfin, Vora *et al.*[98] ont comparé l'effet d'un tensioactif cationique et d'un tensioactif anionique sur le point de trouble du Triton X-100. Ils ont constaté que l'effet apporté par le tensioactif cationique, le bromure de tétradécyltriméthylammonium (TTAB), est plus important que celui du tensioactif anionique, le SDS. Ils attribuent cette différence à la longueur de la chaîne hydrophobe plus qu'à la nature de la tête polaire ionique. Le TTAB ayant une plus longue partie hydrophobe, sa pénétration dans les micelles de Triton X-100 est facilitée conduisant à une plus importante densité de charge à la surface de la micelle. L'augmentation du point de trouble est donc plus importante dans le cas du TTAB que dans celui du SDS.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

3.4- Interaction entre C_iE_j et ammonium quaternaires – Comicellisation

Comme il a été observé d'après la figure 23, les différences de valeurs entre les cmc mesurées et celles prédites par le modèle de Clint indiquent l'existence d'une interaction entre le C_8E_4 et le $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ et confirme la formation de micelles mixtes. De telles interactions entre tensioactifs ioniques et non ioniques ont déjà été rapportées dans la littérature.[73, 76, 99-101]

Afin de quantifier les interactions entre les deux tensioactifs au sein des micelles, la composition dans la micelle, X_1, a été estimée par résolution de l'équation 30 d'après la théorie de Rubingh pour les différentes compositions étudiées, et les coefficients d'activité, f_1 et f_2, et le paramètre d'interaction, β, ont été calculés à partir des valeurs de X_1. Toutes ces valeurs sont rassemblées dans le tableau 20.

Les valeurs négatives de β obtenues pour toutes les compositions indiquent que l'interaction entre les deux tensioactifs dans la micelle mixte est plus forte que celle des deux unimères en solution. Le système est donc favorable à la comicellisation. Ces valeurs ne sont cependant pas aussi basses que celles rapportées dans la littérature, puisque, pour les mélanges tensioactifs ioniques/non ioniques décrits dans la littérature, les valeurs de β sont le plus souvent comprises entre -1 et -5.[73, 76] Rodenas et ses collaborateurs rapportent par exemple des valeurs de β de -2,37 à -3,46 pour les mélanges $C_{12}E_4$/CTAB.[76] Pour des mélanges tensioactifs anioniques/cationiques qui présentent des effets de synergie bien plus importants, les valeurs de β sont généralement très négatives.[102-103]

Tableau 20. *Paramètres physicochimiques des micelles mixtes C_8E_4/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ déterminés d'après la théorie des solutions régulières de Rubingh.*

α	cmc (mM)	X_1	f_1	f_2	β	$\Delta G°_M$ (KJ/mol)
0	9,05	0	-	-	-	-21,63
0,40	9,67	0,309	0,692	0,929	-0,77	-21,46
0,67	11,93	0,502	0,881	0,871	-0,53	-20,94
0,85	14,53	0,705	0,966	0,819	-0,40	-20,45
1	18,10	1	-	-	-	-19,90

On remarque que la valeur de β dépend de la composition du mélange de tensioactifs. Ainsi, plus la fraction en C_8E_4 est élevée, plus les interactions entre les tensioactifs sont fortes. Quand la quantité de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ est élevée, les répulsions électrostatiques entre les têtes polaires cationiques sont fortes et diminuent de ce fait la cohésion dans les micelles mixtes. Il en résulte une interaction entre les tensioactifs relativement faible et des valeurs de β moins basses. Les molécules de tensioactifs non ioniques venant masquer les répulsions électrostatiques entre les têtes polaires cationiques, leur incorporation dans des micelles chargées permet d'augmenter la stabilité électrostatique des micelles mixtes, augmentant l'interaction entre les tensioactifs et abaissant de ce fait le paramètre d'interaction. On note également que les valeurs de X_1, quantité d'ammonium quaternaire dans la micelle mixte, sont inférieures aux valeurs de α, indiquant donc qu'une part relativement importante de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ reste sous forme d'unimères dissous dans la solution.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

L'énergie libre de micellisation pour les systèmes mixtes, $\Delta G°_M$, a été calculée selon le modèle de séparation de phase (voir équation 13) pour tous les mélanges. Les valeurs sont toutes négatives, indiquant que la micellisation des systèmes mixtes est favorisée pour toutes les compositions étudiées. De plus, on remarque que $\Delta G°_M$ augmente avec la quantité de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ présente dans le mélange, donc que la comicellisation est d'autant plus favorisée que la quantité de tensioactifs cationiques est faible. Cette remarque rejoint les conclusions faites d'après l'évolution de β en fonction de la composition du mélange : en augmentant la fraction de tensioactif cationique dans la micelle, la charge de l'agrégat augmente et les répulsions électrostatiques induites opposent une résistance à l'incorporation de nouvelles molécules cationiques.[71] La comicellisation est donc d'autant plus favorisée que la fraction de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ est faible.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Conclusions

L'étude des caractéristiques physiques des différents sels de diméthyldioctylammonium, $[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$ (avec X^{m-} = $W_2O_{11}^{2-}$, ReO_4^-, ClO_4^-, I^-, SCN^-, salicylate, NO_3^-, WO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, SO_4^{2-}, HSO_4^-, F^-, acétate, Cl^-, HCO_3^-, $CH_3SO_3^-$, Br^-), a mis en évidence la forte influence du contre-ion sur leur comportement en solution aqueuse, et notamment l'influence majeure de la force de la liaison ionique entre l'ammonium et son contre-ion sur le rapport hydrophile/lipophile du tensioactif et sur son paramètre d'empilement.

Tout d'abord, la solubilité dans l'eau et la température de Krafft du diméthyldioctylammonium sont particulièrement sensibles à la nature du contre-ion qui lui est associé. De même, la caractérisation par RMN a révélé une dépendance du déplacement chimique relatif des groupements NCH_2 et NCH_3 vis-à-vis de la nature du contre-ion. Ces effets ont été attribués aux différences de force de la liaison entre l'ammonium et son contre-ion pour les différents anions. En effet, la force de la liaison ionique est déterminée par l'affinité entre l'ammonium et l'anion. Les ammoniums quaternaires, qui sont des ions monovalents de gros volumes et donc fortement polarisables, sont classés parmi les ions mous et peu hydratés. Selon la théorie de concordance entre affinité pour l'eau, ils se lient fortement aux anions du même type, c'est-à-dire mous et faiblement hydratés, conduisant à des sels peu solubles dans l'eau et réciproquement. Les données expérimentales ont été complétées par des calculs théoriques, puis confrontées aux différentes théories rencontrées dans la littérature. Finalement, cette étude nous a permis d'étendre la classique série d'anions de Hofmeister à de nouveaux ions, dont les anions catalytiques qui sont l'objet principal de ce travail de thèse.

Dans un deuxième temps, les propriétés physicochimiques de ces mêmes sels de diméthyldioctylammonium ont été déterminées grâce à différentes techniques. Cette fois encore, comme attendu d'après les études rapportées dans la littérature, les propriétés physicochimiques et notamment les valeurs de cmc sont fortement dépendantes de la nature du contre-ion et de son degré de liaison à l'ammonium. Il a par ailleurs été mis en évidence que certains anions (Cl^-, $CH_3SO_3^-$ et HCO_3^-) ont la particularité de provoquer une agrégation progressive des diméthyldioctylammonium, avec la formation d'agrégats prémicellaires avant la cmc. La forme et la taille des agrégats formés par $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ et par $[(C_8)_2N(C_1)_2]Cl$ ont été déterminées plus précisément par diffusion de neutron. Ces deux composés conduisent à la formation de micelles ellipsoïdales, avec une préagrégation du $[(C_8)_2N(C_1)_2]Cl$ sous forme de disques confirmée pour les concentrations comprises entre 10 et 30 mM.

Enfin, les interactions entre le molybdate de diméthyldioctylammonium et un tensioactif non ionique ont été étudiés. Il a été mis en évidence que l'ajout du tensioactif cationique dans une solution aqueuse de C_8E_4 augmente la valeur du point de trouble, grâce à une augmentation de l'hydrophilie des micelles qui incluent des tensioactifs cationiques, ce qui retarde la séparation de phase du système. D'autre part, les mesures expérimentales de cmc des systèmes $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4/C_8E_4$ avec différents fractions de tensioactifs cationiques ont été exploitées à partir d'un modèle thermodynamique décrivant les micelles mixtes. Il en est ressorti que de fortes interactions attractives avaient lieu entre les 2 tensioactifs entraînant leur comicellisation. Les résultats ont également montré que l'incorporation de molécules amphiphiles cationiques est favorisée pour les faibles quantités d'ammonium quaternaire. Ce phénomène est dû au fait que l'intégration de nouvelles molécules cationiques à une micelle mixte déjà chargée positivement est thermodynamiquement moins favorable à mesure de l'augmentation de la fraction massique de tensioactif cationique.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Les résultats et conclusions de ce premier chapitre ont mis en évidence la forte influence de la nature du contre-ion sur les propriétés physicochimiques des sels de diméthyldioctylammonium. Il est donc évident que ces effets devraient se retrouver dans le comportement de mélanges eau/solvant/tensioactif présenté dans le second chapitre. De plus, l'utilisation des tensioactifs catalytiques pour les réactions d'oxydation par H_2O_2 impliquant la formation d'anions intermédiaires peroxydés, la connaissance des effets d'ion sur le comportement en solution aqueuse et en système ternaire eau/solvant/tensioactif sera un outil essentiel à la compréhension des phénomènes physicochimiques impliqués pendant les réactions en microémulsions triphasiques.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Partie expérimentale

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

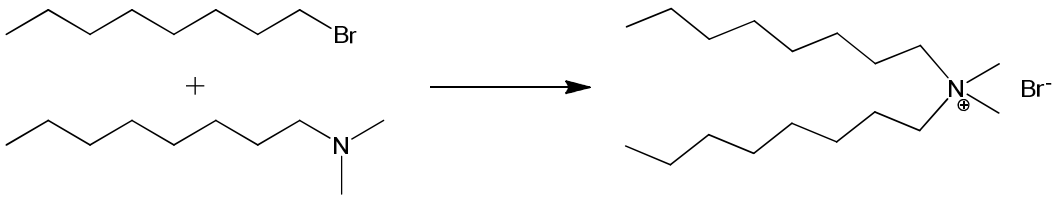
© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

1. Préparation et pureté des *n*-dialkyldiméthylammonium $[(C_n)_2N(C_1)_2]_mX$

1.1- Synthèse des sels de diméthyl-*n*-dioctylammonium $[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$

- **Etape 1 : Préparation de $[(C_8)_2N(C_1)_2]Br$**

Le bromure de diméthyldioctylammonium est obtenu par alkylation de la *N,N*-diméthyloctylamine par le bromure d'octyle dans l'acétonitrile. 28,970 g (0,15 mol) de bromure d'octyle et 23,595 g (0,15 mol) de diméthyloctylamine sont introduits dans un ballon de 1 L contenant 300 mL de CH_3CN. Le ballon, équipé d'un réfrigérant à eau, est porté à reflux pendant 12 heures. La conversion (> 95%) est suivie par RMN ^1H. Après évaporation du solvant, on obtient une pâte orangée, le $[(C_8)_2N(C_1)_2]Br$, que l'on purifie par 3 à 4 extractions successives à l'hexane (50 ml) puis au dichlorométhane (50 ml). L'extraction à l'hexane permet d'éliminer les traces de bromure d'octyle n'ayant pas réagi. La phase aqueuse contient l'amine, n'ayant pas réagi, ainsi que le bromure de diméthyldioctylammonium. L'ajout de dichlorométhane entraîne le bromure d'ammonium dans cette phase organique alors que l'amine reste dans la phase aqueuse. Ces phases organiques sont rassemblées et évaporées pour donner une huile légèrement jaune. Cette huile est dissoute dans le minimum d'eau puis la solution est lyophilisée pour donner 39,33 g (rendement = 75 %) d'un solide cireux incolore très hygroscopique et donc conservé au dessiccateur (P_2O_5/vide). Le bromure de diméthyldioctylammonium ainsi obtenu présente une pureté supérieure à 99 % d'après son analyse élémentaire.



Eq. 35

- **Etape 2 : Echange d'anion**

Pour les composés préparés par échange d'ions (tableau 21, **entrées 2 à 15**), 100 mL de résine Amberlite® IRA-400(Cl) sont mis à gonfler dans 300 mL d'eau milliQ pendant 10 min, puis introduite dans une colonne de verre de diamètre 2 cm. Il est important de toujours maintenir la résine humide de manière à obtenir une répartition homogène et ainsi limiter des parcours préférentiels. La résine est conditionnée en faisant passer 500 mL d'une solution de soude à 10% en poids au goutte à goutte (débit ≈ 2 ml/min). Elle est ensuite rincée avec de l'eau MilliQ jusqu'à obtenir un pH neutre en sortie de colonne. 6,0 g de $[(C_8)_2N(C_1)_2]Br$ (99%) sont dissous dans 100 mL d'eau MilliQ. La solution est passée au goutte à goutte sur la résine conditionnée, et collectée dans un ballon sous bullage d'argon. Puis la résine est lavée à l'eau jusqu'à obtenir un pH neutre en sortie de colonne (≈ 250 mL d'eau, au goutte à goutte, qui sont ajoutés à la solution précédente). 5 mL de la solution d'hydroxyde d'ammonium sont dosés en présence de bleu de bromothymol par une solution d'acide chlorhydrique (0,02 M) préalablement étalonnée par une solution de soude.

Pour les sels correspondants aux **entrées 2 à 12** du tableau 21, 100 mL de solution aqueuse de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]OH$** (0,05 M) sont introduits dans un ballon et 5 mmol de l'acide correspondant au contre-ion désiré sont ajoutés sous vive agitation. La solution obtenue, limpide ou laiteuse selon les contre-ions, est ensuite lyophilisée. La substance résultante, dont l'aspect dépend du contre-ion associé, est placée au

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

dessiccateur sous P_2O_5/vide. Après une semaine au dessiccateur, on obtient un produit sec mais hygroscopique dont la pureté est déterminée par analyse élémentaire (> 99%).

Pour **$[(C_8)_2N(C_1)_2]HCO_3$**, 100 mL de solution aqueuse de $[(C_8)_2N(C_1)_2]OH$ (0,05 M) sont introduits dans un bicol de 250 mL et mis sous bullage de dioxyde de carbone jusqu'à l'obtention d'un pH égal à 6,3. La solution limpide est ensuite lyophilisée. Le solide blanc est placé au dessiccateur sous P_2O_5/vide. Après une semaine au dessiccateur, on obtient un solide sec mais hygroscopique dont la pureté est déterminée par analyse élémentaire (> 99%).

Le sel à base de **tétraperoxoditungstate** (**$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2W_2O_{11}$**) ne peut être préparé que par le procédé d'extraction puisque son contre-ion n'existe pas sous forme acide. Les meilleurs rendements ont été obtenus à partir du $[(C_8)_2N(C_1)_2]Cl$ et d'un excès de tétraperoxoditungstate de potassium, $K_2W_2O_{11}$, en mélange biphasique eau / dichlorométhane. La préparation du $K_2W_2O_{11}$ se fait à partir de tungstate de potassium, K_2WO_4, par action d'eau oxygénée en milieu acide. 6,0 g de K_2WO_4 sont dissous dans 45 ml d'eau puis 18 ml d'eau oxygénée à 50% sont ajoutés lentement. Environ 20 ml d'une solution d'HCl 1M sont ensuite ajoutés au goutte à goutte, de manière à obtenir une solution incolore limpide à partir de la solution initialement jaune et trouble. Le tout est placé 48 heures au réfrigérateur jusqu'à précipitation de cristaux blancs. Après filtration sur fritté et lavage à l'éthanol, 5,69 g de cristaux de $K_2W_2O_{11}$ sont obtenus. Pour la préparation du $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2W_2O_{11}$, 0,3886 mol de $K_2W_2O_{11}$ et 0,1356 mol de $[(C_8)_2N(C_1)_2]Cl$ sont introduits dans un flacon en verre non bouché, puis 5 ml d'eau et 5 ml de dichlorométhane sont ajoutés et le tout est mis sous agitation vigoureuse pendant 1 heure. La phase organique est enfin séparée et le solvant évaporé. Après lyophilisation, le solide, $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2W_2O_{11}$, obtenu présente une pureté supérieure à 99,0%.

Pour les sels à base de **molybdate (**$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$**)** et de **tungstate (**$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$**)**, 100 mL de solution aqueuse de $[(C_8)_2N(C_1)_2]OH$ (0,05 M) sont introduits dans un bicol de 250 mL sous bullage d'argon. On ajoute 0,360 g (2,5 mmol) de MoO_3 pour le molybdate, ou 0,625 g (2,5 mmol) de H_2WO_4 pour le tungstate, et on laisse sous agitation pendant 24 h. Après filtration sur papier filtre, on récupère une solution limpide qui est ensuite lyophilisée. Le solide blanc est placé au dessiccateur sous P_2O_5/vide. Après une semaine au dessiccateur, on obtient un solide sec mais hygroscopique dont la pureté est déterminée par analyse élémentaire (> 99%).

Pour les iodure (**$[(C_8)_2N(C_1)_2]I$**), thiocyanate (**$[(C_8)_2N(C_1)_2]SCN$**) et chlorate (**$[(C_8)_2N(C_1)_2]ClO_4$**) de diméthyldioctylammonium obtenus par extractions (entrées 17 à 19), 1,0 g (2,8 mmol) de $[(C_8)_2N(C_1)_2]Br$ (99%) sont dissous dans 100 mL d'eau MilliQ. 2,8 mmol du sel de sodium correspondant au contre-ion voulu sont dissous dans le minimum d'eau MilliQ puis ajoutés à la solution précédente. L'émulsion obtenue, constituée de la phase aqueuse contenant le bromure de sodium et du sel de diméthyldioctylammonium sous forme de liquide ionique, est centrifugée jusqu'à séparation complète des 2 phases. La phase organique correspondant au tensioactif est prélevée puis lavée avec 5 ml d'eau MilliQ. Après centrifugation et séparation des 2 phases, la phase organique est lyophilisée pour donner une huile visqueuse jaune pâle que l'on place au dessiccateur sous P_2O_5/vide et dont la pureté est déterminée par analyse élémentaire (> 99%).

Les méthodes de préparation, les rendements obtenus et l'aspect des sels de diméthyldioctylammonium sont résumés dans le tableau 21.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Tableau 21. *Préparation des sels de diméthyldioctylammonium.*

entrée	Contre-ion	Masse molaire	Préparation	Origine du contre-ion	Aspect (à 25°C)	Rdt (%)
1	Br^-	350,42		[a]	solide cireux incolore	98
2	SO_4^{2-}	637,11	échange d'ions	H_2SO_4	poudre blanche	94
3	HSO_4^-	367,59	échange d'ions	H_2SO_4	poudre blanche	93
4	F^-	289,52	échange d'ions	HF	poudre blanche	96
5	Salicylate	407,63	échange d'ions	Acide salicylique	liquide visqueux jaune pâle	98
6	Acétate	329,57	échange d'ions	Acide acétique	liquide visqueux jaune pâle	92
7	Cl^-	305,97	échange d'ions	HCl	solide cireux incolore	95
8	$CH_3SO_3^-$	365,61	échange d'ions	CH_3SO_3H	gel jaune pâle	96
9	NO_3^-	332,53	échange d'ions	HNO_3	gel jaune pâle	98
10	ReO_4^-	520,73	échange d'ions	$HReO_4$	solide cireux incolore	93
11	HCO_3^-	331,54	échange d'ions	CO_2(g)	poudre blanche	95
12	MoO_4^{2-}	700,98	échange d'ions	MoO_3	poudre blanche	93
13	WO_4^{2-}	788,89	échange d'ions	H_2WO_4	poudre blanche	93
14	$W_2O_{11}^{2-}$	1083,8	extraction	$K_2W_2O_{11}$	poudre blanche	95
15	SCN^-	328,60	extraction	NaSCN	liquide visqueux jaune pâle	95
16	I^-	397,42	extraction	NaI	huile/gel jaune pâle	99
17	ClO_4^-	305,97	extraction	$NaClO_4$	liquide visqueux jaune pâle	97

[a] synthèse à partir de diméthyloctylamine et de bromooctane

1.2- Synthèse des sels de didécyldiméthylammonium $[(C_{10})_2N(C_1)_2]_mX$

$[(C_{10})_2N(C_1)_2]Br$ est obtenu de la même manière que $[(C_8)_2N(C_1)_2]Br$, par alkylation de la *N,N*-diméthyldécylamine par le bromure de décyle dans l'acétonitrile.

$[(C_{10})_2N(C_1)_2]_2MoO_4$, $[(C_{10})_2N(C_1)_2]_2WO_4$ et **$[(C_{10})_2N(C_1)_2]Cl$** ont été préparés par échange d'ions, comme décrit précédemment. Les sels de didécyldiméthylammonium ayant une solubilité dans l'eau inférieure à celle de leurs homologues à chaînes octyles, la colonne échangeuse d'ions a été conditionnée avec un mélange eau/éthanol dans les proportions volumiques 60/40 afin de prévenir la précipitation des didécyldiméthylammonium dans la colonne. De même, la solution de $[(C_{10})_2N(C_1)_2]Br$ a été préparée avec ce même mélange eau/éthanol.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Tableau 22. ***Préparation des sels de didécyldiméthylammonium.***

entrée	Contre-ion	Masse molaire	Préparation	Origine du contre-ion	Aspect (à 25°C)	Rdt (%)
1	Br^-	350,42	synthèse à partir de diméthyldécylamine et de bromodécane		poudre blanche	95
2	Cl^-	305,97	échange d'ions	HCl	poudre blanche	96
3	MoO_4^{2-}	700,98	échange d'ions	MoO_3	poudre blanche	93
4	WO_4^{2-}	788,89	échange d'ions	H_2WO_4	poudre blanche	98

1.3- Analyses : techniques et matériel

Les spectres RMN ont été enregistrés sur des spectromètres BRUKER AVANCE 300 MHz avec une sonde QNP inverse Z-GRAD pour tubes de 5 mm pour les spectres ^1H et ^{13}C, et avec une sonde accordable BBI pour tubes de 5mm pour les spectres ^{14}N. Les spectres RMN ^1H (300 MHz) et ^{13}C (75 MHz) sont référencés par rapport au TMS ou au signal résiduel du solvant deutéré. Sauf mention contraire, tous les spectres RMN ont été mesurés à 300 K. Les caractéristiques spectroscopiques sont présentées de la manière suivante : δ (m, nombre de noyaux, attribution) avec δ : déplacement chimique (en ppm), m : multiplicité. Les abréviations utilisées pour les multiplicités des signaux RMN sont les suivantes : s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, quin = quintuplet, m = multiplet. Les analyses élémentaires réalisées au Service Central d'Analyse du CNRS (échangeur de Solaize, Chemin du canal – 69360 Solaize). Les points de fusion ont été déterminés à l'aide d'un banc Kofler Reichert Austria, type 7841.

1.4- Pureté et caractérisation

Les spectres ^1H, ^{13}C et ^{14}N ont été enregistrés pour tous les sels de diméthyldioctylammonium dans $CDCl_3$ à une concentration de 0,1M (sauf pour $W_2O_{11}^{2-}$ enregistré à 0,01M).

- **Chlorure de dimethyl-di-n-octylammonium: $[(C_8)_2N(C_1)_2]Cl$**

RMN ^1H : δ (ppm) = 0.86-0.90 (m, 6H; CH_3), 1,27-1,36 (m, 20H; CH_2), 1,69 (m, 4H; N-CH_2-CH_2), 3.43 (s, 6H; NCH_3), 3.50 (m, 4H; NCH_2).
RMN ^{13}C : δ (ppm) = 14.0, 22.5, 22.7, 26.2, 29.0, 29.1, 31.6, 51,3, 63.6.
RMN ^{14}N : δ (ppm) = -325.228.
Analyse élémentaire : ($C_{18}H_{40}N$; Cl); 1/3(H_2O) ; calc. : C, 69.30%; H, 13.14%; N, 4.49%; O, 1.71%; Cl, 11.36% ; exp. : C, 68.96%; H, 13.57%; N, 4.46%; O, 1.79%; Cl, 11.18%.
Température de fusion = 75 °C.

- **Bromure de dimethyl-di- n -octylammonium: $[(C_8)_2N(C_1)_2]Br$**

RMN ^1H : δ (ppm) = 0.85-0.89 (m, 6H; CH_3), 1.20-1.50 (m, 20H; CH_2), 1.67 (m, 4H; N-CH_2-CH_2), 3.41 (s, 6H; NCH_3), 3.50-3.56 (m, 4H; NCH_2).
RMN ^{13}C : δ (ppm) = 14.2, 22.7, 22.7, 26.2, 29.1, 29.3, 31.9, 51.3, 63.7
RMN ^{14}N : δ (ppm) = -324.911.
Analyse élémentaire : ($C_{18}H_{40}N$; Br); 1/2(H_2O) ; calc. : C, 60.15%; H, 11.50%; N, 3.90%; O, 2.23%; Br, 22.23% ; exp. : C, 59.74%; H, 11.38%; N, 3.91%; O, 2.80%; Br, 21.80%
Température de fusion = 65 °C.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

- **Iodure de dimethyl-di- *n* -octylammonium: $[(C_8)_2N(C_1)_2]I$**

RMN ^1H : δ (ppm) = 0.86-0.90 (m, 6H; CH_3), 1.25-1.36 (m, 20H; CH_2), 1.64 (m, 4H; N-CH_2-CH_2), 3.43 (s, 6H; NCH_3), 3.53 (m, 4H; NCH_2).
RMN ^{13}C : δ (ppm) = 13.8, 22.5, 22.5, 26.2, 29.0, 29.3, 31.7, 51.3, 63.6.
Analyse élémentaire : ($C_{18}H_{40}N$; I) ; calc.: C, 53.91%; H, 10.15%; N, 3.49%; O, 0.80%; I, 31.65% ; exp. : C, 53.35%; H, 10.68%; N, 3.62%; O, 1.08%; I, 31.27%.
Température de fusion < 25 °C.

- **Fluorure de dimethyl-di- *n* -octylammonium: $[(C_8)_2N(C_1)_2]F$**

RMN ^1H : δ (ppm) =0.85-0.90 (m, 6H; CH_3), 1.22-1.33 (m, 20H; CH_2), 1.66 (m, 4H; N-CH_2-CH_2), 3.29 (s, 6H; NCH_3), 3.33 (m, 4H; NCH_2).
RMN ^{13}C : δ (ppm) = 13.8, 22.5, 22.9, 26.2, 29.0, 29.2, 31.6, 51.1, 63.9.
RMN ^{14}N : δ (ppm) = -325.906.
Analyse élémentaire : ($C_{18}H_{40}N$; F); 2(H_2O) ; calc. : C, 66.41%; H, 13.62%; N, 4.30%; O, 9.83%; F, 5.84% ; exp. : C, 66.91%; H, 13.73%; N, 4.29%; O, 9.40%; F, 5.67%.
Température de fusion = 84 °C.

- **Sulfate de dimethyl-di- *n* -octylammonium: $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2SO_4$**

RMN ^1H : δ (ppm) =0.85-0.90 (m, 6H; CH_3), 1.25-1.34 (m, 20H; CH_2), 1.63 (m, 4H; N-CH_2-CH_2), 3.32 (m, 4H; NCH_2), 3.37 (s, 6H; NCH_3).
RMN ^{13}C : δ (ppm) = 14.0, 22.5, 22.7, 26.2, 29.0, 29.1, 31.6, 51.3, 63.6.
RMN ^{14}N : δ (ppm) = -325.755.
Analyse élémentaire : (2($C_{18}H_{40}N$); SO_4); 4(H_2O) ; calc. : C, 60.97%; H, 12.51%; N, 3.95%; O, 18.05%; S, 4.52% ; exp. : C, 61.82%; H, 12.98%; N, 4.03%; O, 16.77%; S, 4.18%
Température de fusion = 105 °C.

- **Molybdate de dimethyl-di- *n* -octylammonium: $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$**

RMN ^1H : δ (ppm) = 0.85-0.90 (m, 6H; CH_3), 1.22-1.35 (m, 20H; CH_2), 1.64 (m, 4H; N-CH_2-CH_2), 3.38 (s, 6H; NCH_3), 3.37 (m, 4H; NCH_2).
RMN ^{13}C : δ (ppm) = 14.2, 22.6, 22.3, 26.1, 28.7, 29.1, 31.2, 51.5, 63.1.
RMN ^{14}N : δ (ppm) = -325.547.
Analyse élémentaire : (2($C_{18}H_{40}N$); MoO_4); 2(H_2O) ; calc. : C, 58.67%; H, 11.49%; N, 3.80%; O, 13.03%; Mo, 13.02% ; exp.: C, 58.09%; H, 11.29%; N, 3.68%; O, 14.00%; Mo, 12.93%.
Température de fusion = 189 °C.

- **Tungstate de dimethyl-di- *n* -octylammonium: $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$**

RMN ^1H : δ (ppm) = 0.85-0.90 (m, 6H; CH_3), 1.22-1.35 (m, 20H; CH_2), 1.64 (m, 4H; N-CH_2-CH_2), 3.35 (m, 4H; NCH_2), 3.39 (s, 6H; NCH_3).
RMN ^{13}C : δ (ppm) = 14.0, 22.5, 22.9, 26.2, 29.0, 29.1, 31.6, 51.8, 63.6.
RMN ^{14}N : δ (ppm) = -325.845.
Analyse élémentaire : (2($C_{18}H_{40}N$); WO_4); 2(H_2O) ; calc. : C, 52.42%; H, 10.26%; N, 3.40%; O, 11.64%; W, 22.29% ; exp. : C, 52.45%; H, 9.88%; N, 3.00%; O, 12.51%; W, 22.16%.
Température de fusion = 81 °C.

- **Méthanesulfonate de dimethyl-di- *n* –octylammonium: $[(C_8)_2N(C_1)_2]CH_3SO_3$**

RMN ^1H : δ (ppm) = 0.85-0.90 (m, 6H; CH_3), 1.25-1.36 (m, 20H; CH_2), 1.68 (m, 4H; N-CH_2-CH_2), 2.72 (s, 3H; SCH_3), 3.28 (s, 6H; NCH_3), 3.40 (m, 4H; NCH_2).

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

RMN ^{13}C : δ (ppm) = 13.7, 22.4, 22.8, 26.1, 29.2, 29.3, 31.6, 44.5, 51.1, 63.4.
RMN ^{14}N : δ (ppm) = -325.488.
Analyse élémentaire : ($C_{18}H_{40}N$; CH_3SO_3) ; calc. : C, 62.42%; H, 11.85%; N, 3.83%; O, 13.13%; S, 8.77% ; exp. : C, 61.52%; H, 12.13%; N, 3.81%; O, 13.52%; S, 8.90%.
Température de fusion < 25 °C.

- **Acétate de dimethyl-di- *n* -octylammonium: $[(C_8)_2N(C_1)_2]AcO$**

RMN ^{1}H : δ (ppm) = 0.85-0.91 (m, 6H; CH_3), 1.24-1.36 (m, 20H; CH_2), 1.65 (m, 4H; N-CH_2-CH_2), 1.90 (s, 3H; $COOCH_3$), 3.28 (s, 6H; NCH_3), 3.34 (m, 4H; NCH_2).
RMN ^{13}C : δ (ppm) = 14.0, 22.3, 22.6, 23.2, 26.5, 29.2, 29.3, 31.6, 51.5, 63.8, 175.4.
RMN ^{14}N : δ (ppm) = -325.690.
Analyse élémentaire : ($C_{18}H_{40}N$; AcO); 3/2(H_2O) ; calc. : C, 67.37%; H, 13.00%; N, 3.93%; O, 15.70% ; exp. : C, 66.91%; H, 13.24%; N, 3.98%; O, 15.64%.
Température de fusion < 25 °C.

- **Hydrogénocarbonate de dimethyl-di- *n* -octylammonium: $[(C_8)_2N(C_1)_2]HCO_3$**

RMN ^{1}H : δ (ppm) = 0.85-0.91 (m, 6H; CH_3), 1.24-1.35 (m, 20H; CH_2), 1.64 (m, 4H; N-CH_2-CH_2), 3.27 (s, 6H; NCH_3), 3.36 (m, 4H; NCH_2).
RMN ^{13}C : δ (ppm) = 14.4, 22.3, 22.8, 26.2, 29.0, 29.1, 31.6, 51.3, 63.6, 176.1.
RMN ^{14}N : δ (ppm) = -325.823.
Analyse élémentaire : ($C_{18}H_{40}N$; HCO_3) ; calc. : C, 68.83%; H, 12.46%; N, 4.22%; O, 14.48% ; exp. : C, 68.54%; H, 12.45%; N, 3.92%; O, 14.16%.
Température de fusion = 120 °C.

- **Hydrogénosulfate de dimethyl-di- *n* -octylammonium: $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$**

RMN ^{1}H : δ (ppm) = 0.85-0.90 (m, 6H; CH_3), 1.25-1.36 (m, 20H; CH_2), 1.65 (m, 4H; N-CH_2-CH_2), 3.23 (s, 6H; NCH_3), 3.28 (m, 4H; NCH_2).
RMN ^{13}C : δ (ppm) = 14.2, 22.5, 22.7, 26.4, 29.0, 29.1, 31.8, 51.1, 63.0.
RMN ^{14}N : δ (ppm) = -325.859.
Analyse élémentaire : ($C_{18}H_{40}N$; HSO_4) ; calc. : C, 58.81%; H, 11.24%; N, 3.81%; O, 17.41%; S, 8.72% ; exp. : C, 57.40%; H, 11.47%; N, 3.75%; O, 18.39%; S, 8.87%.
Température de fusion = 88 °C.

- **Salicylate de dimethyl-di- *n* -octylammonium: $[(C_8)_2N(C_1)_2]Sali.$**

RMN ^{1}H : δ (ppm) = 0.84-0.89 (m, 6H; CH_3), 1.20-1.30 (m, 20H; CH_2), 1.60 (m, 4H; N-CH_2-CH_2), 3.19 (s, 6H; NCH_3), 3.26 (m, 4H; NCH_2), 6.69 (td, J = 7.3 Hz, J = 1.1 Hz, 1H; H_{aro}), 6.77 (dd, J = 8.2 Hz, J = 1.1 Hz, 1H; H_{aro}), 7.20 (m, 1H; H_{aro}), 7.87 (dd, J = 7.7 Hz, J = 1.8 Hz, 1H; H_{aro}).
RMN ^{13}C : δ (ppm) = 14.0, 22.5, 22.7, 26.2, 29.0, 29.1, 31.6, 51.3, 63.6, 118.2, 121.8, 123.9, 131.3, 135.9, 161.8, 177.1.
RMN ^{14}N : δ (ppm) = -325.630.
Analyse élémentaire : ($C_{18}H_{40}N$; $C_7H_5O_3$); 1/2(H_2O) ; calc. : C, 72.07%; H, 11.13%; N, 3.36%; O, 13.44% ; exp. : C, 71.74%; H, 11.48%; N, 3.53%; O, 12.97%.
Température de fusion < 25 °C.

- **Rhénate de dimethyl-di- *n* -octylammonium: $[(C_8)_2N(C_1)_2]ReO_4$**

RMN ^{1}H : δ (ppm) = 0.84-0.90 (m, 6H; CH_3), 1.27-1.38 (m, 20H; CH_2), 1.73 (m, 4H; N-CH_2-CH_2), 3.30 (s, 6H; NCH_3), 3.46 (m, 4H; NCH_2).
RMN ^{13}C : δ (ppm) = 14.0, 22.5, 22.7, 26.2, 29.0, 29.1, 31.6, 51.3, 63.6.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Analyse élémentaire : ($C_{18}H_{40}N$, ReO_4) ; calc. : C, 41.52 %; H, 7.74%; N, 2.69%; O, 12.29% ; exp. : C, 41.62%; H, 7.80%; N, 2.62%; O, 12.30%.
Température de fusion < 40 °C.

- **Thiocyanate de dimethyl-di- *n* -octylammonium: $[(C_8)_2N(C_1)_2]SCN$**

RMN ^1H : δ (ppm) = 0.85-0.91 (m, 6H; CH_3), 1.27-1.40 (m, 20H; CH_2), 1.76 (m, 4H; N-CH_2-CH_2), 3.29 (s, 6H; NCH_3), 3.42 (m, 4H; NCH_2).
RMN ^{13}C : δ (ppm) = 13.8, 22.4, 22.8, 26.4, 29.1, 29.2, 31.5, 51.3, 63.7.
RMN ^{14}N : δ (ppm) = -325.392.
Analyse élémentaire : ($C_{18}H_{40}N$; SCN) ; calc. : C, 69.45%; H, 12.27%; N, 8.52%; S, 9.79% ; exp. : C, 68.96%; H, 12.57%; N, 8.56%; S, 9.91%.
Température de fusion < 25 °C.

- **Nitrate de dimethyl-di- *n* -octylammonium: $[(C_8)_2N(C_1)_2]NO_3$**

RMN ^1H : δ (ppm) = 0.85-0.91 (m, 6H; CH_3), 1.25-1.40 (m, 20H; CH_2), 1.69 (m, 4H; N-CH_2-CH_2), 3.21 (s, 6H; NCH_3), 3.36 (m, 4H; NCH_2).
RMN ^{13}C : δ (ppm) = 13.7, 22.3, 22.5, 26.3, 29.0, 29.2, 31.7, 51.1, 63.5.
RMN ^{14}N : δ (ppm) = -325.703.
Analyse élémentaire : ($C_{18}H_{40}N$; NO_3);1/2(H_2O) ; calc. : C, 63.30%; H, 12.10%; N, 8.20%; O, 16.40% ; exp. : C, 63.58%; H, 11.97%; N, 8.08%; O, 16.37%.
Température de fusion < 25 °C.

- **Perchlorate de dimethyl-di- *n* -octylammonium: $[(C_8)_2N(C_1)_2]ClO_4$**

RMN ^1H : δ (ppm) = 0.85-0.92 (m, 6H; CH_3), 1.25-1.40 (m, 20H; CH_2), 1.70 (m, 4H; N-CH_2-CH_2), 3.14 (s, 6H; NCH_3), 3.30 (m, 4H; NCH_2).
RMN ^{13}C : δ (ppm) = 14.2, 22.7, 22.7, 26.1, 29.0, 29.3, 31.7, 51.3, 63.4.
RMN ^{14}N : δ (ppm) = -325.598.
Analyse élémentaire : ($C_{18}H_{40}N$; ClO_4) . calc. : C, 58.44%; H, 10.90%; N, 3.79%; O, 17.30%; Cl, 9.58% ; exp. : C, 58.50%; H, 10.87%; N, 3.89%; O, 17.26%; Cl, 9.48%.
Température de fusion < 25 °C.

2. Mesure des propriétés physicochimiques des diméthyldioctylammonium $[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$

2.1 - Tensiométrie

Les cmc déterminées par tensiométrie ont été mesurées par la méthode de la goutte montante à l'aide d'un tensiomètre ITC, en traitant l'image grâce au logiciel Drop. Une goutte de la phase ayant la densité la plus faible, ici l'air, est formée dans le milieu ayant la densité la plus élevée, la solution de tensioactif. Avant chaque série de mesure, les réglages de l'appareil (niveau, contraste, verticalité, focus) et la calibration sont vérifiés.

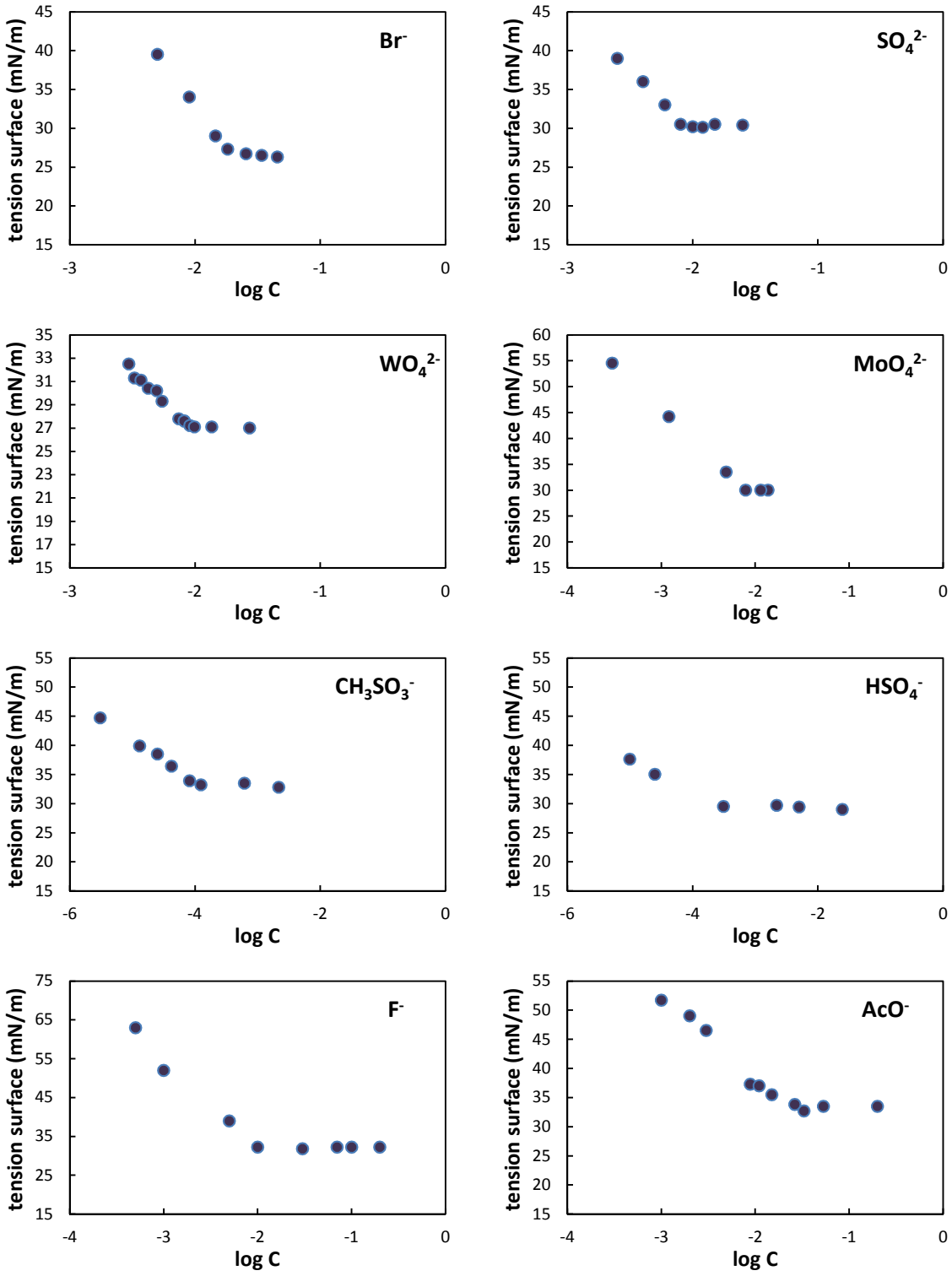
Une gamme de solutions en tensioactif, allant de 0,1 mM à 50 mM ou à la limite de solubilité le cas échéant, est préparée. Pour cela la masse adéquate de tensioactif est pesée et introduite dans une fiole jaugée et complétée avec de l'eau ultra-pure. La tension superficielle à l'équilibre est mesurée à température constante pour chaque solution. De manière à s'affranchir de l'effet de diffusion du tensioactif, la tension superficielle est mesurée en dynamique, tension en fonction du temps, et la valeur prise à la concentration

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

donnée est celle du plateau atteint. Le délai nécessaire pour atteindre le plateau dépend de la taille du tensioactif et de la concentration à laquelle est effectuée la mesure : pour les concentrations supérieures à la cmc la tension interfaciale s'équilibre quasi instantanément, tandis que pour les concentrations les plus faibles de plus long temps d'équilibre sont requis.

L'évolution de la tension de surface en fonction de la concentration en tensioactif pour chaque composé étudié est présentée ci-après.



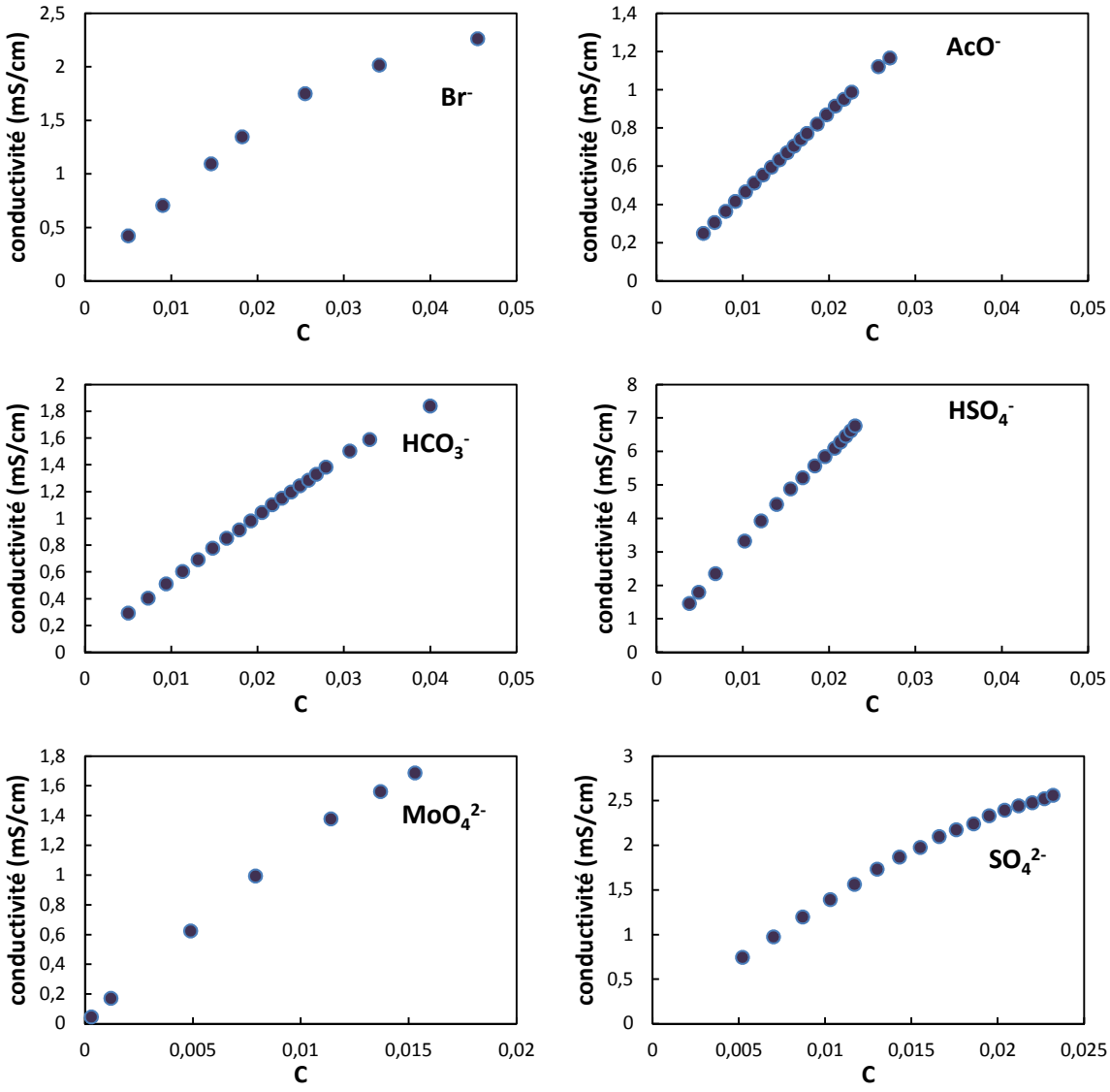
© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

2.2 - Conductimétrie

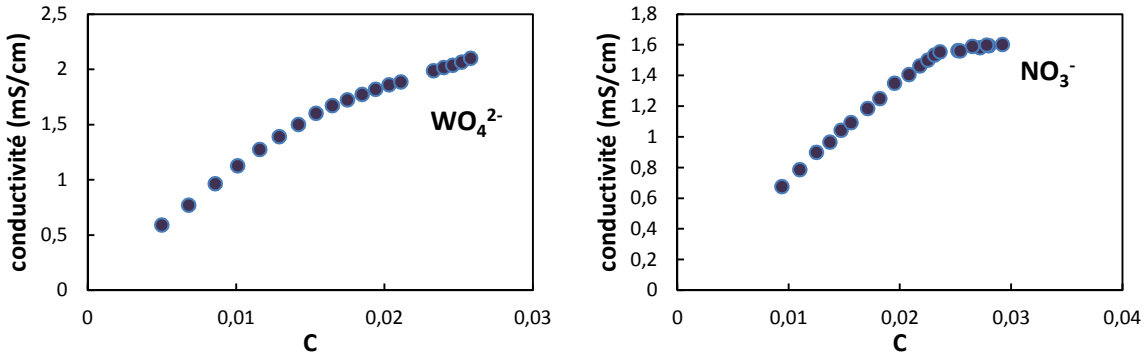
Les mesures de conductivité ont été réalisées avec un conductimètre CDM210 (Radiometer Analytical ®) et une cellule de conductimétrie avec sonde de température intégrée CDC741T (Radiometer Analytical ®). Avant chaque série de mesures, la cellule est étalonnée à partir d'une solution standard de KCl 0,01M (Dakton).

Les solutions mesurées sont les mêmes que celles utilisées pour les mesures de tensiométrie. La conductivité de chaque solution est mesurée à température constante après stabilisation du signal, en prenant soin de placer la sonde à 1 cm minimum de la surface de la solution et des parois du flacon en verre contenant la solution à analyser.

L'évolution de la conductivité de la solution en fonction de la concentration en tensioactif pour les composés étudiés est présentée ci-après.



© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr



2.3 - Electrochimie : électrode spécifique aux cations diméthyldioctylammonium

L'électrode spécifique aux cations diméthyldioctylammonium est préparée au laboratoire. La membrane, responsable de la sensibilité de l'électrode, est préparée à partir d'un polymère réticulé fait d'un mélange de gel silicone et de polyméthylhydrométhylcyanopropylsiloxane. La sélectivité de la membrane est assurée grâce à un transporteur du tensioactif cationique, le tétraphénylborate de diméthyldioctylammonium [(C8)2NMe2]Bφ4. Le transporteur est préparé en mélangeant en quantité stoechiométrique une solution de tétraphénylborate de sodium avec une solution de chlorure de diméthyldioctylammonium. Le sel résultant, insoluble dans l'eau, est extrait 3 fois par extraction liquide-liquide au dichlorométhane. Après évaporation du solvant, le sel résiduel est recristallisé 2 fois dans le méthanol. Enfin, le sel pur de [(C8)2NMe2]Bφ4 est dissout à 10mM dans le THF.

Avant polymérisation, la composition de la membrane est la suivante :

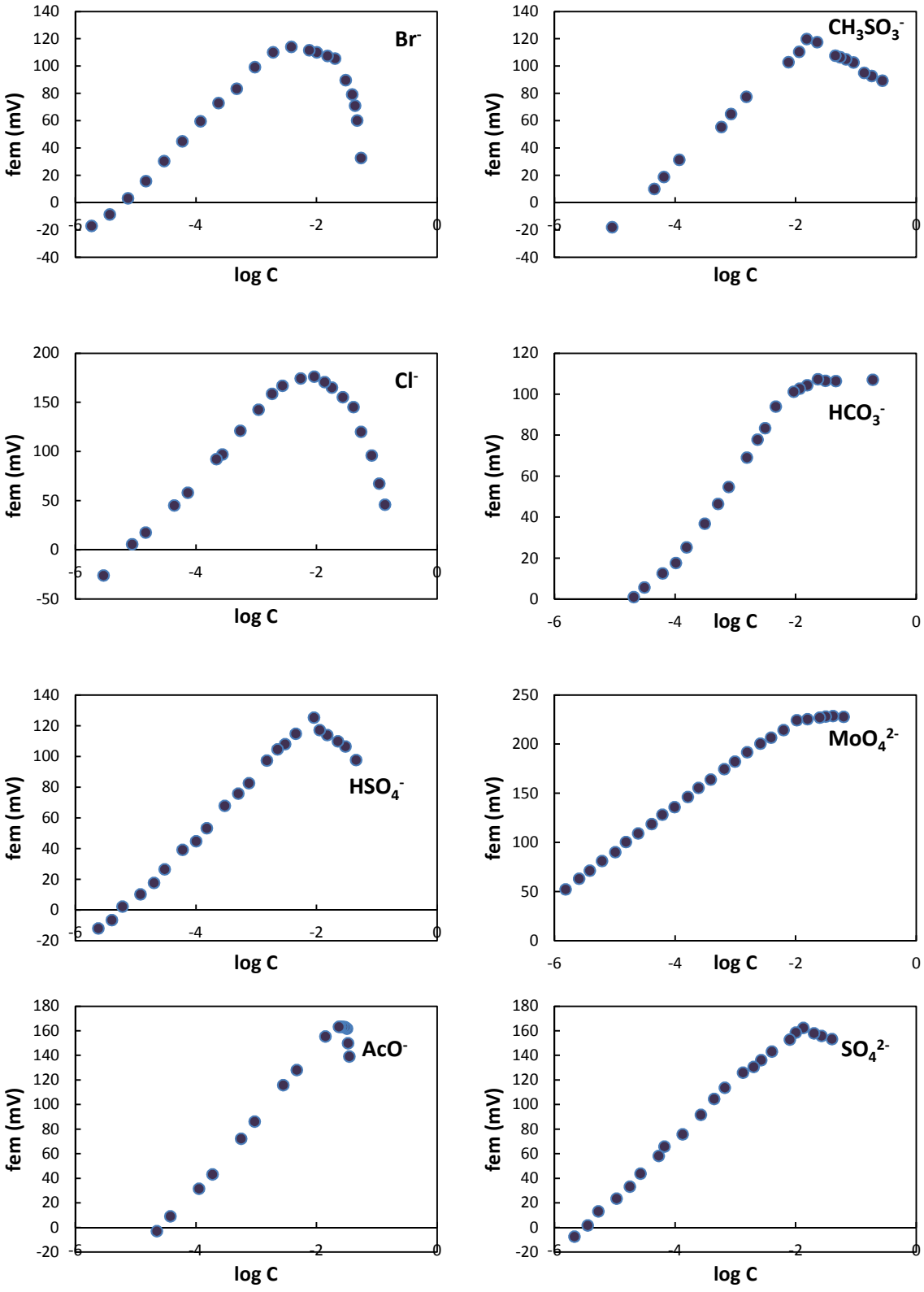
- 0,7g de gel silicone (Rhodorsil CAF3, Rhodia)
- 0,3g de copolymère, le polyméthylhydrométhylcyanopropylsiloxane (Petrarch System)
- 0,03g d'Aerosil300 (Degussa)
- 1ml de solution de transporteur à 10mM dans le THF
- 1ml de THF

Le mélange est homogénéisé quelques minutes. Après évaporation naturelle du THF, le polymère réticulé se forme rapidement au contact avec l'air. La membrane de l'électrode est obtenue en plongeant une électrode de verre commerciale 2 fois dans la solution de membrane, avec un temps de séchage de 15 minutes entre les 2 immersions.

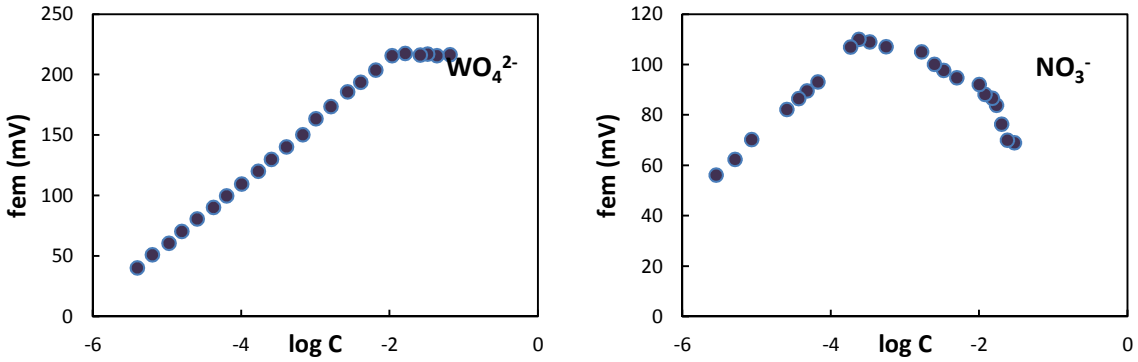
Les mesures électrochimiques sont réalisées dans des cellules potentiométriques. L'électrode spécifique est utilisée en association avec une électrode de référence au calomel (KCl saturée) protégée de la diffusion du tensioactif par un pont salin agar-agar (2 mol/L de KCl) contenu dans un capillaire en téflon. La fem est mesurée avec un potentiomètre Meterlab PHM250 (Radiometer Analytical).

L'évolution de la fem en fonction de la concentration en tensioactif pour chaque composé étudié est présentée ci-après.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr



© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr



2.4 - Caractérisation par SANS

Les expériences SANS ont été réalisées au Laboratoire Léon Brillouin (LLB) sur la ligne PAXE du réacteur Orphée au CEA de Saclay (France). La gamme d'angle ($0{,}015 < q(Å^{-1}) < 0{,}35$) a été couverte en faisant varier la distance échantillon détecteur de 1 à 5 m à la longueur d'onde de neutrons fixée à $\lambda = 6$ Å. Le temps d'acquisition pour chaque échantillon est de 1 h, avec une erreur statistique type de l'ordre de 1%. La détection des neutrons et le comptage ont été obtenus à partir d'un détecteur à deux dimensions composé de 64 x 64 cellules. Les intensités absolues ont été obtenues à partir du traitement standard des données par le logiciel PASINET développé au LLB (http://www-llb.cea.fr/menl/DNPA-Calibration.pdf).

Les méthodes et modèles employés pour le traitement des données SANS sont détaillés en annexe 1.

3. Etude des propriétés physicochimiques des systèmes mixtes $C_8E_4/[(C_8)_2NMe_2]_2MoO_4$

3.1- Synthèse du C_8E_4

La synthèse de C_8E_4 est obtenue selon le schéma réaction suivant (figure 26).

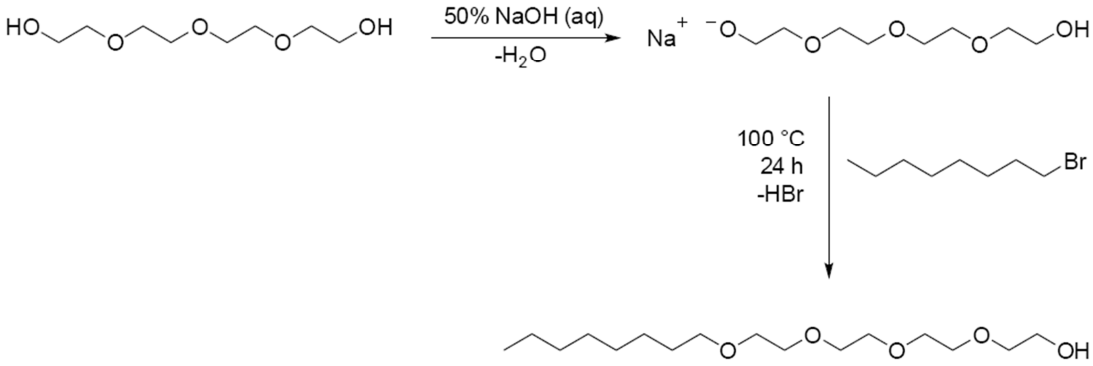


Figure 26. *Schéma réactionnel de la synthèse de C_8E_4.*

5,8 mol de tétraéthylène glycol sont ajoutés sous agitation à 46 g d'une solution aqueuse de NaOH à 50 % (0,58 mol). Le mélange réactionnel est ensuite porté à 100 °C et 0,58 mol de 1-bromooctane sont

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

ajoutés goutte à goutte à la solution. Le mélange est maintenu à 100 °C sous agitation pendant 24 h. Après refroidissement, 1200 ml d'eau sont ajoutés au mélange réactionnel. L'ensemble est extrait 3 fois par 600 ml de toluène. Les phases organiques réunies sont ensuite évaporées et le produit résultant est dissous dans 300 ml d'eau et 900 ml de méthanol. La phase aqueuse est ensuite extraite 3 fois par 1200 ml d'éther de pétrole et conservée. Afin d'éliminer le méthanol, la phase aqueuse est évaporée puis le produit résultant est à nouveau dissous dans 300 ml d'eau. L'ensemble est extrait 3 fois par 600 ml d'un mélange cyclohexane/isopropanol (50/1, v/v). Le mélange final est distillé sous pression réduite.

Le C_8E_4 est obtenu avec un rendement d'environ 85 % avec une pureté supérieure à 99 %.

RMN ^1H (300 MHz, $CDCl_3$, 20°C, TMS) : δ(ppm) = 0,84 (t, 3H; CH_3), 1.23 (d, 10H; CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2), 1.54 (m, 2H, β-CH_2), 2,66 (m, 1H; OH), 3,42 (t, 2H; α-CH_2), 3,57 (m, 16H; (O-CH_2-CH_2)$_4$).

3.2- Mesures de cmc

Pour chaque fraction molaire de tensioactif cationique étudiée (α), une gamme de solutions en tensioactif allant de 0,5 mM à 30 mM est préparée.

$$\alpha = \frac{nb\ mole\ [(C_8)_2N(C_1)_2N^+]}{nb\ mole\ total\ de\ tensio-actifs} \qquad \textbf{Eq. 36}$$

Pour cela, une solution mère par valeur de α est préparée en introduisant les masses adéquates de tensioactifs dans une fiole jaugée et en complétant avec de l'eau MilliQ. La gamme de concentrations est obtenue par des dilutions appropriées de la solution mère pour chaque concentration. Les séries de solution ainsi préparées sont utilisées successivement pour toutes les techniques d'analyse.

- **Conductimétrie**

La détermination de la cmc par conductimétrie a été réalisée selon la même méthode que celle décrite en **2.2-** de la partie expérimentale.

- **Tensiométrie**

Les mesures de tensiométrie ont été faites avec un tensiomètre semi-automatique à anneau de platine (K11, Krüss). La solution à analyser est placée dans un cristallisoir de taille appropriée et laissée quelques minutes à équilibrer. La tension de surface est mesurée plusieurs fois automatiquement jusqu'à l'obtention d'un écart type inférieur ou égal à 0,1mN/m pour les 10 dernières mesures. La moyenne de ces 10 dernières mesures est la valeur de tension de surface retenue. Entre chaque mesure, l'anneau est rincé à l'eau MilliQ et passé à la flamme.

- **Diffusion dynamique de la lumière**

Les mesures de diffusion dynamique de la lumière ont été réalisées avec un Zetasizer S (Malvern) équipé d'un laser He-Ne de 4mW pour une longueur d'onde de 633nm. L'angle de détection est de 173°. L'échantillon à analyser est introduit dans une cuve de précision (Hellma) avec un chemin optique de 10mm puis centrifugé à 25°C (5min à 5000 tr/min) pour éviter la présence de bulles et provoquer la sédimentation des éventuelles poussières. La cuve est enfin placée dans le Zetasizer pour analyse à 25°C, après un temps d'équilibration de la température de 5 minutes. La détermination de la cmc se faisant à partir du taux de comptage de chaque solution, la position et la valeur de l'atténuateur sont gardées constantes pour chaque série de solution. L'analyse de l'échantillon correspond à 3 séries de 15 mesures

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

avec une durée de mesure de 10 secondes. La valeur du taux de comptage retenue est la valeur moyenne des 3 séries de mesures.

3.3- Mesures de la taille des micelles

Les mesures de la taille de micelles ont été réalisées avec le même Zetasizer S (Malvern) et sur les mêmes échantillons que pour la détermination de la cmc par DLS, pour des valeurs de concentrations supérieures à la cmc. L'unique différence concerne l'atténuateur, dont la position et la valeur ont été mises en mode automatique afin d'optimiser les résultats de chaque mesure. Chaque échantillon est mesuré 3 fois et le diamètre hydrodynamique retenu est la valeur moyenne de diamètre maximum du pic de plus forte intensité.

3.4- Mesures des diagrammes de phase eau/tensioactif

Les limites de solubilité du système eau/C_8E_4/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ avec 1% de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ dans le mélange de tensioactifs (δ = 1) ont été déterminées visuellement pour différentes concentrations massiques.

$$\delta = \frac{masse\ de\ [(C_8)_2N(C_1)_2N]_2MoO_4}{masse\ totale\ de\ tensioactifs} \qquad \textbf{Eq. 37}$$

Les échantillons tensioactif/eau ont été préparés par pesée dans des tubes en verre scellés. La température limite entre le système homogène et le système déstabilisé a été déterminée en effectuant des cycles de chauffage/refroidissement en réduisant l'écart de température jusqu'à 0,1 °C. La présence ou l'absence de phase biréfringente a été confirmée en plaçant l'échantillon sous lumière polarisée.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Chapitre 2 –Systèmes de microémulsions catalytiques : Conception de milieux réactionnels triphasiques

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

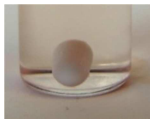
1. Les systèmes eau/solvant/tensioactif : définitions, généralités et concepts

1.1- Pourquoi et comment se forment les microémulsions ?

Les systèmes eau/solvant/tensioactif sous forte agitation mécanique conduisent le plus souvent à la formation d'une émulsion, c'est-à-dire une dispersion d'une des deux phases antagonistes, sous forme de gouttelettes stabilisées par les molécules de tensioactif, dans la seconde phase. Dans certains cas cependant, une telle association peut conduire à la formation d'un mélange fondamentalement différent. Lorsque le tensioactif choisi a la particularité d'avoir des affinités équivalentes pour l'eau et pour le solvant et lorsqu'il est ajouté en quantités suffisantes, il est alors possible d'observer la dispersion spontanée des deux phases sous l'action d'une simple agitation douce. Il en résulte la formation d'un mélange transparent voire légèrement bleuté, contrairement aux émulsions d'aspect laiteux.

Ce type de mélange est appelé « **microémulsion** » et correspond à la formation d'une phase thermodynamiquement stable où eau et solvant sont cosolubilisés sous forme de microdomaines stabilisés par un film interfacial de molécules amphiphiles. Dans la plupart des cas, émulsions et microémulsions sont facilement différentiables, notamment par leur mode d'obtention, leur aspect, leur structure et leur stabilité (voir tableau 23).

Tableau 23. *Principales différences entre microémulsions et émulsions.*

	Emulsion	**Microémulsion**
Aspect macroscopique	laiteux	transparent (isotrope) 
Structure microscopique	gouttelettes, Ø >100nm	microdomaines, 10nm < Ø < 50nm
Stabilité	cinétique	thermodynamique
Tensions interfaciales	20-50 $mN.m^{-1}$	10^{-4}-20 $mN.m^{-1}$

D'un point de vue thermodynamique, la stabilité des microémulsions s'explique par des tensions interfaciales eau-solvant ultra-basses générées par le film de tensioactif. En effet, au sein des microémulsions, l'eau et le solvant sont très finement dispersés formant ainsi une très grande interface. L'augmentation d'entropie induite n'est cependant pas suffisante pour expliquer la formation d'un mélange monophasique à l'échelle macroscopique thermodynamiquement stable et il est essentiel de minimiser l'enthalpie libre du mélange. Pour ce faire, l'énergie libre par unité d'aire interfaciale entre les domaines d'eau et de solvant dans la microémulsion générée par le tensioactif doit impérativement être très basse. C'est en abaissant les tensions interfaciales du système qu'est obtenue une diminution suffisante de l'enthalpie libre et de l'énergie libre du mélange.[13] De tels phénomènes sont le résultat d'un équilibre entre les propriétés hydrophile et lipophile du tensioactif.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

1.2- Différents types de systèmes de microémulsions

L'exploration des diagrammes de phase à l'équilibre des systèmes eau/huile/(co)tensioactifs révèle un comportement de phase dont la complexité a fait l'objet de nombreux travaux. Nous ne nous intéresserons pas dans cette partie aux régions très riches en tensioactifs dont les phases organisées, notamment les phases lamellaires, ne présentent pas d'intérêt pour les applications envisagées. Nous nous focaliserons sur les régions où la concentration en tensioactif permet l'apparition de microémulsions fluides seules ou en équilibre avec un excès d'huile, d'eau, ou les deux. Dans ces systèmes, dénommés Winsor de type I, II, III et IV, les phases microémulsions sont macroscopiquement isotropes mais présentent à l'échelle submicronique des organisations fondamentalement différentes (figure 27) selon la géométrie adoptée par le tensioactif dans son environnement.

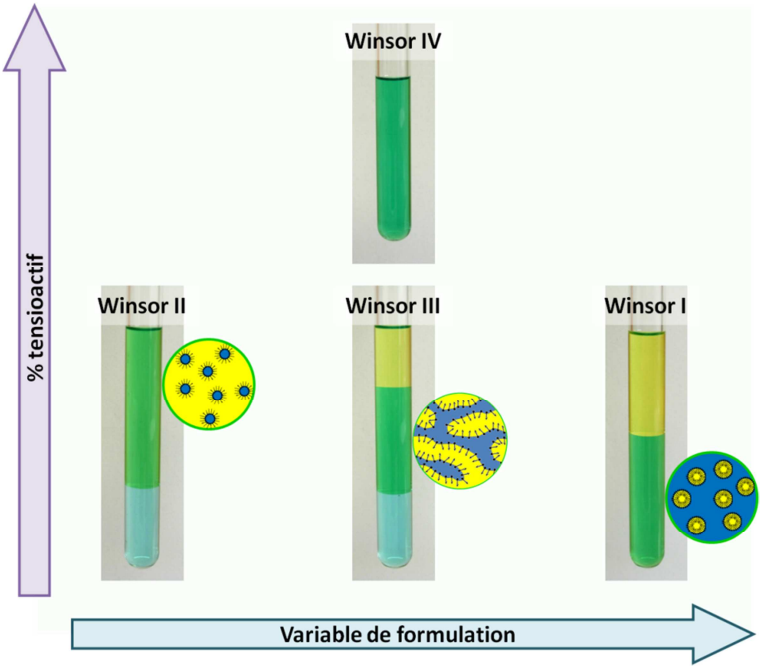


Figure 27. *Différents types de systèmes de microémulsions et leurs structures selon la classification de Winsor.*

Ainsi, un même tensioactif peut, selon l'environnement dans lequel il se trouve, donner lieu aux différents types de systèmes de microémulsions.

En faisant varier un ou plusieurs paramètres de formulation (e. g. température, nature de l'huile, concentration en électrolyte) et pour certains tensioactifs, il est possible de passer progressivement d'une structure eau-dans-huile à huile-dans-eau en passant par une structure bicontinue.

Comme pour l'interprétation de l'agrégation des tensioactifs en solution aqueuse, le paramètre d'empilement, *P*, permet d'appréhender simplement le comportement d'un tensioactif en présence d'eau et d'huile. Cependant, le type de microémulsion formé dans ce cas ne dépend pas uniquement de la courbure naturelle du tensioactif. En effet, celle-ci est très sensible à l'environnement dans lequel il se trouve, notamment le gonflement des chaînes hydrocarbonées du tensioactif par le solvant organique ou l'écrantage des têtes polaires par un électrolyte ou un cotensioactif (voir partie 1.5.3) et l'on parlera alors de **paramètre d'empilement effectif** qui tient compte de l'huile

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

- **Systèmes de type Winsor I**

Lorsque l'hydrophilie du tensioactif est prépondérante, la totalité de l'eau et du tensioactif est présente dans la phase microémulsion, de type huile-dans-eau (H/E), et une partie du solvant est rejeté pour former une phase solvant en excès. Le système obtenu est un **Winsor I**.

Du fait de la répulsion électrostatique entre têtes polaires, la grande majorité des tensioactifs ioniques classiques conduisent à la formation de ce type de systèmes. Ils sont caractérisés par une courbure positive (P < 1/3), qui conduit à la formation de micelles directes en présence d'eau, d'un solvant organique et éventuellement d'un cotensioactif.

Les micelles directes sont constituées d'un cœur apolaire capable de solubiliser des substrats hydrophobes, entouré d'une double couche formant la palissade. Cette surface, chargée dans le cas des tensioactifs ioniques, se compose de la couche dite de Stern, constituée des têtes polaires des tensioactifs et d'une partie des contre-ions associés, et d'une couche diffuse dénommée couche de Gouy-Chapman, s'étendant sur plusieurs dizaines de nanomètres et comportant des ions non associés (figure 28).La taille des micelles directes dépend de nombreux facteurs (structure du tensioactif, composition du milieu …) mais est généralement comprise entre 10 et 50 nm.

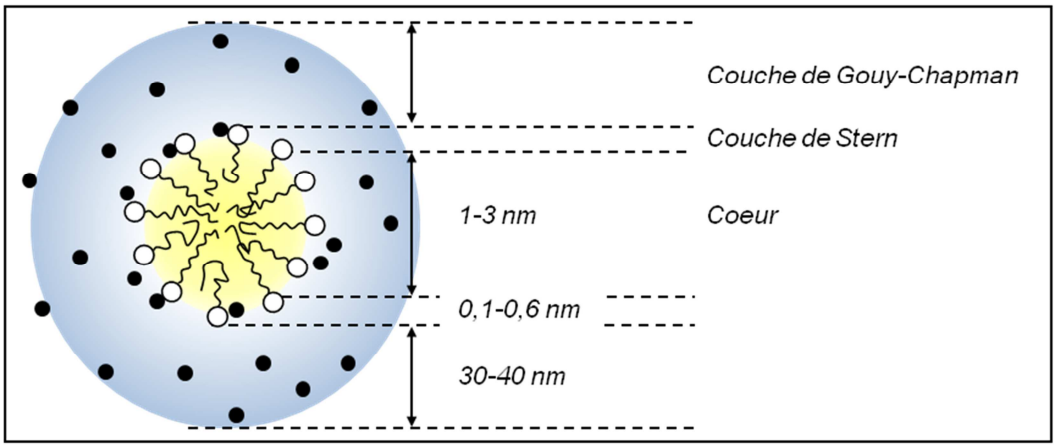


Figure 28. *Représentation schématique d'une micelle ionique H/E.*

- **Système de type Winsor II**

A l'inverse des systèmes de type Winsor I, lorsque l'hydrophobie du tensioactif est très prononcée, une microémulsion eau-dans-huile (E/H), est obtenue en équilibre avec une phase aqueuse excédentaire. Ce système est dit de type **Winsor II**.

Dans ce cas, dû aux conditions intrinsèques au tensioactif employé et à la nature du milieu dans lequel il se trouve, la courbure du tensioactif est négative (P > 1) et des micelles inverses peuvent se former. Ces agrégats sphériques renferment un cœur aqueux entouré d'une couche de molécules amphiphiles. De nombre d'agrégation plus faible que les micelles directes, les micelles inverses sont également plus petites (figure 29).

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

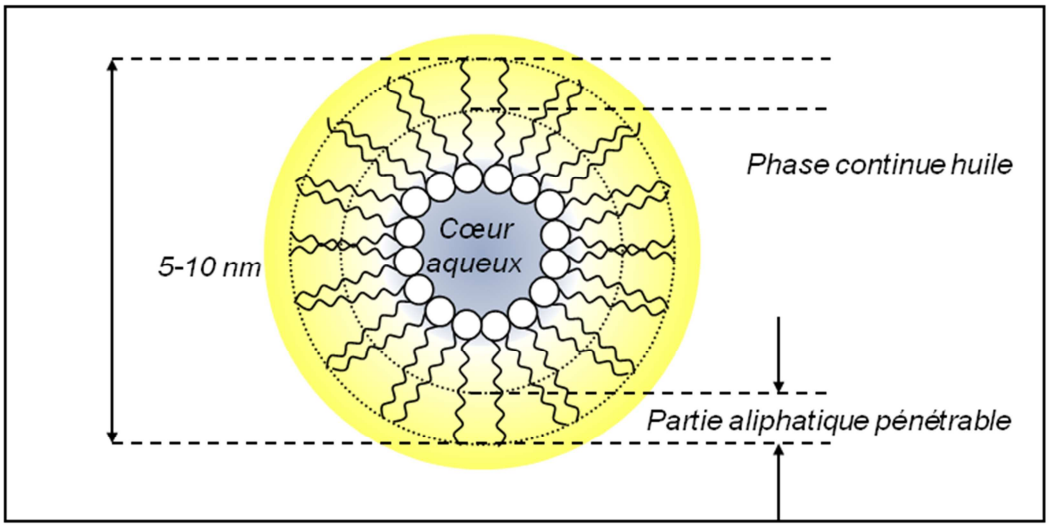


Figure 29. *Représentation schématique d'une micelle ionique E/H.*

- **Système de type Winsor III**

Lorsque le tensioactif est relativement équilibré, i.e. une affinité équivalente pour les phases aqueuse et organique, et suffisamment efficace, on retrouve un système triphasique de type **Winsor III**, où la microémulsion contenant la quasi-totalité du tensioactif est en équilibre avec une phase aqueuse et une phase organique.

Dans ce cas, la courbure moyenne du film interfacial est nulle et il n'existe plus réellement de microdomaines distincts d'eau et d'huile. Ces microémulsions bicontinues consistent en deux réseaux tridimensionnels imbriqués et complémentaires d'eau et d'huile formant une structure de type éponge, qui fluctue aléatoirement dans le temps et l'espace. La taille des microdomaines est typiquement de l'ordre de 10 nm. L'intérêt majeur de ces systèmes réside dans les tensions interfaciales ultra-basses entre la phase microémulsion, l'eau et l'huile et leur grande capacité à cosolubiliser espèces hydrophiles et hydrophobes.

- **Système de type Winsor IV**

En augmentant la concentration en amphiphile(s), quel que soit le système initial, une transition vers un système de microémulsion monophasique, Winsor IV, peut s'opérer. Ce type de système peut donner des microémulsions de type eau-dans-huile, huile-dans-eau ou bicontinue, selon l'affinité du tensioactif pour l'eau et le solvant, selon la composition du système, et avec une transition progressive (figure 30).

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

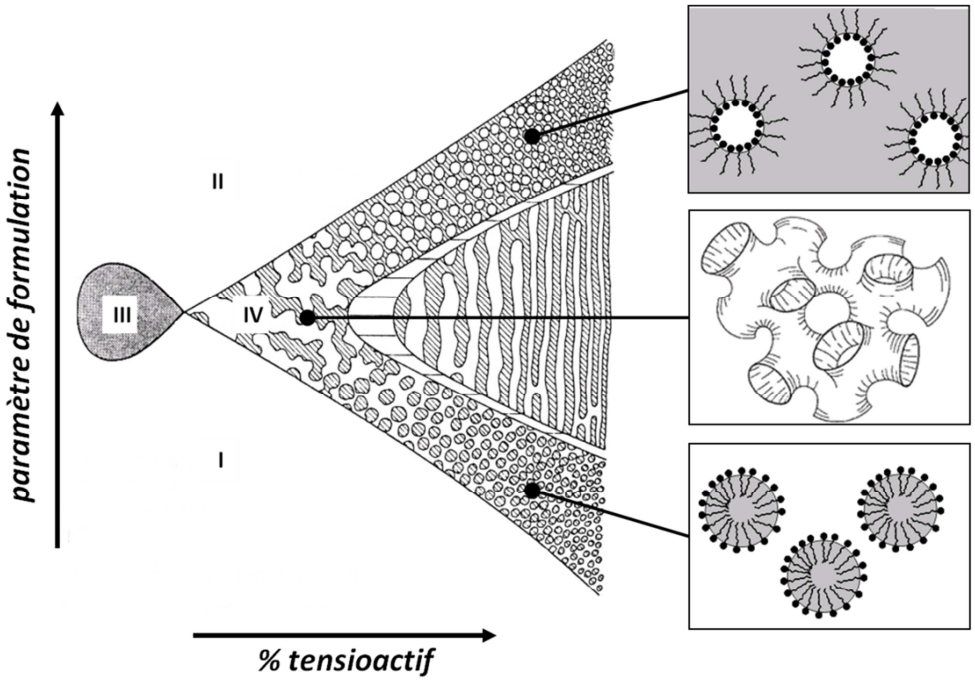


Figure 30. *Systèmes de Winsor possibles avec la transition continue entre les différentes structures de microémulsions du Winsor IV. (repris d'après les références 104, 105 et 106).*

1.3- Représentations du comportement de phase des systèmes eau/solvant/tensioactif

Les mélanges ternaires eau/huile/tensioactif pouvant conduire à différents systèmes de microémulsions, leur étude nécessite le plus souvent d'examiner leur comportement à travers la réalisation de diagrammes de phase qui sont une cartographie du type de microémulsion obtenu en fonction notamment de la composition du mélange. La réalisation de diagrammes de phase complets pour chaque mélange spécifique est fastidieuse. C'est pourquoi, les formulateurs choisissent de cibler leurs diagrammes sur les variables d'intérêt en se basant sur la connaissance générale des contributions des différentes variables de formulation (structure chimique de l'huile, du tensioactif, pression, température, additifs …) sur les diagrammes de phase. La dépendance des diagrammes de phase par rapport à ces variables d'intérêt est appelée comportement de phase.[13] Nous nous focalisons ici sur deux types de représentations des diagrammes de phase :

- ***Le triangle isotherme de Gibbs*** *:* il s'agit d'une représentation bidimensionnelle du comportement de phase de mélanges ternaires eau/huile/tensioactif en fonction de la composition en chacun des constituants.[13]

- ***Le diagramme de type « fish »*** *:* il s'agit là aussi d'une représentation bidimensionnelle du comportement de phase de mélanges ternaires eau/huile/tensioactif mais déterminé ici pour un ratio eau/huile fixe en fonction de la **fraction massique en tensioactif** et d'une seconde variable de formulation (température, nature de l'huile, concentration en électrolyte …), toutes les autres variables étant constantes.

Ces deux modes de représentation sont complémentaires et les informations qu'ils fournissent se recoupent. En effet, la variation du diagramme ternaire de Gibbs en fonction d'une variable de formulation

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

peut être cartographiée en trois dimensions permettant ainsi d'obtenir un prisme de phases (voir figure 31). Le diagramme de fish est également contenu dans ce prisme selon une coupe transversale passant par le sommet des triangles de Gibbs correspondant au tensioactif et le centre du côté opposé, i.e. le milieu de l'axe eau/huile correspondant à des masses égales d'eau et d'huile dans les mélanges. Enfin, une troisième coupe du prisme de phase peut également être exploitée : la coupe en χ, correspondant au comportement de phase en fonction de la variable de formulation et du rapport eau/huile (*WOR* pour water-oil ratio) pour une quantité fixe de tensioactif. Cette dernière coupe ne sera pas exploitée pour les travaux présentés ici.

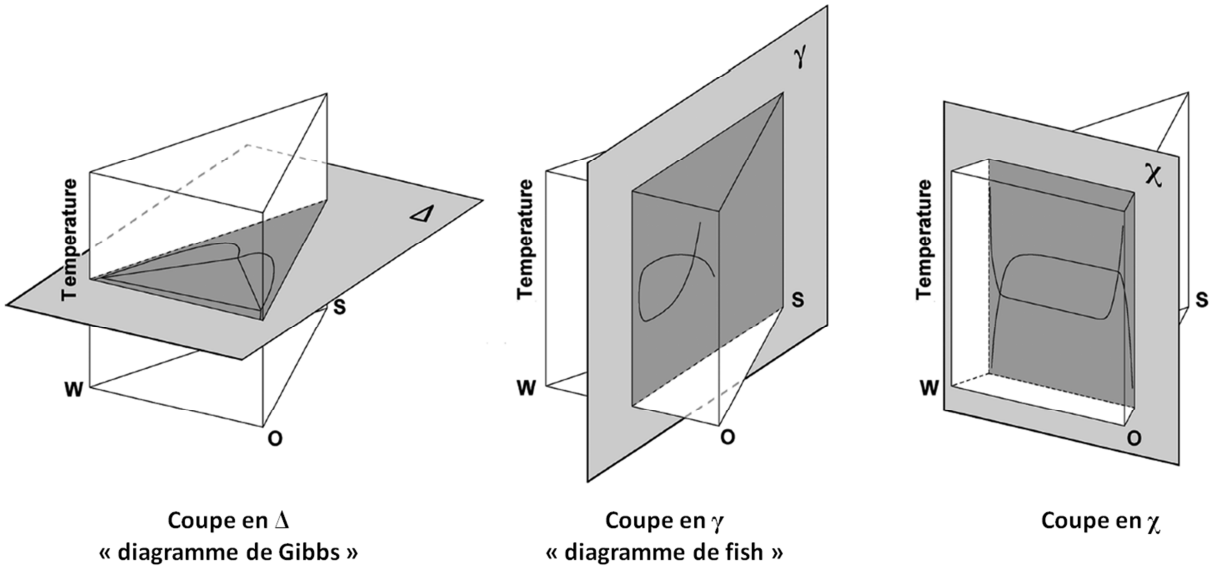


Figure 31. *Les différentes coupes du prisme de phase représentant le comportement de phase de mélanges eau/huile/tensioactif en fonction de la composition du mélange et d'une variable de formulation (ici : température).*[107]

- ***Diagrammes ternaires de Gibbs ou triangles de Gibbs***

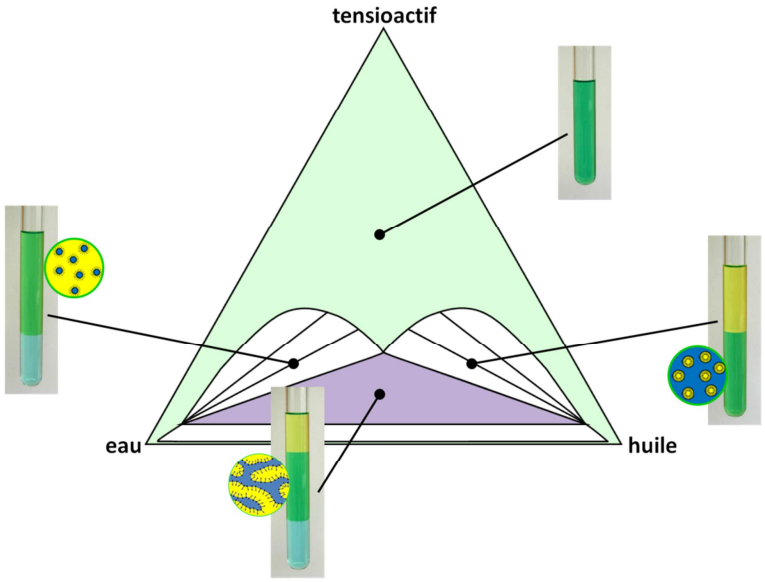


Figure 32. *Exemple schématique d'un triangle de Gibbs pour la représentation du diagramme de phase d'un mélange eau/huile/tensioactif.*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Ce diagramme permet de représenter le comportement de phase des mélanges eau/huile/tensioactif en fonction de la composition du mélange, toutes les autres variables de formulation potentielles étant constantes (température, pression, nature de l'huile, nature du tensioactif, addition et concentration en électrolyte …). Si l'une de ces variables est modifiée, alors un nouveau diagramme de Gibbs doit être construit. Ces diagrammes réunissent les régions correspondant aux systèmes monophasiques, biphasiques et triphasiques précédemment décrits pouvant éventuellement être obtenus avec ce type de mélanges.

Dans ce mode de représentation, chaque sommet du triangle représente un des trois constituants purs, tandis que chaque côté décrit les trois diagrammes binaires (eau/huile, eau/tensioactif et huile/tensioactif). L'intérieur du triangle correspond lui à la composition de tout mélange fait des trois constituants. Pour l'étude de mélanges contenant plus de trois constituants, par exemple des mélanges eau/huile/tensioactif/cotensioactif, il est fréquent de représenter le comportement de phase sous forme de diagramme pseudo-ternaire. Dans cette configuration, un des sommets du triangle représentera le mélange de deux des constituants à un ratio fixe et sera considéré comme un pseudo-constituant du système. De manière générale, lorsque le quatrième constituant est un alcool ou un cotensioactif, le pseudo-constituant est le mélange tensioactif/cotensioactif. Lorsque ce quatrième constituant est un électrolyte, le pseudo-constituant est généralement la solution saline aqueuse (mélange eau/électrolyte).Les trois grands types de diagrammes de phase obtenus pour les mélanges ternaires eau/huile/tensioactif sont présenté en partie 1.4.2.

- ***Diagrammes de « Fish » ou diagrammes d'optimisation***

Lorsque l'on souhaite étudier l'effet d'une variable de formulation sur le comportement de phase des systèmes eau/huile/tensioactif, l'exploitation des diagrammes ternaires de Gibbs devient laborieuse et la visualisation du prisme de phase en trois dimensions peut être difficile. Une manière plus simple et plus compréhensible de représenter cet effet est le retour à une représentation en deux dimensions en considérant cette fois des coupes transversales du prisme de phase. Une des coupes les plus utilisées est celle prenant en compte un rapport massique eau/huile constant, les deux axes du diagramme en deux dimensions étant la fraction massique en tensioactif et la variable de formulation choisie (figure 33).

Ce diagramme pseudo-binaire communément appelé **diagramme de « fish »** tire son nom de la forme de poisson prise par la délimitation des régions mono-, di- et triphasiques lorsque l'axe des abscisses est la fraction massique en tensioactif. Il regroupe les quatre systèmes de microémulsions avec la zone de Winsor III située dans le corps du poisson, la zone de Winsor IV dans la queue du poisson et les Winsor I et II de part et d'autre du corps.

Un point très particulier de ce diagramme est le point de contact entre les zones de Winsor IV et III, appelé « **point *X*** ». Ses coordonnées représentent l'efficacité du tensioactif (notée C*), i.e. la quantité minimale de tensioactif nécessaire pour cosolubiliser l'eau et l'huile en une microémulsion monophasique macroscopiquement, et la valeur « optimale » de la variable de formulation qui conduit au système triphasique dit **optimal**, qui permet notamment de caractériser le rapport entre les affinités du tensioactif vis-à-vis de l'eau et l'huile. Le point à l'extrémité de la tête du poisson, d'abscisse C_0, représente quant à lui le minimum de tensioactif nécessaire pour la formation d'un système de microémulsion triphasique. Il correspond à la concentration de microémulsion critique.[13] En dessous de cette concentration, aucun système structuré ne se forme, le tensioactif est simplement dissous dans les phases aqueuse et/ou organique.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

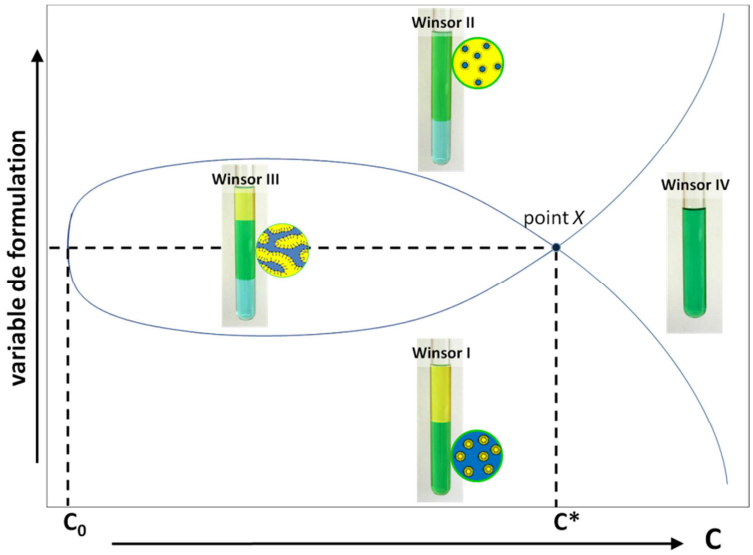


Figure 33. *Représentation schématique d'un diagramme de fish pour la représentation du diagramme de phase d'un mélange eau/huile/tensioactif.*

Ce type de diagramme a été initialement utilisé pour l'étude du comportement de phase de tensioactifs non ioniques en fonction de la température.[108-109] Depuis, son utilisation a été étendue selon les besoins à d'autres variables de formulation (% électrolyte, nature de l'huile)[110] et aux tensioactifs ioniques ne présentant pas de sensibilité à la température.

1.4- Concepts de formulation pour les systèmes de microémulsion

1.4.1- Le HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance) de Griffin

En 1949, Griffin proposa une grandeur empirique pour qualifier l'affinité d'un tensioactif pour l'eau et pour un solvant organique donné.[111-112] Le concept du bilan hydrophile-lipophile (HLB : hydrophilic-hydrophobic balance) permet de classer les tensioactifs. Plus le HLB est élevé, plus le tensioactif est hydrophile, la valeur frontière entre les tensioactifs qualifiés d'hydrophiles et ceux qualifiés d'hydrophobes étant de 10.

Le concept de HLB étant très simple et pratique, cette méthode est encore très utilisée en industrie et elle permet de donner une idée du comportement du tensioactif. Elle ne permet cependant pas de rendre compte du comportement d'un mélange eau/solvant/tensioactif, puisque ces systèmes dépendent aussi d'autres variables comme la nature et la concentration des électrolytes, la présence d'alcools, la température, ainsi que de la composition même du système. [113]

Le HLB reste tout de même utile pour comparer l'hydrophilie de tensioactifs non ioniques d'une même famille utilisés dans des conditions strictement identiques de formulation (température, nature et proportions des constituants). Dans les autres cas, il est conseillé de l'utiliser plutôt comme guide qualitatif que comme grandeur quantitative précise.[113]

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

1.4.2- Le rapport R de Winsor

Winsor a été le premier à proposer une corrélation entre le comportement de phase des systèmes eau/huile/(co)tensioactif et le bilan des interactions entre le tensioactif et son environnement physicochimique.[114] Au travers d'une variable R correspondant au rapport des interactions entre les molécules de tensioactif à l'interface et les molécules voisines d'huile et d'eau respectivement, Winsor a décrit l'effet d'un certain nombre de paramètres sur le comportement de phase des microémulsions.

$$R = A_{SH}/A_{SE}$$

Selon que R est supérieur, inférieur ou égal à l'unité, on observe des diagrammes de phase de type I, II ou III selon la dénomination proposée à l'époque (figure 34) et adoptée depuis. A forte concentration en tensioactif, on observe toujours une zone monophasique à laquelle on se réfère en parlant d'un comportement de type Winsor IV.

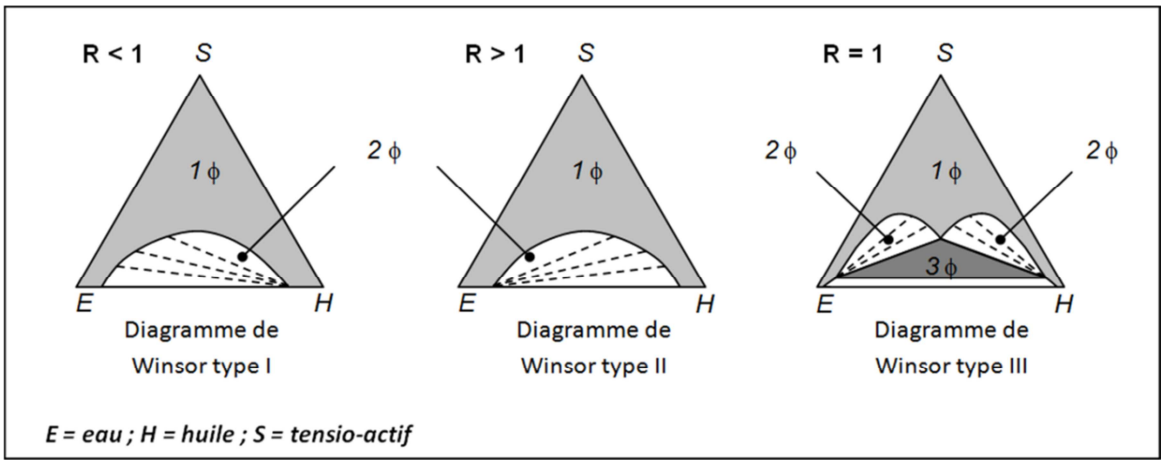


Figure 34. *Rapport R de Winsor et diagrammes de phase observés.*

Bourrel proposa plus tard une expression plus complète du rapport R de Winsor qui permet d'appréhender l'évolution du comportement de phase des microémulsions avec les paramètres physicochimiques (éq. 37).

$$R = \frac{A_{SH} - A_{HH} - A_{cc}}{A_{SE} - A_{EE} - A_{tt}} \qquad \textbf{Eq. 38}$$

Au numérateur sont rassemblées les interactions « côté huile », et au dénominateur les interactions « côté eau » (figure 35) :

- A_{SH} : interactions huile-tensioactif ($A_{SH} = A_{cH} + A_{tH}$)
- A_{HH} : interactions entre les molécules constituant l'huile
- A_{cc} : interactions entre les chaînes lipophiles du tensioactif
- A_{SE} : interactions eau-tensioactif ($A_{SE} = A_{cE} + A_{tE}$)
- A_{EE} : interactions entre les molécules d'eau
- A_{tt} : interactions entre les têtes polaires des molécules de tensioactif

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

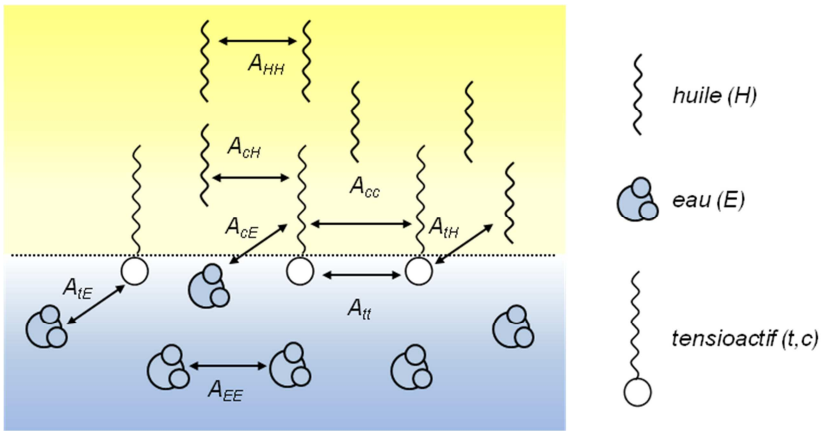


Figure 35. *Interactions intermoléculaires à l'interface eau-huile.*

1.4.3- Le HLD (Hydrophilic Lipophilic Deviation)

Ce concept a été développé plus récemment par Salager et est basé sur l'étude des systèmes eau/huile/tensioactif à l'équilibre.[115] Il définit notamment la notion de **formulation optimale**, qui correspond à la formulation où les tensions interfaciales entre la microémulsion et les phases en excès sont minimales, et exprime l'écart à la formulation optimale à partir d'une relation linéaire regroupant les contributions de toutes les variables de formulation. Il établit ainsi les expressions du HLD (Hydrophilic Lipophilic Deviation) pour les tensioactifs ioniques (équation 38) et non ioniques (équation 39).

$$HLD = \sigma + \ln Sel - k \times EACN + t\Delta T + a \times A \qquad \textbf{Eq. 39}$$

$$HLD = \alpha - EON + \mathrm{b} \times Sel - k \times EACN + t\Delta T + a \times A \qquad \textbf{Eq. 40}$$

avec :

- EON : nombre de groupes « oxyde d'éthylène » des tensioactifs non ioniques éthoxylés,
- Sel : salinité de l'eau exprimée en pourcentage massique d'électrolyte dans la phase aqueuse,
- EACN : (Equivalent Alkane Carbon Number) nombre d'atomes de carbone de la molécule de n-alcane présentant une hydrophobie équivalente à l'huile utilisée. Si l'huile utilisée est un alcane, alors on utilisera le terme ACN (Alkane Carbon Number) qui est le nombre d'atomes de carbone constituants l'huile,
- ΔT : différence de température par rapport à la température de référence (25°C),
- A : pourcentage pondéral d'alcool éventuellement ajouté,
- σ, α, k, t : paramètres caractéristiques du tensioactif considéré,
- a : constante caractéristique de l'alcool et du type de tensioactif,
- b : constante caractéristique du sel éventuellement ajouté.

On peut remarquer que tous les termes qui augmentent la valeur du HLD accroissent l'affinité du tensioactif pour l'huile ou diminuent son affinité pour l'eau, et réciproquement. Les valeurs numériques des différentes constantes peuvent être déterminées expérimentalement par la méthode du balayage de formulation. La **formulation optimale** correspond à **HLD = 0**. C'est le point où l'affinité du tensioactif, traduite par l'énergie libre de transfert d'une molécule de tensioactif de l'huile vers l'eau,[116-117] est la même

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

pour l'eau et pour l'huile. C'est aussi autour de la formulation optimale que se situe la zone de formation des Winsor III et celle des Winsor IV à structure bicontinue.

L'approche conceptuelle qui a permis à Salager de développer le concept du HLD est proche de celle du rapport R de Winsor. Ainsi, on retrouve la notion de tensioactif équilibré, dont les affinités pour l'eau et l'huile sont équivalentes, et si l'on compare les deux méthodes, HLD = 0 correspond à R = 1. Mais contrairement à l'aspect purement qualitatif du rapport R de Winsor, le HLD est une expression numérique et permet donc de calculer et de prédire les compensations entre les effets des différentes variables. Il est donc possible à partir du HLD de quantifier les effets de chaque paramètre afin de les ajuster au mieux pour obtenir le système voulu : plutôt hydrophile, plutôt lipophile ou équilibré.

Lorsque les variables de formulation sont susceptibles d'augmenter l'affinité du tensioactif pour la phase aqueuse, ou de diminuer celle pour la phase organique, la valeur du HLD diminue et le système tend à évoluer dans le sens WII → WIII → WI. A l'inverse, les paramètres qui diminuent l'affinité du tensioactif pour l'eau augmentent la valeur du HLD et font évoluer le système dans le sens inverse. Les effets majeurs des variables de formulation sur le HLD sont rassemblés dans le tableau 24.

Tableau 24. *Influence des différents paramètres de formulation sur les valeurs de HLD dans le cas de tensioactifs ioniques.*[113]

Variable de formulation	Modification apportée au système	Influence sur le HLD
Tensioactif (σ)	↗ longueur de la chaîne hydrocarbonée	↗↗
	Ramification de la chaîne hydrocarbonée	↘
	↗ nombre de chaînes hydrocarbonées	↗↗↗
	↗ degré de liaison du contre-ion	↗↗
	↗ hydrophilie de la tête polaire	↘↘
Solvant organique (ACN ou EACN)	↗ longueur de la chaîne hydrocarbonée de l'huile	↘
	Ramification ou cyclisation de l'huile	↗
	↗ polarité de l'huile	↗↗
Température (ΔT)	↗ température	↘
Salinité de la phase aqueuse (Sel)	↗ concentration en électrolyte	↗↗↗
	Nature de l'électrolyte	variable
Alcool / cotensioactif (a, A)	↗ longueur de chaîne de l'alcool	↗↗↗
	↗ concentration de l'alcool	↗↗

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

1.5- Concept de tensioactif catalytique équilibré

1.5.1- Les tensioactifs catalytiques décrits dans la littérature

Le développement de tensioactifs possédant des propriétés additionnelles chimiques ou biologiques constitue un axe de recherche intéressant dans un contexte d'économie moléculaire. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux tensioactifs possédant des propriétés catalytiques.

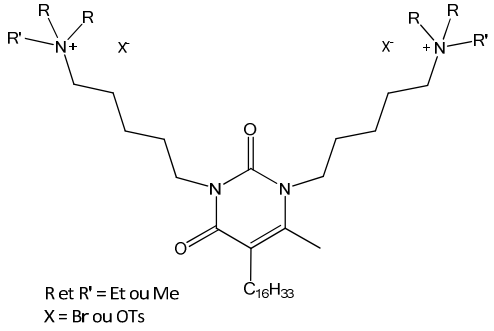
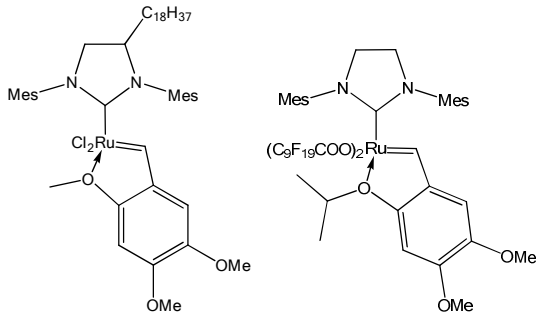
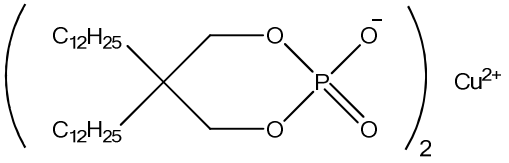
Il est bien connu que les micelles et autres arrangements supramoléculaires peuvent accélérer la cinétique de certaines réactions chimiques ou encore améliorer les régio- et stéréosélectivités. L'ajout d'une propriété catalytique à l'amphiphile accroît davantage le potentiel d'accélération du système et donne lieu depuis une dizaine d'année à un nombre croissant de travaux. On voit ainsi apparaître de nouveaux termes comme les « **LASC** », pour Lewis Acid Surfactant Combined Catalyst, les « **inisurfs** », contraction d' « initiator » et « surfactant », ou bien encore les **« surfoxidants** », contraction de « surfactant » et « oxidant ». Cette nouvelle classe de tensioactifs a permis un grand nombre de réactions chimiques telles que l'allylation, l'aldolisation, les réactions de métathèse[118] ou encore les réactions de Diels-Alder en milieu aqueux.[119] Ces « nouvelles » synthèses organiques en milieu aqueux répondent parfaitement aux contraintes environnementales désormais imposées.

L'intérêt principal de tels composés repose sur les propriétés additionnelles que confère le fragment amphiphile au catalyseur. La partie amphiphile, comme son nom l'indique, apporte une affinité à la molécule pour l'eau et les solvants organiques. L'agrégation sous forme de micelles permet donc une localisation spécifique des espèces actives à l'interface, comme dans le cas des LASC,[120-122] et favorise ainsi la réactivité des espèces. Zakharova *et al.* soulignent cependant l'importance du choix du tensioactif dans le cas de réactions nécessitant une valeur de pH particulière.[123] En effet, pour des réactions en milieu basique par exemple, l'utilisation de tensioactifs anioniques tend à inhiber la réaction au lieu de la catalyser, dû à la répulsion électrostatique des ions hydroxydes par les têtes polaires chargées négativement. L'autre avantage des réactions en micelles est la ségrégation des espèces hydrophobes dans le cœur de la micelle dans le cas de micelle directe. En effet, Manabe *et al.*[124] ont démontré l'intérêt de travailler avec des micelles directes lors de réactions d'estérification. L'eau produite au cours de la réaction, qui a lieu dans la micelle, est chassée de la micelle à cause de l'effet hydrophobe, favorisant ainsi la réaction vers la formation de l'ester. Il obtient de cette façon une réaction de déshydratation en milieu aqueux. Enfin, citons également les catalyseurs amphiphiles à base de polyoxométallate (POM) notamment utilisés pour l'oxydation d'alcools[125] ou pour l'époxydation d'oléfines[126] par H_2O_2 en systèmes biphasiques non structurés (émulsions, CTP).

Nous nous focalisons ici sur les tensioactifs aux propriétés catalytiques utilisés pour des réactions chimiques en milieu organisés (solutions micellaires, solutions vésiculaires, systèmes eau/solvants). Le tableau 25 illustre les principaux exemples de ces tensioactifs catalytiques issus de la littérature et rend compte de la variété des structures et réactions les impliquant.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Tableau 25. *Exemples de tensioactifs catalytiques décrits dans la littérature.*

Désignation et structure des tensioactifs catalytiques		Réactions catalysées	Milieu de réaction	ref
Catalyses micellaire et vésiculaire				
Amphiphilic Pyrimidinic compounds		Hydrolyse de *p*-nitrophényl esters d'acides phosphoriques	micelles	123
Surfoxidant	$(C_{16}N^{+}Me_3)\ HCO_3^-$	Oxydation de sulfures par H_2O_2	micelles	127
Inisurf molecules		Métathèse de fermeture de cycle Métathèse de polymérisation par ouverture de cycle	micelles	118
dodécylsulfate de fer $Fe(DS)_3$	$(C_{12}H_{25}{-}OSO_3^-)_3\ Fe^{3+}$	Synthèse de Bis(indolyl)-méthanes	micelles	128
dodécylsulfate de cuivre $Cu(DS)_2$	$(C_{12}H_{25}{-}OSO_3^-)_2\ Cu^{2+}$	Réactions de Diels-Alder	micelles	119
$Cu(dDP)_2$		Réaction de Diels-Alder	vésicules	129
Catalyses en mélanges eau/solvant				
LASC	$(C_{12}H_{25}{-}SO_3^-)_3\ Sc^{3+}$ $(C_{12}H_{25}{-}OSO_3^-)_3\ Sc^{3+}$	Aldolisation Réaction de Mannich Allylation	émulsions	120-122
Surfactant- type Brønsted Acids	$C_{12}H_{25}{-}C_6H_4{-}OSO_3H$	Estérification	émulsions	124
	$C_8F_{17}{-}SO_3H$	Réaction de Pictet-Spengler	émulsions	130
POM amphiphiles	$[(C_8)_4N]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$	Epoxydation d'alcène	micro-émulsions E/H	131

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

La plupart des réactions catalysées par ce type de tensioactif se déroulent en solutions micellaires ou vésiculaires, dont les inconvénients principaux sont une concentration en réactifs limitée, notamment à cause de la petite taille des agrégats, et une récupération des produits et du catalyseur difficile.

Les « surfoxidants » développés par Yao *et al.*[127] constituent les composés qui s'apparentent le plus aux catasurfs que nous avons développés au cours de ce travail de thèse pour l'oxydation catalytique de substrats organiques par H_2O_2. L'oxydation de sulfures en système micellaire fait intervenir ici l'ion peroxymonocarbonate HCO_4^-, produit in situ par l'action de H_2O_2 sur l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- (figure 36). Les auteurs ont notamment montré que le système micellaire est un meilleur milieu que les systèmes homogènes du type eau/éthanol pour cette réaction.

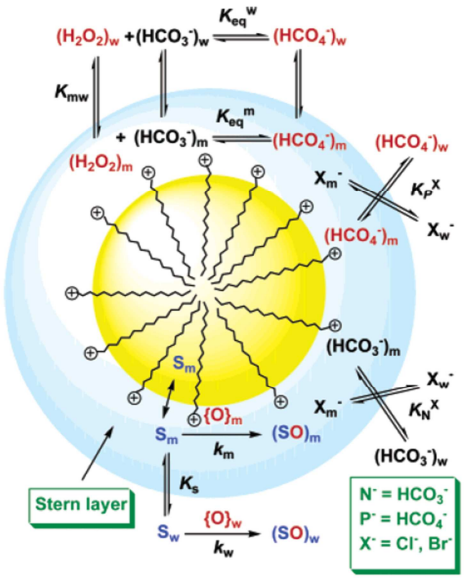


Figure 36. *Oxydations de sulfures en système micellaire par H_2O_2/HCO_3^-. (Extrait de la référence 127)*

Dans un autre domaine, toujours en solutions aqueuses, Rispens et Engberts ont mis en évidence l'importance de la structure des agrégats dans la réaction de Diels-Alder.[129] Ils ont noté une différence de vitesse de réaction significative entre les systèmes à base de métallo-micelles (dodécylsulfate de cuivre, $Cu(DS)_2$) et ceux à base de métallo-vésicules (sel de cuivre de la 5,5-di-*n*-dodecyl-2-hydroxy-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-one, $Cu(dDP)_2$), et ont attribué cet effet à une différence de contact entre les deux réactifs principaux situés de part et d'autre des tensioactifs.

Le recours aux systèmes eau/solvant, comme les émulsions ou la catalyse par transfert de phase, permet de travailler avec des concentrations plus importantes en substrat que pour les systèmes catalytiques en milieux aqueux. Ils nécessitent cependant d'isoler les produits par extraction, et ne proposent généralement pas de recyclage du tensioactif catalytique.

Manabe *et al.* se sont affranchis de ces problèmes en travaillant en système eau/solvant avec des tensioactifs catalytiques faiblement solubles dans l'eau qui permettent la formation de dispersions colloïdales avec l'ajout des réactifs hydrophobes.[120-122] Après réaction, les produits et le catalyseur sont séparés du milieu par simple centrifugation (figure 37).

Figure 37. *Système triphasique liquide/liquide/solide obtenu après centrifugation du mélange réactionnel de la réaction d'aldolisation du benzaldéhyde avec un silyl enol ether dans l'eau en présence d'un LASC. (Extrait de la référence 120)*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

1.5.2- Principe des tensioactifs catalytiques équilibrés : définition de l'équilibre

Une nouvelle famille de tensioactifs catalytiques, les « **catasurfs** », a été développée au laboratoire pour répondre à la nécessité de trouver un milieu réactionnel adapté à l'oxydation de substrats organiques par l'oxygène singulet ($^1O_2$) produit à partir d'eau oxygénée et d'ion molybdate. Ils sont constitués d'une partie amphiphile cationique, un ammonium quaternaire, associée par liaison ionique à un contre-ion catalytique.

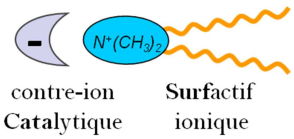


Figure 38. *Schéma général du concept de Catasurf.*

Pour qu'il soit qualifié d' « équilibré », un tensioactif catalytique ne doit pas seulement permettre la formulation de microémulsions triphasiques, il doit également répondre à des conditions physicochimiques très précises : la formulation optimale (HLD = 0) doit pouvoir être atteinte sans électrolyte, sans cotensioactif et à la température de 25 °C. Ces conditions simplifient considérablement l'équation du HLD définie précédemment (Eq. 41 et 42)

$$HLD = \sigma + \ln Sel - k \times EACN + t\Delta T + a \times A \qquad \textbf{Eq. 41}$$

$$HLD = \sigma + k \times EACN \qquad \textbf{Eq. 42}$$

De ce fait, les seuls degrés de liberté concernant la mise au point de tensioactifs catalytiques équilibrés concernent la partie hydrophobe de l'ammonium quaternaire, i.e. longueur et nombre de chaînes alkyles, et la nature du solvant organique.

D'un point de vue structural, le tensioactif catalytique équilibré doit présenter un paramètre d'empilement effectif, P_{eff}, i.e. le paramètre d'empilement prenant en compte de la pénétration de l'huile entre les chaînes hydrophobes du tensioactif (Eq. 43),[132] proche de l'unité lorsqu'il est en mélange avec de l'eau et un solvant approprié.

$$P_{eff} = \frac{v_s + \tau v_o}{(a_s + \tau a_o) l_s} \qquad \textbf{Eq. 43}$$

avec v_o le volume moléculaire de l'huile, a_o l'aire occupée par molécule d'huile à l'interface tensioactif/eau, et $\tau = N_o^I/N_s^I$ qui représente le nombre de molécules d'huile par molécule de tensioactif à l'interface.

Dans les systèmes eau/solvant/tensioactif, la courbure naturelle du tensioactif est très sensible à l'environnement dans lequel il se trouve, notamment le gonflement des chaînes hydrocarbonées du tensioactif par le solvant ou l'écrantage des têtes polaires par un électrolyte ou un cotensioactif. L'aire de la tête polaire du tensioactif doit donc prendre en compte son environnement, et en l'absence d'électrolyte ou de cotensioactif, la surface de la partie polaire des catasurfs ne dépend que de la force de la liaison ionique entre le contre-ion et l'ammonium quaternaire. De cette manière, concevoir un tensioactif catalytique équilibré et atteindre la formulation optimale consiste principalement à identifier la ou les association(s) idéale(s) contre-ion/huile, caractérisée(s) par un $P_{eff} \approx 1$ (figure 39), pour chaque ammonium quaternaire (même longueur et même nombre de chaînes hydrophobes).

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

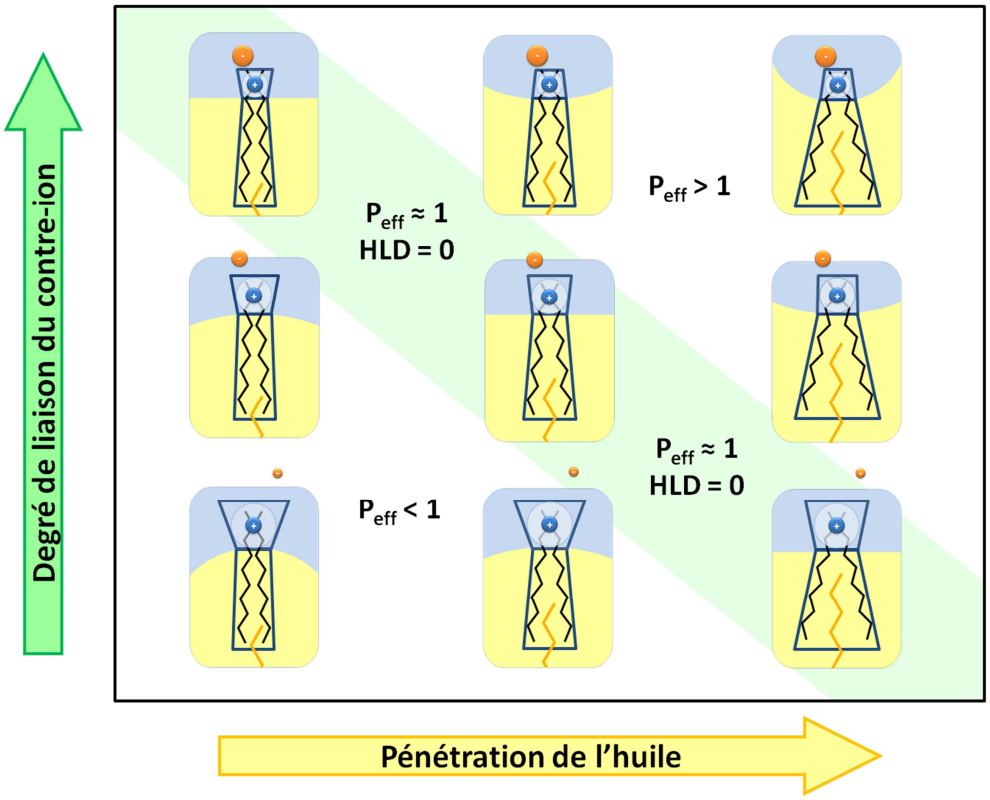


Figure 39. *Variation du paramètre d'empilement effectif en fonction de la pénétration du solvant organique et du degré de liaison du contre-ion.*

Si de nombreux tensioactifs non ioniques permettent de formuler des systèmes de microémulsion Winsor III optimaux seulement en présence d'eau et de l'huile appropriée,[133] il est bien plus difficile d'obtenir le même résultat à partir de tensioactifs ioniques qui nécessitent la plupart du temps l'ajout d'électrolyte et/ou de cotensioactif. Seuls quelques tensioactifs ioniques bicaténaires ont les propriétés requises pour être classés parmi les tensioactifs équilibrés d'après la définition établie.[134-136] Les tensioactifs catalytiques à base de molybdate ont été les premiers à être développés au laboratoire. Il a été montré que les tensioactifs à base d'ammonium quaternaires bicaténaires sont ceux les plus à même de former des systèmes de microémulsions triphasiques optimaux dans les conditions exigées, les analogues monocaténaires étant trop hydrophiles forment spontanément des systèmes de type Winsor I.[10] La gamme de tensioactifs convenant à l'élaboration de WIII optimaux à partir de molybdate de dialkyldiméthylammonium, notés $\mathbf{[(C_n)_2N(C_1)_2]_2MoO_4}$, a été déterminée expérimentalement et est valable pour des longueurs de chaînes, **n**, allant de 8 à 12 atomes de carbone. L'étude des diagrammes de phase des systèmes ternaires eau/huile/$\mathbf{[(C_n)_2N(C_1)_2]_2MoO_4}$ a été réalisée avec plusieurs huiles en fonction de leur polarité. Les résultats, résumés dans le tableau 26, ont montré que la polarité des solvants permettant de formuler des WIII diminuait avec l'augmentation de n.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Tableau 26. *Systèmes de microémulsion obtenus pour les différents tensioactifs catalytiques équilibrés en fonction de la longueur des chaînes hydrophobes, n, et du solvant organique à 25°C et avec 5 % massique de tensioactif (repris d'après ref 10)*

n	Benzène ou AcOPr	p-Xylène ou AcO*t*-Bu	Pentane	Octane
8	WIII	WI		
9	WII	WIII	WI	
10	WII		WIII	WI
12	WII			WIII

Pour chaque tensioactif catalytique équilibré, il y a donc une ou plusieurs huile(s) optimale(s). On retrouve d'ailleurs dans l'équation du HLD simplifiée selon le concept de catasurf équilibré (Eq. 41) l'observation expérimentale indiquant que pour chaque tensioactif catalytique équilibré (σ, k) correspondent des huiles optimales caractérisées par une valeur d'EACN donnée. Ainsi, il est essentiel de caractériser le comportement en systèmes eau/huile/tensioactif pour chaque tensioactif catalytique afin de déterminer la gamme de solvants avec lesquels le tensioactif catalytique aura un comportement équilibré.

1.6- Concept de PACN (Preferred Alkane Carbon Number) pour la caractérisation des tensioactifs

La notion de « **Preferred Alkane Carbon Number** », ou **PACN**, est issue de l'exploitation de l'équation du HLD (équation 41). Queste *et al.*[110] ont défini ce nouveau paramètre caractérisant un amphiphile comme étant égal à l'EACN de l'huile qui conduit à la formulation optimale, soit HLD = 0, à 25 °C sans électrolytes ni cotensioactifs. Cet outil est particulièrement adapté pour certains tensioactifs non ioniques polyéthoxylés purs capable de former des microémulsions triphasiques avec les alcanes, sans addition d'électrolyte ou de co-tensioactif, en fonction de la température. Par exemple, pour le $C_{10}E_4$ (figure 40), la position du point X varie quasi linéairement avec le nombre de carbones de l'alcane, avec une température optimale qui diminue avec la longueur de l'alcane et un PACN d'environ 8.[137] Ce paramètre permet de quantifier le caractère hydrophile/hydrophobe du tensioactif, avec un PACN d'autant plus élevé que le caractère hydrophobe du tensioactif est prononcé.

Nous nous intéressons dans la partie suivante à la caractérisation du rapport hydrophile/lipophile des tensioactifs catalytiques par la construction de diagrammes d'optimisation à 25 °C.

Le diagramme d'optimisation est constitué des frontières séparant les différents types de microémulsions (WI, WII, WIII et WIV) en fonction de la quantité de tensioactif et d'une variable de formulation telle que la température, la concentration en électrolyte, la nature de l'alcool ou la polarité du solvant (EACN). En choisissant de faire varier l'EACN du solvant, il devient possible de définir pour chaque tensioactif son PACN qui correspondra à l'EACN du solvant qui permet d'obtenir la cosolubilisation eau/huile la plus efficace. En pratique, le PACN est obtenu en prenant l'EACN du point *X* du diagramme d'optimisation (figure 41).

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Cet outil peut être utile pour la comparaison des tensioactifs et doit être considéré comme un guide pour la formulation plutôt que comme une caractérisation absolue des tensioactifs, l'obtention de résultats fiables nécessitant de restreindre chaque étude comparative à des familles de solvants de polarités proches

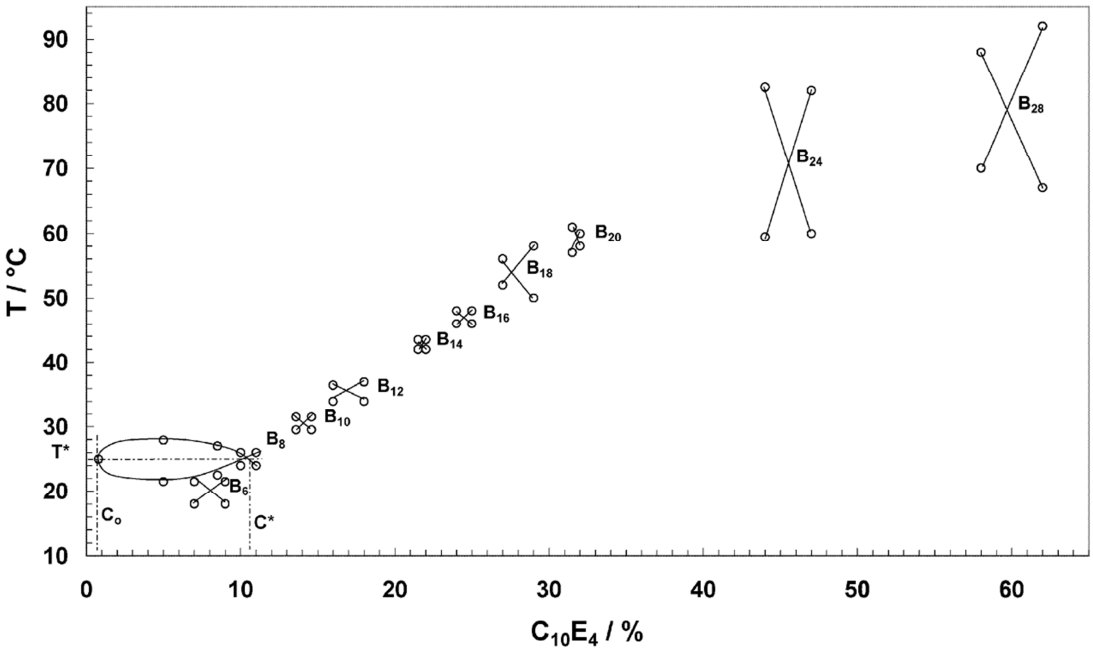


Figure 40. *Extrait de la référence 137 : points X des diagrammes de fish en température de C10E4 en présence d'eau et d'alcanes linéaires (rapport eau/solvant = 0,5).*

.

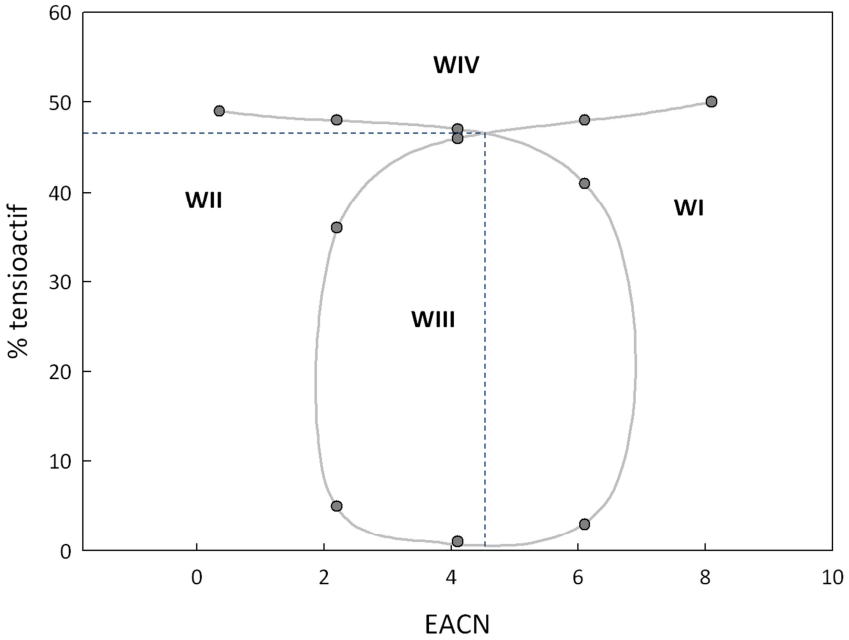


Figure 41. *Détermination du PACN à partir du diagramme d'optimisation. Exemple du diagramme d'optimisation de $[(C_{10})_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ à 25°C, construit avec les 1-C_i-Cl.*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Dans notre cas, la détermination du PACN des $[(C_8)_2N(C_1)_2]_nX$ a été réalisée en utilisant les solvants mono- et di-chlorés, notés respectivement Ci-Cl et Cl-Ci-Cl. Cette gamme de solvants a la particularité d'être une des plus larges, couvrant des EACN de 8 à moins de -16 (tableau 27). De plus, leur polarité relativement importante rend ces solvants utilisables avec la plupart des tensioactifs ioniques.

Tableau 27. *EACN des 1-chloroalcanes (C_i-Cl) et a,ω-dichloroalcanes (Cl-C_i-Cl).*[110]

Ci-Cl	EACN
C_3-Cl	-2,5
C_4-Cl	-1,6
C_5-Cl	-0,6
C_6-Cl	0,35
C_7-Cl	1,3
C_8-Cl	2,2
C_{10}-Cl	4,1
C_{12}-Cl	6,1
C_{14}-Cl	8,1

Cl-C_i-Cl	EACN
Cl-C_1-Cl	*valeurs trop faibles (< -70) pour avoir un sens réel*
Cl-C_2-Cl	
Cl-C_3-Cl	
Cl-C_4-Cl	-16
Cl-C_5-Cl	-5
Cl-C_6-Cl	8

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

2. Les tensioactifs catalytiques en systèmes ternaires : comportement de phase et détermination de leur PACN

2.1 - Les microémulsions à base d'ammonium quaternaires : état de l'art

De manière générale, les tensioactifs ioniques sont trop hydrophiles pour permettre la formation de systèmes de microémulsions triphasiques uniquement en présence d'eau et de solvant à température ambiante.[13, 138] Ils nécessitent la plupart du temps soit un cotensioactif, soit un électrolyte pour contrebalancer la forte hydrophilie du tensioactif et obtenir un rapport hydrophile/hydrophobe plus équilibré. Généralement, ce sont les tensioactifs ioniques bicaténaires qui permettent la formation de Winsor III dans sans addition d'électrolyte ou de cotensioactif.[135, 139] Les tensioactifs catalytiques préparés et étudiés dans ce mémoire présentent également cette particularité.[10]

Les études publiées sur le comportement en système ternaire des ammonium quaternaires concernent principalement la formation de microémulsions monophasiques (tableau 28), la plupart d'entre eux portant essentiellement sur le comportement de phase en fonction du solvant ou de la partie hydrophobe du tensioactif.

Le bromure de didodécyldiméthylammonium, **$[(C_{12})_2N(C_1)_2]Br$**, est le composé qui a été le plus souvent étudié,[68, 139, 142, 144-150] essentiellement en présence d'alcanes et de solvants aromatiques.[135, 144] Le comportement de ce tensioactif a été comparé à celui de ses homologues à chaînes plus longues[68] ou à chaînes asymétriques.[149] $[(C_{12})_2N(C_1)_2]Br$ est très peu soluble dans les alcanes et dans l'eau et ne forme pas de micelles inverses à très faible proportion d'eau.[139] Cependant, il existe une quantité minimale d'eau nécessaire à la formation d'une microémulsion, qui dépend du rapport tensioactif/solvant et de la nature du solvant. De grande variation dans les diagrammes ternaires ont été observées en fonction de la longueur et de la nature du solvant utilisé. Plus l'alcane est long et plus la phase monophasique se déplace vers la région riche en eau, et plus le solvant est polaire et moins d'eau est nécessaire à l'obtention d'une microémulsion.[148] Cela s'explique par le pouvoir pénétrant du solvant entre les chaînes de tensioactifs, influençant directement le paramètre d'empilement effectif du tensioactif. Plus le solvant pénètre le film interfacial entre les chaînes de tensioactifs, plus le volume v de la partie hydrophobe des tensioactifs augmente et plus P_{eff} augmente.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Tableau 28. *Exemples de systèmes de microémulsion décrits dans la littérature pour les mélanges eau/solvant/tensioactif pour les alkyltriméthylammonium et les dialkyldiméthylammonium.*

$[C_nN(C_1)_3]X$						
n	X	solvant	Température (°C)	Type de Winsor	Remarque	réf.
14	Br	hexane, dodécane, hexadécane	20	IV		68
16	Br	$CHCl_3$	30	I, II et III		140
$[(CnCmN(C_1)_2]X$						
n / m	X	Solvant	Température (°C)	Type de Winsor	Remarque	réf.
8/8	Br	toluène/xylène	55 – 80	III	Diagrammes de fish en fonction de T	135
10/10	Br	cyclohexane n-alcane (i = 6,8, 10)	20	IV	Diagrammes de Gibbs	68
12/10	Br	cyclohexane n-alcane (i = 6,8, 10, 12)	20	IV	Diagrammes de Gibbs	68
12/12	Br	dodécane	26	II	Diagrammes de Gibbs	141
12/12	SO_4^{2-}	dodécane	26	I	Diagrammes de Gibbs	141
12/12	Br/Cl/I	cyclohexane, décane	25	IV	Diagrammes de Gibbs	142
14/14	Br	hexane, dodécane, hexadécane	25 et 37	IV	Diagrammes de Gibbs	68
16/4	Br	benzène, toluène, xylène, éthylbenzène	25	II		143
16/8	Br	hexane, décane, hexadécane	20	IV	Diagrammes de Gibbs	68
18/12	Br	cyclohexane	25	II		144

Zana *et al.* ont étudié les systèmes ternaires eau/solvant aromatique/**bromure de dodécylalkyldiméthylammonium $[C_nC_{12}N(C_1)_2]Br$**.[149] ils ont mis en évidence une augmentation de la surface par tête polaire avec la longueur de la chaîne alkyle. Cependant, à partir d'un groupement alkyle constitué d'au moins cinq carbones, une cassure dans l'évolution de la surface de la tête polaire est observée et l'augmentation est moins importante. Ce phénomène a été attribué à la pénétration du groupement alkyle dans la phase organique pour une longueur de chaîne supérieure ou égale à cinq carbones, et au fait que cette seconde chaîne ne rentre plus en compte dans l'aire de la tête polaire.

Les mêmes auteurs ont également montré, dans le cas de tensioactifs bicaténaires asymétriques, que le maximum de solubilisation d'eau intervient lorsque la seconde chaîne possède quatre carbones.[149] Une réduction de la longueur de la seconde chaîne entraîne une réduction de la solubilisation d'eau dans le système grâce à une augmentation du paramètre d'empilement. A l'inverse, augmenter cette longueur de chaîne augmente les répulsions électrostatiques entre les têtes et diminue la solubilisation d'eau.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Par ailleurs, l'influence du contre-ion associé à l'ammonium sur la formation de microémulsion a été évaluée sur les systèmes à base de **$[(C_{12})_2N(C_1)_2]X$ avec X = Cl^-, Br^- et I^-**.[142] Leurs travaux ont notamment mis en évidence l'importance du degré de liaison entre l'anion et l'ammonium quaternaire. Le haut degré de dissociation de l'ion chlorure a nécessité l'utilisation d'un solvant à fort pouvoir pénétrant tel que le cyclohexane pour observer la formation de microémulsion. A l'inverse, pour l'ion iodure, très liant, un solvant moins pénétrant comme le décane est nécessaire. Le composé à base d'ion chlorure présente deux zones de microémulsion monophasique, tandis que l'iodure montre une phase microémulsion très réduite, avec un comportement de phase autour de cette zone de microémulsion monophasique complexe et laissant apparaître une région triphasique (Winsor III).

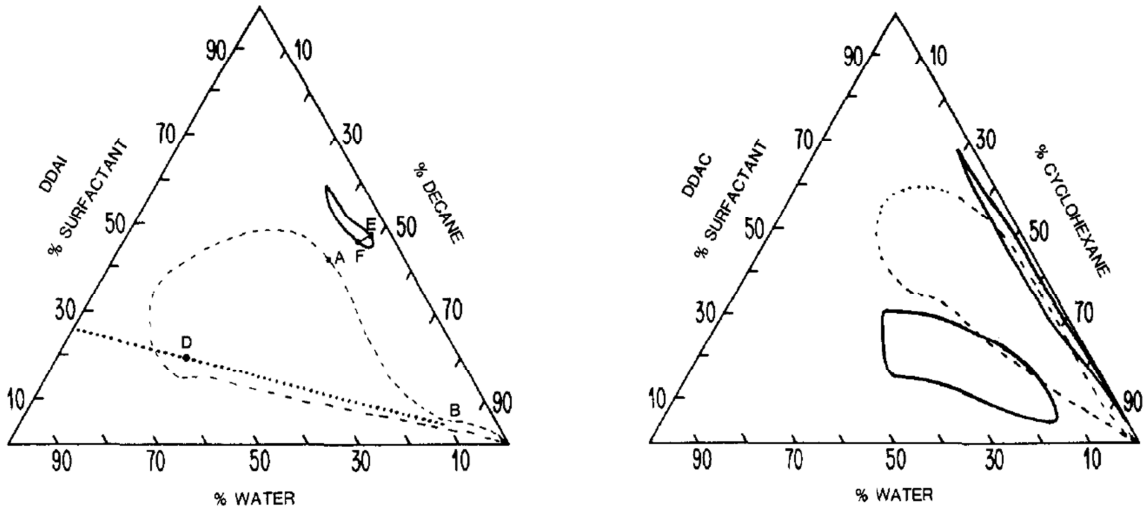


Figure 42. *Extrait de la référence 142 : zones de Winsor IV pour les systèmes : à gauche, $[(C_{12})_2N(C_1)_2]I$ (trait plein) et $[(C_{12})_2N(C_1)_2]Br$ (pointillé) en présence d'eau et de décane ; à droite, $[(C_{12})_2N(C_1)_2]Cl$ (trait plein) et $[(C_{12})_2N(C_1)_2]Br$ (pointillé) en présence d'eau et de cyclohexane.*

Ces évolutions du diagramme de phase mettent en évidence les deux phénomènes majeurs influençant le comportement de phase des ammonium quaternaires en système ternaire : la force de la liaison ionique anion/ammonium quaternaire **et** la pénétration de l'huile entre les chaînes de tensioactif. Tous ces travaux ont par ailleurs permis d'établir un modèle de prédiction[150] des frontières et de la microstructure de la phase microémulsion monophasique, d'un système ternaire.

2.2 - Diagrammes d'optimisation des molybdates d'ammonium quaternaire – Effets de chaîne et effets de solvant

Cette partie porte sur l'étude des différents tensioactifs catalytiques à base d'ion molybdate comportant différentes parties hydrophobes, les **$[(C_m)_nN(C_1)_{4-n}]_2MoO_4$**, avec m = 8 ou 10 et n = 1 à 4. Nous nous sommes intéressés en particulier à la caractérisation de leur rapport hydrophile/lipophile par la construction de diagrammes d'optimisation à 25 °C, avec un rapport volumique eau/solvant de 1. Tous les pourcentages sont exprimés en masse.

La formation de systèmes de microémulsion triphasiques nécessite que le tensioactif utilisé soit au moins partiellement soluble dans le solvant choisi et qu'il présente des propriétés d'auto-agrégation en milieu aqueux. La solubilité des tensioactifs a donc été évaluée qualitativement dans les solvants organiques les plus courants, susceptibles d'être utilisés en tant que phase organique dans des systèmes de

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

microémulsion oxydante. Nous avons pu constater que les tensioactifs étudiés sont très solubles (> 500 mM) dans les alcools à chaînes courtes et moyennes, les mono- et di-chloroalcanes, et les solvants aromatiques. Dans les acétates d'alkyles et les éthers, leur solubilité est plus limitée mais reste significative (entre 10 mM et 500 mM). En revanche, les molybdates d'ammonium étudiés sont totalement insolubles dans les solvants apolaires comme le cyclohexane ou les alcanes linéaires.

Tableau 29. *Solubilités des $[(C_m)_nN(C_1)_{4-n}]_2MoO_4$ dans les solvants organiques courants.*

solvants	$[(C_8)_nN(C_1)_{4-n}]_2MoO_4$				$[(C_{10})_2N(C_1)_2]_2MoO_4$
	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	
alcools courts et moyens C_i-OH, 1 < *i* < 5	s	s	s	s	s
mono- et di-chloroalcanes 1-C_i-Cl, 3 < *i* < 12 Cl-C_j-Cl, 1 < *j* < 6	s	s	s	s	s
aromatiques Φ-$(CH_3)_n$, 0 < *n* < 4	ps	s	s	s	s
acétates d'alkyle AcO-C_i, 1 < *i* < 5	ps	ms	ms	s	ms
éthers *(MTBE, Et_2O, Bu_2O)*	ns	ps	ms	s	ms
alcanes et cyclohexane	ns	ns	ns	ns	ns

s : soluble (> 500 mM) ; ms : moyennement soluble (entre 250 et 500 mM) ; ps : peu soluble (entre 10 et 250 mM) ; ns : non soluble.

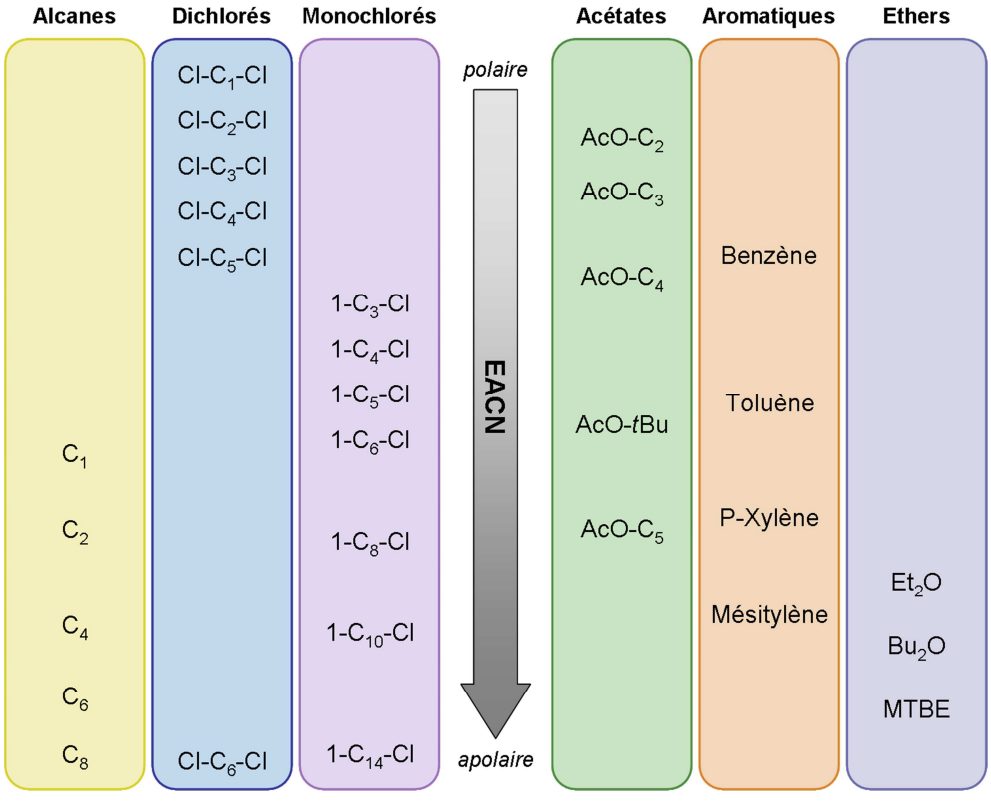


Figure 43. *Polarité et EACN des solvants organiques courants.*

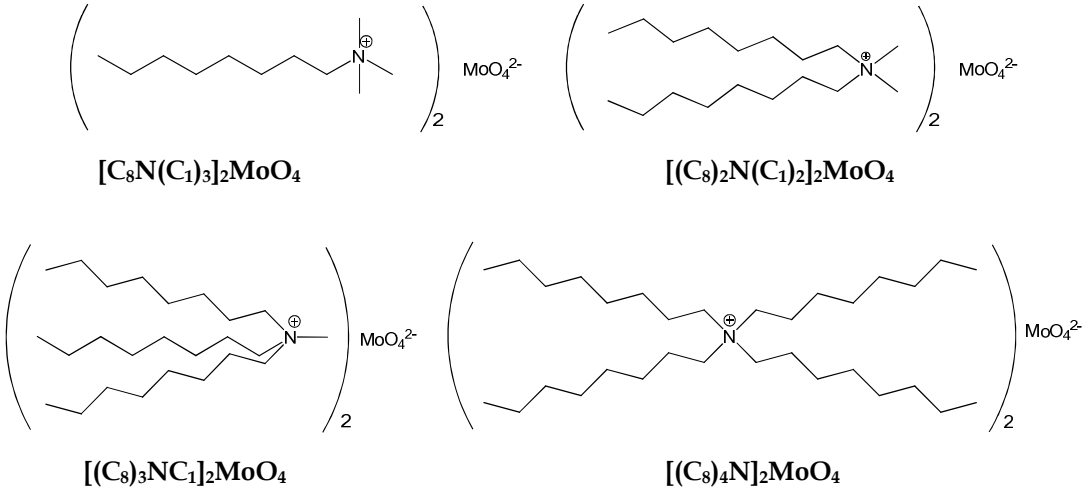
© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

2.2.1 - Effet du nombre de chaînes et de leur longueur sur le PACN des $[(C_m)_nN(C_1)_{4-n}]_2MoO_4$

Le PACN des tensioactifs a été déterminé en construisant les diagrammes d'optimisation à partir des solvants chlorés, 1-chloroalcanes (1-C_i-Cl) et les α,ω-dichloroalcanes (Cl-C_i-Cl), qui permettent d'encadrer une large gamme d'EACN allant de -16 et inférieur à 8.

- **Effet du nombre de chaînes octyles**



$[C_8N(C_1)_3]_2MoO_4$ **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$**

$[(C_8)_3NC_1]_2MoO_4$ **$[(C_8)_4N]_2MoO_4$**

Figure 44. *Formule développées des $[(C_8)_nN(C_1)_{4-n}]_2MoO_4$ avec n = 1 à 4*

Le nombre de chaînes hydrocarbonées constituant la partie hydrophobe du tensioactif influence radicalement son comportement puisqu'il agit directement sur le paramètre d'empilement (tableau 30). On observe ainsi des comportements très différents pour $[(C_8)_nN(C_1)_{4-n}]_2MoO_4$ avec n = 1 à 4.

Tableau 30. *Paramètre d'empilement pour les $[(C_8)_nN^+(C_1)_{4-n}]$ avec n = 1 à 3 (estimation à partir des formules de Tanford et de la valeur de a obtenue pour $[(C_8)_2N^+(C_1)_2]$ en chapitre 1).*

n	P
1	0,25
2	0,5
3	0,74

Le **molybdate d'octyltriméthylammonium, $[C_8N(C_1)_3]_2MoO_4$**, est un composé très hydrophile, donc très soluble dans l'eau. Son hydrophilie est si prononcée qu'aucune agrégation n'a pu être observée en solution aqueuse jusqu'à 0,2M. De même, la formation de systèmes triphasiques n'a pu être obtenue en présence d'eau et de différents solvants organiques (rapport volumique eau/solvant 1/1). Tous les mélanges étudiés (solvants listés en tableau 29) ont conduit à l'observation de systèmes de type Winsor I, ou Winsor IV pour des quantités de tensioactif supérieures à 55 %.

A l'inverse, l'hydrophobie du **molybdate de tetraoctylammonium, $[(C_8)_4N]_2MoO_4$,** est si dominante que sa solubilité dans l'eau est très faible (0,08 mM) et aucune agrégation en solution aqueuse n'est observée avant la limite de solubilité dans l'eau. Ce composé est trop hydrophobe pour former des systèmes de type Winsor III et ne présente quasiment aucune action interfaciale. Il est donc impossible d'obtenir des microémulsions, quel que soit le solvant utilisé.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

En revanche, **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ et $[(C_8)_3NC_1]_2MoO_4$,** ont des comportements intermédiaires et permettent de former des systèmes de type Winsor III en présence de certains solvants. Les diagrammes d'optimisation de ces deux composés ont donc été établis sur une large gamme d'EACN avec les 1-C_iCl (i = 8 à 18) et les Cl-C_i-Cl (i = 2 à 5) comme phase organique, et sont présentés en figure 45 et 46.

Le diagramme d'optimisation de $[(C_8)_3NC_1]_2MoO_4$ avec les 1-C_iCl montre que ce tensioactif, en dépit de sa faible solubilité dans l'eau (0,6 mM), forme des systèmes de microémulsion polyphasiques WII, WIII et WI sur une gamme d'EACN allant de 1 à 14. Il se caractérise par un PACN de 8. Il présente cependant une efficacité limitée puisqu'il en faut près de 52% pour atteindre la zone Winsor IV correspondant à la cosolubilisation totale de l'eau et du solvant. Cette faible efficacité est à attribuer au caractère hydrophobe relativement prononcé de $[(C_8)_3NC_1]_2MoO_4$ qui se solubilise en partie dans la phase organique au détriment du film interfacial. Il y a donc une perte non négligeable d'une partie du tensioactif dans le solvant et il devient nécessaire d'augmenter la quantité de tensioactif pour cosolubiliser totalement l'eau et le solvant dans la phase microémulsion. On remarque également une asymétrie du diagramme, qui s'explique là encore par la solubilisation partielle de $[(C_8)_3NC_1]_2MoO_4$ dans la phase organique, plus prononcée à mesure que l'EACN du solvant diminue, ce qui favorise la formation de systèmes biphasiques de type Winsor II.

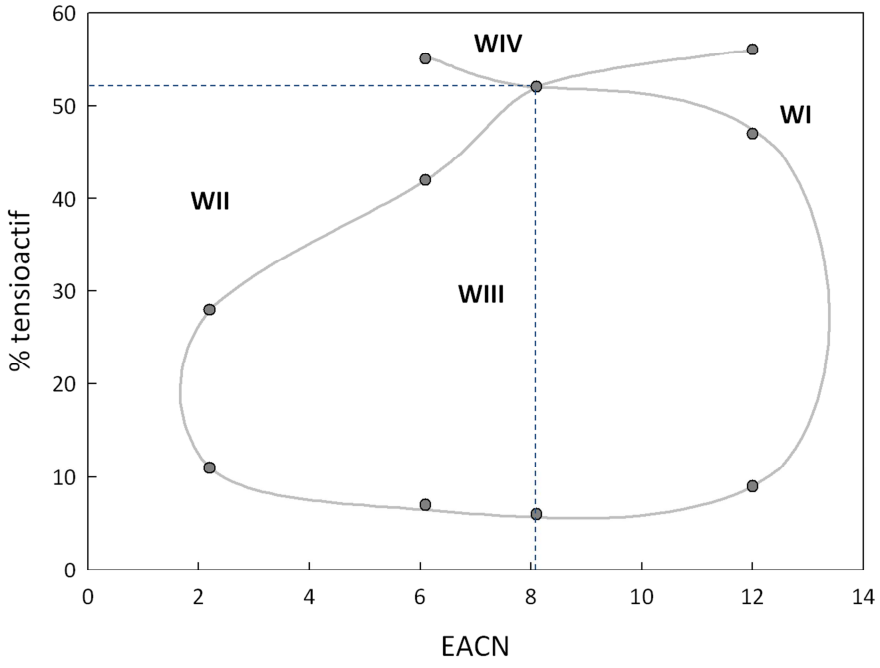


Figure 45. *Diagramme d'optimisation de $[(C_8)_3NC_1]_2MoO_4$à 25°C, construit avec les 1-C_iCl (i = 8 à 18).*

Le diagramme d'optimisation de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ a été réalisé avec les dichloroalcanes, leurs homologues monochlorés n'étant pas assez polaires pour permettre la formation de systèmes triphasiques (figure 46). Dans ce cas, il faut noter que l'axe des abscisses est gradué non plus en EACN mais en nombre d'atomes de carbone du Cl-C_i-Cl. En effet, lors de l'établissement de l'échelle de classification, Queste a pu remarquer que l'évolution des EACN hypothétiques n'est plus linéaire pour ces huiles mais chute de manière importante, à l'inverse des n-alcanes et des 1-C_iCl. Les valeurs d'EACN qui pourraient leur être associées seraient par conséquent très fortement négatives (≈ -80 pour C_3Cl_2) et n'auraient plus aucun sens physicochimique. Nous avons donc choisi de ne pas graduer l'échelle en EACN dans cette zone.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

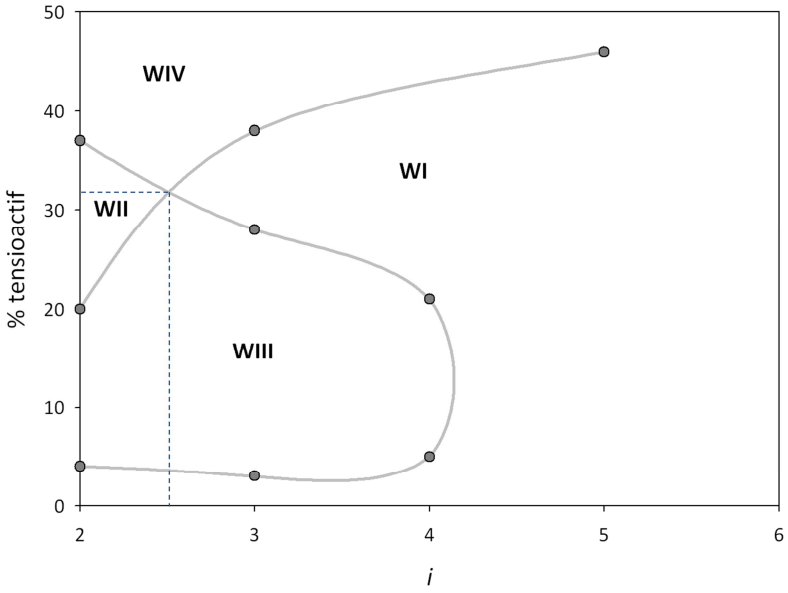


Figure 46. *Diagramme d'optimisation de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ à 25°C, construit avec les Cl-C_i-Cl (i = 2 à 5). Note : l'axe des abscisses est gradué en nombre d'atomes de carbone (i) du solvant (Cl-C_i-Cl).*

On constate ainsi que $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ permet d'obtenir des systèmes triphasiques avec Cl-C_2-Cl, Cl-C_3-Cl et Cl-C_4-Cl. Comme attendu, il est aussi bien plus hydrophile que le composé tricaténaire, son diagramme d'optimisation étant fortement déplacé vers les solvants très polaires. Le décalage est si important qu'il a été impossible de fermer la zone triphasique avec les solvants considérés. La transition entre les zones Winsor III et IV a toutefois pu être observée. $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ semble plus efficace que $[(C_8)_3NC_1]_2MoO_4$ puisque 32% permettent atteindre la zone de Winsor IV, contre 52% pour $[(C_8)_3NC_1]_2MoO_4$. Le caractère amphiphile de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ est effectivement plus prononcé que pour $[(C_8)_3NC_1]_2MoO_4$, limitant ainsi la perte de tensioactif sous forme de monomères dissous dans un des deux autres constituants du mélange. L'échelle des abscisses n'étant pas graduée en EACN, il n'est, pour les mêmes raisons, pas possible d'attribuer une valeur de PACN au $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$. Il est toutefois possible de qualifier son rapport hydrophile/hydrophobe en attestant que le PACN de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ est équivalent à l'EACN du mélange Cl-C_2-Cl/Cl-C_3-Cl dans les proportions molaires 1/1.

Tableau 31. *PACN des $[(C_8)_nN(C_1)_{4-n}]_2MoO_4$ avec n = 1 à 4.*

n	PACN
1	-
2	Equivalent au mélange Cl-C_2-Cl/Cl-C_3-Cl (1/1 mol)
3	8
4	-

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

En résumé, le nombre de chaînes octyles liées à l'ammonium quaternaire est une variable qui influence fortement le comportement physicochimique du composé, conditionnant son caractère amphiphile. Le composé monocaténaire est trop hydrophile et se dissout trop facilement sous forme de monomères en phase aqueuse empêchant la formation de microémulsions triphasiques. A l'inverse, l'effet hydrophobe induit par la présence de quatre chaînes alkyles est tellement dominant qu'il annihile totalement le caractère amphiphile du composé tétracaténaire et rend impossible la formation de tout système de microémulsions. Le composé tricaténaire permet la formation de systèmes triphasiques, même si son affinité importante pour le solvant organique entraîne une perte significative du tensioactif dans cette même phase et de ce fait une faible efficacité, similaire à celles des hydrotropes. Le composé bicaténaire, quant à lui, est suffisamment équilibré pour que ses propriétés amphiphiles soient préservées : son efficacité est correcte et il permet la formation de systèmes de microémulsions triphasiques avec des solvants organiques polaires.

- **Effet de la longueur des chaînes alkyles**

Le diagramme d'optimisation du **$[(C_{10})_2N(C_1)_2]_2MoO_4$** a été déterminé dans les mêmes conditions que pour les composés précédents et est présenté en figure 47.

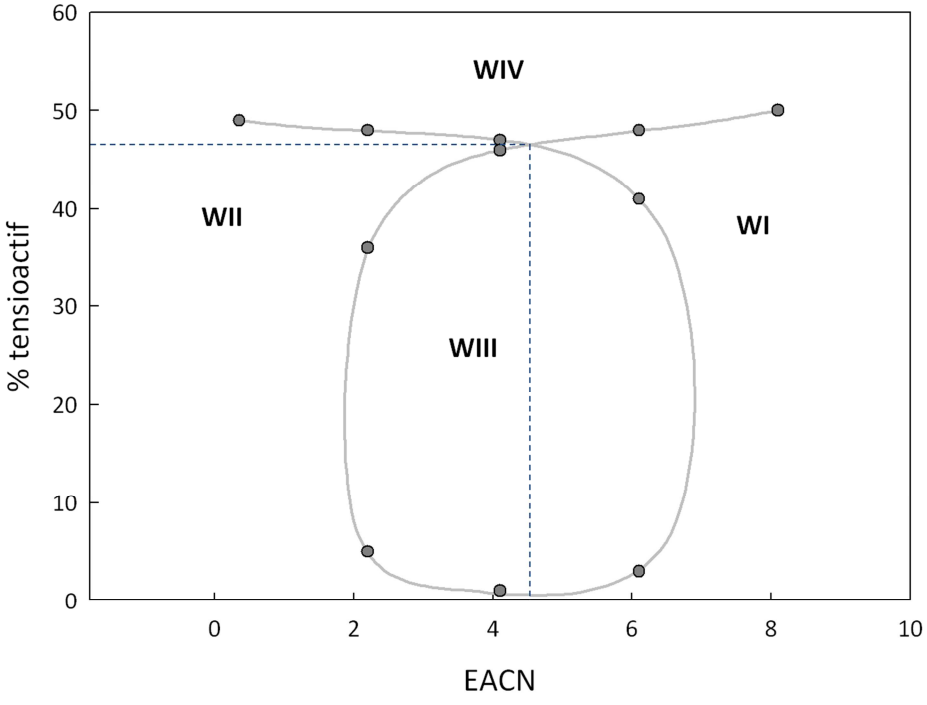


Figure 47. *Diagramme d'optimisation de $[(C_{10})_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ à 25 °C, construit avec les 1-C_i-Cl.*

La formation de systèmes Winsor III est observée pour les mélanges avec les solvants monochlorés d'EACN compris entre 2,2 et 6,1, $[(C_{10})_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ ayant un PACN d'environ 4,5. L'augmentation du volume de la partie hydrophobe augmente l'affinité du tensioactif pour la phase organique, donc comme attendu **$[(C_{10})_2N(C_1)_2]_2MoO_4$** présente un PACN plus élevé que celui du $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$. Si l'effet est relativement important, il est toutefois plus modéré que celui observé lors de l'augmentation du nombre de chaînes octyles. La variation de la longueur des chaînes hydrophobes peut donc être vue comme un outil plus fin que la variation du nombre de chaînes lors de la conception de milieux réactionnels triphasiques

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

optimaux à base de tensioactifs catalytiques équilibrés. Concernant l'efficacité du tensioactif, on remarque que **$[(C_{10})_2N(C_1)_2]_2MoO_4$** est moins efficace que le **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$**, puisque l'obtention de microémulsions de type Winsor IV requiert 47% de tensioactif. Pour les mêmes raisons que celles avancées lors de la discussion du comportement de $[(C_8)_3NC_1]_2MoO_4$, l'augmentation de la partie hydrophobe du tensioactif induit une plus grande solubilité monomérique dans le solvant organique, augmentant de ce fait la quantité de tensioactif nécessaire pour cosolubiliser totalement l'eau et le solvant au sein d'une même phase. La perte d'efficacité dans ce cas est d'un niveau comparable à celle observée avec $[(C_8)_3NC_1]_2MoO_4$.

On peut donc conclure d'après ces différentes observations que pour une même tête polaire, l'affinité du tensioactif pour l'interface eau/solvant peut fortement varier avec une modification du nombre de chaînes alkyles constituant la partie hydrophobe du tensioactif, et de manière plus fine en modifiant la longueur des chaînes alkyles, les tensioactifs bicaténaires, et plus particulièrement $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$, étant les tensioactifs les plus efficaces.

2.2.2 - Effet de solvant sur le comportement de phase de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ et $[(C_8)_3N(C_1)_1]_2MoO_4$

Afin d'étudier l'effet du solvant, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à deux familles de solvants permettant de faire varier modérément et continument la structure et la polarité du solvant: les solvants aromatiques et les acétates d'alkyles. Pour cette étude, nous avons retenu **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$** et **$[(C_8)_3NC_1]_2MoO_4$**, catasurfs ayant démontré des propriétés interfaciales intéressantes pour l'obtention notamment de microémulsions de type Winsor III.

La gamme de solvants aromatiques étudiés était constituée de : benzène, toluène, p-xylène, mésitylène et 1,2,3,4-tétramétylbenzène. Parmi ces solvants, seuls les EACN du toluène et du benzène ont été référencés dans la littérature, avec pour valeurs respectives - 1 et - 3.[110] Bien que les EACN des solvants aromatiques les moins polaires ne soient pas référencés, la gamme d'EACN qu'ils couvrent est suffisante pour permettre l'observation éventuellement de systèmes Winsor III avec les deux tensioactifs étudiés. Le diagramme obtenu pour **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$** est présenté en figure 48.

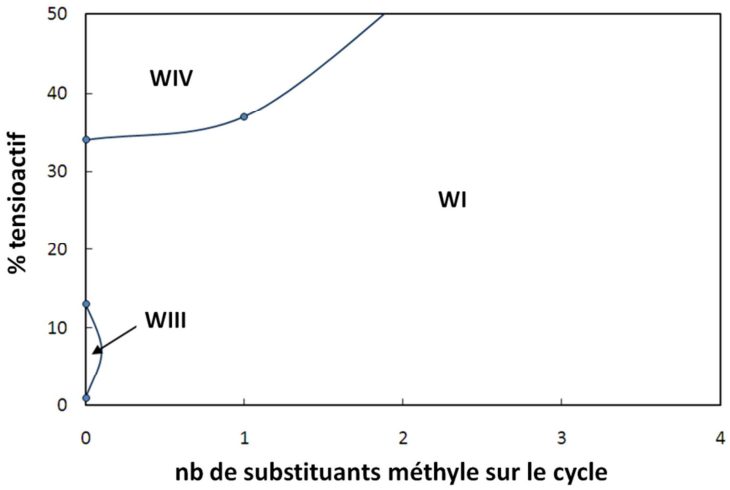


Figure 48. *Diagramme d'optimisation de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ à 25 °C, établi avec les solvants aromatiques.*

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Comme attendu d'après les valeurs de PACN déterminées précédemment, **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$**, dont le caractère hydrophile est très marqué, ne permet l'obtention de WIII que pour le solvant aromatique le plus polaire, c'est-à-dire le benzène. Il est par contre relativement surprenant d'obtenir un WIII avec un solvant d'EACN - 3 puisque le diagramme d'optimisation du $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ construit avec les solvants dichlorés indique que ce tensioactif conduit à un système de type WI avec le Cl-C_5-Cl (EACN = -5) et ses homologues de plus longue chaîne carbonée. Ces observations contradictoires soulignent les limites du concept de PACN, dont la valeur est relative et dépend de la famille de solvant considérés du fait des différences du taux de pénétration du solvant qui modifient P_{eff}. Il reste tout de même un outil essentiel pour l'évaluation des comportements de systèmes ternaires eau/solvant/tensioactif.

Quant à son efficacité à former des microémulsions de type Winsor IV, elle ne semble pas être affectée par un effet de solvant. En effet, l'obtention d'un WIV avec le benzène nécessite l'ajout d'au moins 34 % de tensioactif, alors que le minimum de tensioactif requis à la formulation optimale dans le cas des solvants chlorés est de 32 %. Dans la famille des aromatiques, le système ternaire à base de benzène étant celui le plus proche de la formulation optimale, on peut s'attendre à obtenir un WIV avec une quantité de tensioactif un peu plus faible pour la formulation optimale, donc proche de la valeur obtenue pour les solvants chlorés.

Le diagramme obtenu pour **$[(C_8)_3NC_1]_2MoO_4$** présenté en figure 49 montre qu'il existe une petite zone Winsor III avec les solvants aromatiques. Deux solvants ont permis d'obtenir de tels systèmes avec des quantités de tensioactif comprises entre 5 et 13 % pour le mésitylène et entre 4 et 17 % pour le 1,2,3,4-tétraméthylbenzène. De la même manière que pour **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$**, la présence de ces systèmes était attendue pour les solvants les moins polaires puisque le PACN du **$[(C_8)_3NC_1]_2MoO_4$** déterminé précédemment est de 8. Par contre, aucun Winsor IV n'a pu être obtenu avec les différents solvants étudiés jusqu'à 70 % de tensioactif. On peut donc en déduire que l'affinité du $[(C_8)_3NC_1]_2MoO_4$ pour les solvants aromatiques est plus importante que celle pour les solvants chlorés. De ce fait, la solubilisation du tensioactif sous forme monomérique dans le solvant est plus importante, induisant une perte d'efficacité du tensioactif qui n'est plus disponible à l'interface. Ces résultats confirment le caractère hydrophobe très prononcé de **$[(C_8)_3NC_1]_2MoO_4$** et mettent en avant le comportement limite de cet amphiphile situé entre le tensioactif et le catalyseur par transfert de phase, qui est par ailleurs un domaine d'application très important pour les $[(C_8)_3N^+C_1]$.

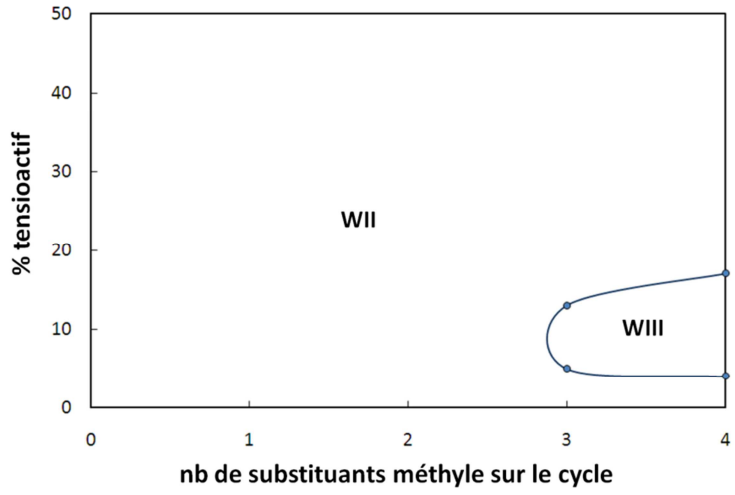


Figure 49. *Diagramme d'optimisation de $[(C_8)_3NC_1]_2MoO_4$ à 25°C, construit avec les solvants aromatiques.*

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Pour l'étude du comportement de phase avec les acétates d'alkyle, nous avons limité la gamme de solvants aux acétates d'éthyle, propyle, butyle, *ter*-butyle et pentyle. Si les EACN de ces solvants ne sont pas référencés dans la littérature, on sait toutefois que leur polarité est assez importante. Pour **$[(C_8)_3NC_1]_2MoO_4$**, l'affinité avec ce type de solvant étant très forte, il n'a pas été possible d'observer de système triphasique sur la gamme considérée, ni de systèmes de type Winsor I ou Winsor IV, uniquement des Winsor II.

Dans le cas de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$**, tous les types de microémulsions ont pu être observés selon le solvant et la quantité de tensioactif (figure 50).

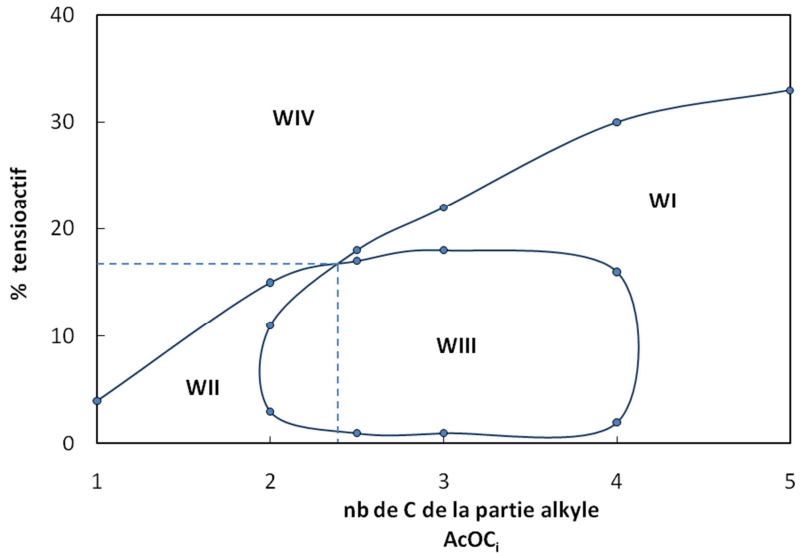


Figure 50. *Diagramme d'optimisation de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ à 25 °C, établit avec les acétates d'alkyles.*

Les systèmes de type WIII ont été obtenus avec les acétates d'éthyle, propyle et butyle. Le point x n'a pu être obtenu avec un des solvants purs. Cependant, il a été déterminé avec un mélange de solvants dont le nombre moyen d'atome de carbones de la partie alkyle est égal à 2,4, soit un mélange acétate d'éthyle / acétate de propyle avec un rapport molaire de 6/4, avec 17% de tensioactif. Le diagramme de fish est, par ailleurs, particulièrement déformé : la quantité de tensioactif nécessaire pour former des microémulsions de type Winsor IV diminue en effet significativement avec le nombre de carbone de la partie alkyle. Ce phénomène est dû à la solubilité croissante des acétates d'alkyle dans l'eau à mesure que la longueur de la partie alkyle diminue. Ainsi, l'acétate de méthyle qui a une solubilité dans l'eau de 25 % à 25 °C ne nécessite que 4% de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ pour former un mélange monophasique. L'efficacité de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$** avec cette gamme de solvant est nettement plus importante que dans le cas des solvants aromatiques ou chlorés, avec seulement 17 % de tensioactif nécessaire pour cosolubiliser totalement l'eau et le solvant au point X, conséquence directe de la solubilité partielle des acétates d'alkyle dans l'eau.

Les mélanges à base d'acétate de *ter*-butyle, qui ne sont pas représentés, ont conduit à la formation de systèmes de type WI jusqu'à 31% de tensioactif, et de type WIV au-delà, soit un comportement intermédiaire à ceux de AcOBu et AcOPent. La ramification de la partie alkyle du solvant induit donc une perte d'affinité entre le tensioactif et le solvant.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

En résumé, l'effet du solvant sur les comportements des tensioactifs catalytiques en système ternaire (rapport volumique eau/solvant = 1) trouve plusieurs origines (tableau 32) :

Tableau 32. *Paramètres influençant P_{eff} et l'efficacité des systèmes ternaire à base de tensioactifs catalytique.*

Modification du système	Effet induit
↗ Taux de pénétration du solvant (i.e. nature chimique)	↗ P_{eff}
↗ Solubilité du tensioactif dans le solvant	↘↘ Affinité du tensioactif pour l'interface
↗ Solubilité du solvant dans l'eau	↗↗ Efficacité du système

2.3 - Diagrammes d'optimisation des $[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$ – Effet de la nature du contre-ion

Les PACN des **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$** ont été déterminés en construisant les diagrammes d'optimisation avec les solvants chlorés, 1-C_i-Cl et Cl-C_i-Cl, afin de mesurer l'impact du changement de contre-ion sur le comportement des systèmes ternaires eau/solvant/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$. Parmi les anions étudiés dans le premier chapitre, nous avons considéré dans cette partie les contre-ions suivants : Br^-, WO_4^{2-}, SO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, HSO_4^-, F^-, salicylate, AcO^-, Cl^-, SCN^-, I^-, NO_3^-, ReO_4^- et ClO_4^-.

Malgré la large gamme d'EACN couverte par les solvants chlorés, certains de ces anions [salicylate, SCN^-, I^-, ReO_4^- et ClO_4^-] n'ont pas permis l'observation de systèmes Winsor III. Tous ont conduit à la formation de systèmes biphasiques non structuré avec les solvants monochlorés d'EACN inférieur à 4,1 (correspondant à 1-C_{10}-Cl), et à la précipitation du tensioactif pour les solvants d'EACN supérieur à cette valeur. Comme il a été démontré dans le premier chapitre, ces anions ont la particularité de se lier très fortement aux ammonium quaternaires, rendant le composé particulièrement hydrophobe. L'agrégation de ces tensioactifs en solution aqueuse n'a pas lieu avant la fin de leur solubilité dans l'eau. Pour ces contre-ions, le caractère amphiphile des composés est bien trop faible et il devient impossible dans de telles conditions de former des systèmes de microémulsions.

Pour les autres anions, différents systèmes de microémulsion ont été obtenus selon le solvant et les proportions de tensioactif. Les diagrammes d'optimisation des **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$** sont présentés en figures 51 et 52. Comme attendu, le PACN de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$** varie avec la nature du contre-ion, confirmant la relation forte entre l'hydrophilie du tensioactif et le degré de liaison du contre-ion à l'ammonium.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

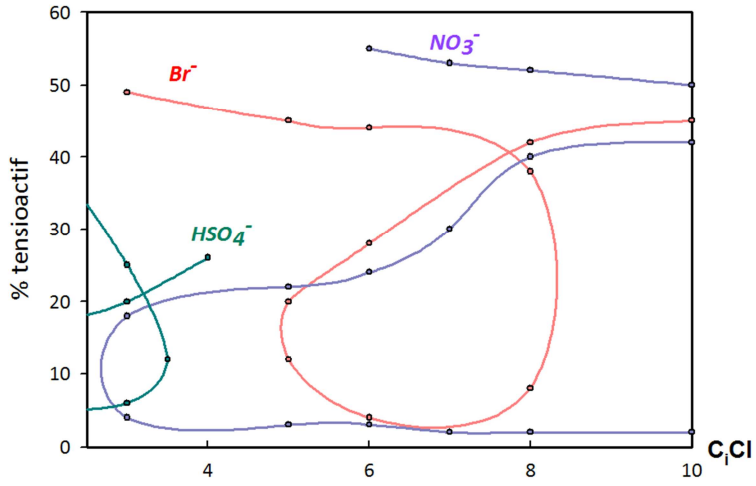


Figure 51. *Diagrammes d'optimisation de $[(C_8)_2N(C_1)_2]X$ avec X = Br, NO_3 et HSO_4 à 25 °C, établis avec les 1-C_i-Cl.*

Comme il a été discuté dans le premier chapitre, les anions Br^-, NO_3^- et HSO_4^- sont de peu à très peu hydratés et ont un assez fort degré de liaison à l'ammonium. Ils conduisent donc à des composés ioniques moyennement dissociés dont le caractère hydrophobe est plus marqué que pour les composés de contre-ions plus hydratés.

L'ion NO_3^- qui est le moins hydraté des trois, et donc le moins hydrophile, ne permet pas l'observation de la formulation optimale sur la gamme de solvants étudiés. De plus, son efficacité est plutôt faible, puisqu'il faut plus de 50 % de tensioactif pour obtenir un système Winsor IV avec le C_{10}-Cl, solvant étudié le plus proche du point X. Néanmoins, la zone Winsor III de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]NO_3$** obtenue pour des EACN allant de -2,5 à +4,1 est particulièrement étendue en comparaison avec celle des autres **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$**. Ainsi, même si la formulation du point X n'est pas atteinte, $[(C_8)_2N(C_1)_2]NO_3$ peut être vu comme un tensioactif peu sensible à la polarité de son environnement et qui pourrait permettre de former des systèmes de type WIII insensibles aux variations de polarité de la phase organique.

L'ion bromure conduit à un composé un peu plus hydrophile qui forme des systèmes Winsor III pour des solvants d'EACN compris entre -0,6 et +2,2. Le PACN de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]Br$** est d'environ 8 et son efficacité est meilleure que dans le cas du nitrate, avec environ 40 % de tensioactif nécessaire pour cosolubiliser entièrement l'eau et le solvant au point X.

Enfin, l'ion HSO_4^-, qui est plus hydraté que les deux précédents, permet la formation de Winsor III avec des solvants d'EACN inférieur à -2. Son efficacité est bien meilleure que pour les précédents tensioactifs, avec seulement 20 % de tensioactif nécessaire pour former un WIV et un PACN d'environ -2,3. **$[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$** forme également des systèmes triphasiques en mélange avec l'eau et les solvants dichlorés avec 3, 4 et 5 carbones (figure 52). On notera que les quantités de tensioactif nécessaires à la formation de systèmes monophasiques dans le cas des solvants dichlorés sont plus importantes que dans le cas des monochlorés, ce qui peut être dû à la fois à la plus grande solubilité de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$** dans les solvants dichlorés et à l'écart à la formulation optimale.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

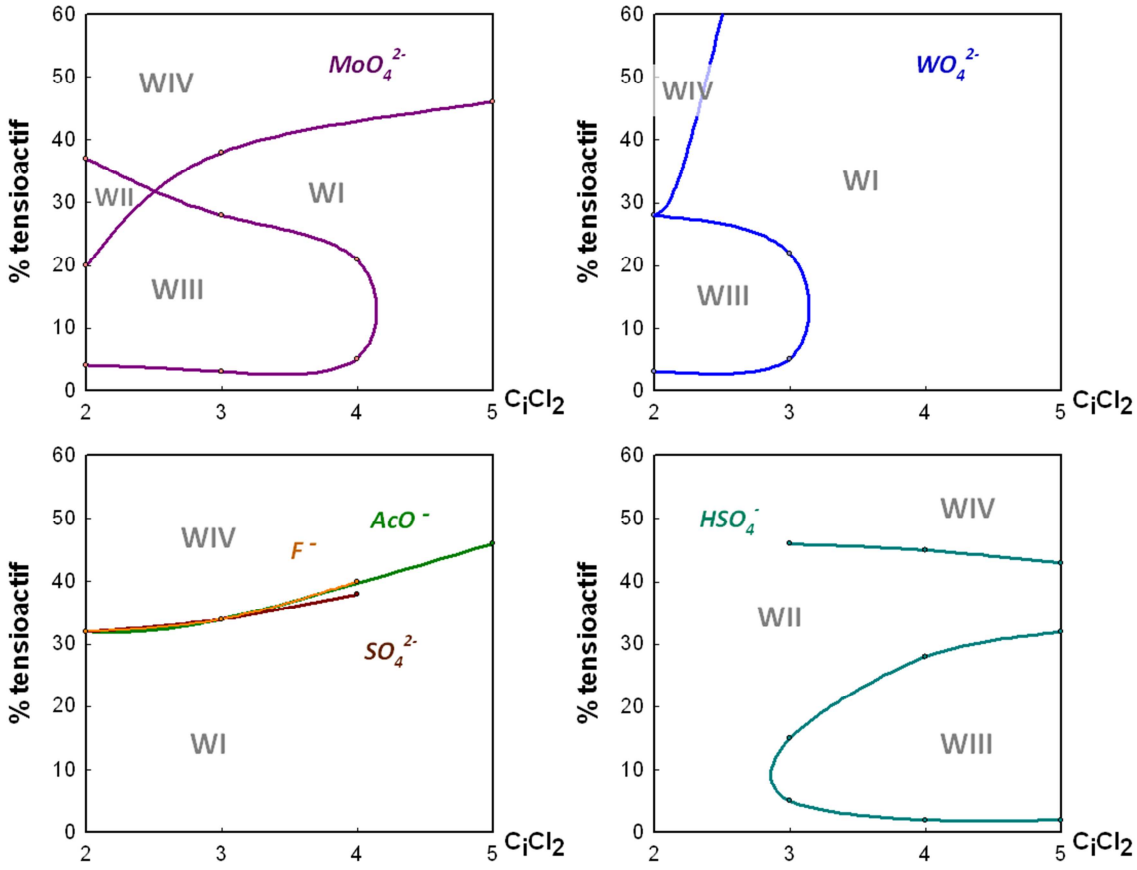


Figure 52. *Diagrammes d'optimisation des $[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$ avec X = MoO_4, WO_4, HSO_4, AcO, F et SO_4, à 25 °C, établis avec les Cl-C_i-Cl.*

Tous les autres composés étudiés, dont les contre-ions sont hydratés ou très hydratés, ont conduit à la formation de systèmes de type WI avec les solvants monochlorés. Ils sont donc bien plus hydrophiles que leurs homologues décrits précédemment, et nécessitent l'usage de solvants plus polaires. Avec les solvants dichlorés (figure 52), il a été possible d'obtenir des systèmes triphasiques avec les ions MoO_4^{2-} et WO_4^{2-}. **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$** s'avère être légèrement moins hydrophile que **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$** avec un point X obtenu pour un nombre moyen de carbone de 2,5 pour **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$** et de 2 pour **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$**. Il est également un peu moins efficace puisqu'il faut ajouter au minimum 32 % de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$** pour former un système Winsor IV contre 28 % pour son homologue à contre-ion tungstate. Par contre, les composés à base d'ions F^-, AcO^- et SO_4^{2-} se sont révélés trop hydrophiles pour permettre la formation de systèmes triphasiques sur la gamme de solvants étudiée. Ils sont néanmoins capables de cosolubiliser l'eau et le solvant organique en une phase microémulsion pour des quantités de tensioactif comparables aux autres $[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$, avec un minimum de 32 % avec le dichloroéthane.

Le cas particulier de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]Cl$** n'est pas représenté, ce dernier n'ayant pas permis d'observer la formation de systèmes triphasiques. Cependant, des systèmes de type WIV ont été obtenus pour des quantités des tensioactif relativement faibles, inférieures à 18 %, avec un minimum de 11 % obtenu avec un mélange de Cl-C_2-Cl / Cl-C_3-Cl à 30/70 molaire. Son PACN est donc très proche de celui du $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ avec une meilleure efficacité.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Au vu de ces résultats, on constate que la nature du contre-ion influence fortement le rapport hydrophile/hydrophobe du $[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$, et cet effet est directement lié à la force de la liaison ionique variant en fonction de l'affinité de l'anion pour l'ammonium quaternaire (figure 53).

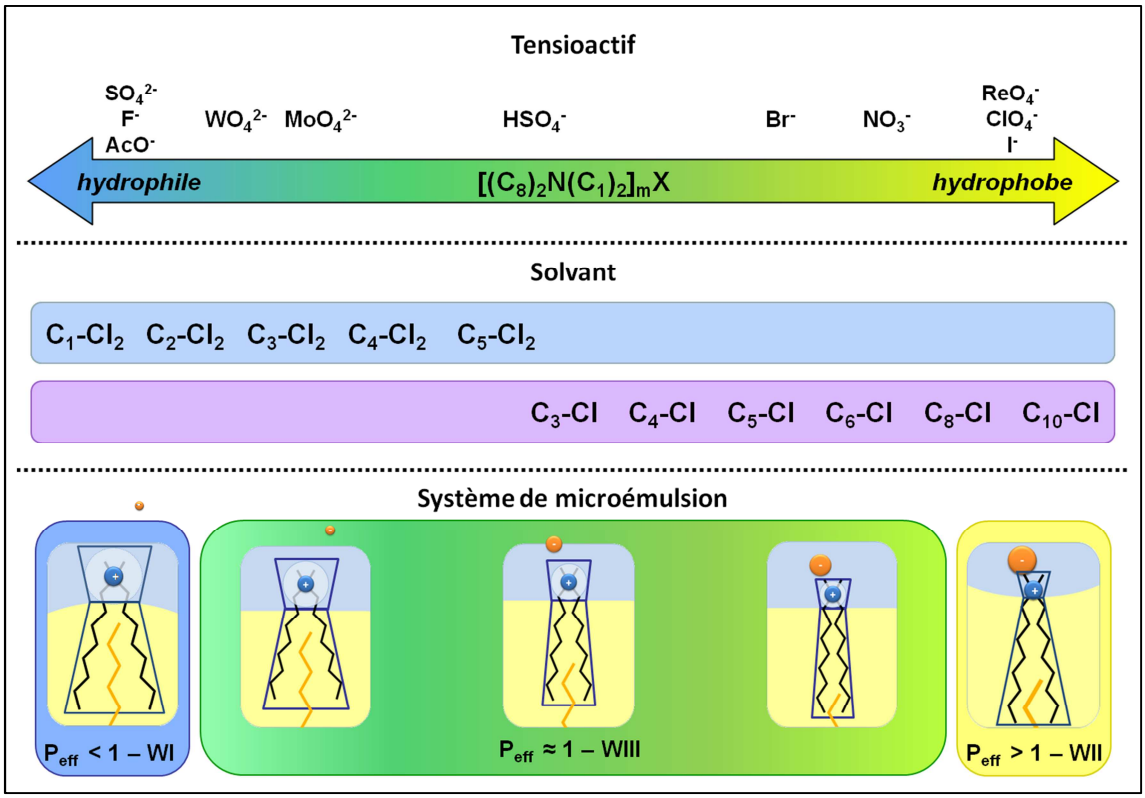


Figure 53. *Variation du paramètre d'empilement effectif et des systèmes de microémulsion en fonction du contre-ion pour $[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$ avec les solvants mono- et di-chlorés..*

Plus l'anion a d'affinité pour l'ammonium, plus il est proche de celui-ci, écrantant ainsi la charge de l'ammonium et abaissant le degré d'ionisation de la molécule. Il en résulte une tête polaire plus petite, et donc un paramètre d'empilement plus important. Ainsi, pour un même solvant, la courbure naturelle du tensioactif tend à favoriser les systèmes eau-dans-huile à mesure que l'affinité du contre-ion pour l'ammonium augmente.

La classification des anions proposée dans le premier chapitre et élaborée à partir des propriétés physicochimiques en solution aqueuse est globalement retrouvée ici à partir du comportement des **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$** en système eau-huile-tensioactif. On retrouve une première famille de composés, particulièrement hydrophiles, qui ne forment des microémulsions bicontinues qu'avec les solvants très polaires avec les anions hydratés ou très hydratés qui se dissocient facilement de l'ammonium amphiphile en milieu aqueux [MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, HSO_4^-, Cl^-]. Une seconde famille correspond aux anions faiblement hydratés [Br^-, NO_3^-] conduisant à des composés beaucoup moins hydrophiles permettant l'obtention de Winsor III avec des solvants d'EACN plus élevé. Enfin, il y a les cas extrêmes : 1) des ions très dissociés [SO_4^{2-}, F^-, AcO^-] qui conduisent à des tensioactifs trop hydrophiles pour former des systèmes triphasiques même avec les solvants les plus polaires, et 2) des ions très liants [salicylate, SCN^-, I^-, ReO_4^- et ClO_4^-] qui conduisent à des tensioactifs trop hydrophobes et pas suffisamment amphiphiles pour former des systèmes de microémulsion.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

3. Développement et caractérisation de milieux réactionnels triphasiques à base de catasurfs

3.1- Systèmes ternaires eau/solvant/catasurf – Peroxydation du contre-anion

3.1.1 - Peroxydation des ions molybdate et tungstate

Une des caractéristiques primaires des tensioactifs catalytiques est que le contre-ion lié électrostatiquement à l'ammonium interagit avec l'eau oxygénée pour former des intermédiaires réactifs. Bien que les charges des anions peroxydés soient identiques à celle de l'ion de départ, l'addition d'atomes d'oxygène à la structure du contre-ion implique une forte variation de volume et par conséquent une variation de leur polarisabilité. Comme discuté précédemment, la nature du contre-ion influence fortement le comportement de phase, il est donc logique que la présence d'eau oxygénée, en modifiant la polarisabilité du contre-ion, ait une influence sur le comportement de phase des systèmes à base de catasurf.

- **Le système H_2O_2 / MoO_4^{2-} :**

La nature des intermédiaires peroxydés formés par l'ion molybdate en solution aqueuse d'H_2O_2 a été déterminée par Aubry *et al.* en fonction de la concentration en eau oxygénée et du pH (figure 54).[151]

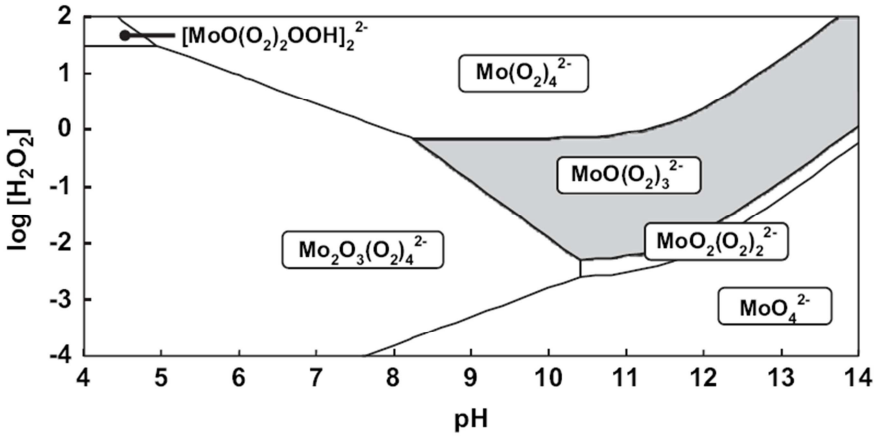


Figure 54. *Diagramme de prédominance du système MoO_4^{2-}/H_2O_2 en fonction du pH et de la concentration en H_2O_2. L'aire grisée correspond aux conditions optimales pour la formation de $^1O_2$. (D'après ref 151)*

Parmi ces intermédiaires peroxydés, plusieurs sont des catalyseurs de réaction d'oxydation. Nous nous intéressons plus particulièrement dans ce travail de thèse aux peroxomolybdates formés au pH naturel des systèmes $H_2O_{2(aq)}$/solvant/$\mathbf{[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4}$ étudiés, soit une valeur de pH d'environ 10. Les intermédiaires rencontrés dans ce cas sont donc les mono-, di-, tri- et tétra- peroxomolybdates, notés respectivement $\mathbf{MoO_3(O_2)_1^{2-}}$, $\mathbf{MoO_2(O_2)_2^{2-}}$, $\mathbf{MoO(O_2)_3^{2-}}$ et $\mathbf{Mo(O_2)_4^{2-}}$.[22]

- **Le système H_2O_2 / WO_4^{2-} :**

De la même manière, l'ion tungstate réagit avec H_2O_2 et forme des intermédiaires peroxydés dont la nature dépend du pH du milieu et du rapport $[H_2O_2]/[WO_4^{2-}]$. En 1998, Nardello *et al.* ont étudié ces

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

composés peroxydés par RMN ^{183}W et ont déterminé les conditions nécessaires à leur formation (tableau 33).[152]

Tableau 33. *Peroxotungstates formés par le système H_2O_2/WO_4^{2-} et leur domaine de formation (pH, $[H_2O_2]$). (D'après ref 152)*

	$[H_2O_2]/[WO_4^{2-}]$	pH
$\mathbf{WO_4^{2-}}$	0 – 2	7 - 14
$\mathbf{WO_3(O_2)_1^{2-}}$	< 2	10 – 14
$\mathbf{WO_2(O_2)_2^{2-}}$	< 4	9 – 14
$\mathbf{W_2O_3(O_2)_4^{2-}}$	> 1	< 9
$\mathbf{W(O_2)_4^{2-}}$	> 3	4 – 14

Pour les systèmes de microémulsion basés sur les catasurfs à contre-ion tungstate, nous nous sommes focalisés sur les milieux réactionnels acides avec un minimum de 4 équivalents de H_2O_2 par rapport aux ions tungstate. Les deux espèces favorisées par ces conditions sont donc $\mathbf{W_2O_3(O_2)_4^{2-}}$ alors $\mathbf{W(O_2)_4^{2-}}$.

L'étude des peroxotungstates par RMN ^{17}O proposée par Howarth en 2004 a mis en évidence la présence de nombreuses autres formes d'ions peroxotungstates pour le système H_2O_2/WO_4^{2-} en solution aqueuse de pH compris entre 0,5 et 9.[153] L'auteur confirme notamment que les ions dominants **pour un ratio $\mathbf{H_2O_2/WO_4^{2-} > 2}$** sont bien $\mathbf{W_2O_3(O_2)_4^{2-}}$ et $\mathbf{W(O_2)_4^{2-}}$, et s'intéresse plus particulièrement à la nature et à la structure des peroxotungstates formés pour des quantités de H_2O_2 plus faibles.

3.1.2 - Effet de la peroxydation de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ sur son rapport hydrophile/lipophile

L'ajout d'eau oxygénée à un mélange eau/solvant/$\mathbf{[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4}$ peut modifier radicalement le comportement de phase du système, comme illustré sur la figure 55.

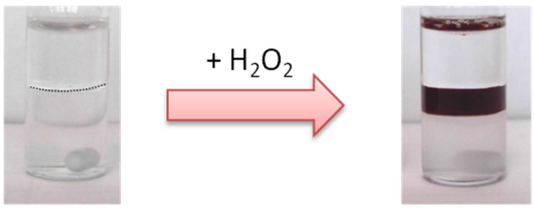


Figure 55. *Changement de comportement de phase causé par l'ajout de H_2O_2 au mélange H_2O/toluène/$\mathbf{[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4}$.*

Outre la coloration rouge des phases riches en tensioactif due à la présence de l'ion $\mathbf{Mo(O_2)_4^{2-}}$, la peroxydation du contre-ion molybdate entraîne une augmentation de l'hydrophobie globale du système. Ainsi, des systèmes qui, sans eau oxygénée sont de type WI, deviennent après ajout d'une quantité suffisante de H_2O_2 des systèmes de types WIII, comme pour le toluène. D'autres systèmes, initialement de type WIII deviennent WII, comme pour l'acétate de propyle. Et enfin, certain solvants conduisant à des systèmes de type WIII en l'absence de H_2O_2 restent triphasiques après l'ajout de H_2O_2, comme observé dans le cas du benzène. Les changements de systèmes observés pour les mélanges avec différents solvants organiques sont rassemblés dans le tableau 34.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Tableau 34. *Comportement de phase de mélanges eau/solvant/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ pour différents solvants, avec 0,35 M de H_2O_2 et sans H_2O_2. $[[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4]$= 0,07M, rapport volumique eau/solvant = 1, T = 25 °C.*

Aromatiques		**Acétates d'alkyle**		**Ethers**	
sans H_2O_2	avec H_2O_2	sans H_2O_2	avec H_2O_2	sans H_2O_2	avec H_2O_2
Benzène		Acétate de propyle		Et_2O	
WIII	**WIII**	**WIII**	WII	WI	**WIII**
Toluène		Acétate de butyle		Bu_2O	
WI	**WIII**	**WIII**	**WIII**	WI	**WIII**
p-Xylène		Acétate de *ter*-butyle		MTBE	
WI	**WIII**	WI	**WIII**	WI	**WIII**
Mésitylène		Acétate de pentyle			
WI	**WIII**	WI	**WIII**		

On remarque d'après ce tableau que de nombreux systèmes triphasiques deviennent accessibles en présence de H_2O_2, avec différents solvants classiquement utilisés en synthèse organique. Il y a donc une large gamme de solvants potentiels pour l'application des tensioactifs catalytiques à l'oxydation de substrats organiques en systèmes de microémulsions triphasiques.

L'augmentation de l'hydrophobie globale du système constatée est directement liée aux modifications induites sur l'anion et son affinité pour l'ammonium quaternaire. L'étude du comportement de phase avec un balayage en solvant a été faite de manière systématique avec les différentes familles de solvants pour le $[(C_8)_2N(C_1)_2]Br$ et le $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ en présence d'eau et du solvant, et pour le $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ en présence d'eau, de solvant et d'un excès de H_2O_2 donc équivalent à $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2Mo(O_2)_4$. Les observations sont résumées sur la figure 56.

On constate, d'après les positions de zones de Winsor I, II et III pour les trois tensioactifs que le caractère hydrophobe du **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2Mo(O_2)_4$** est plus prononcé que celui du **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$**. L'ajout de H_2O_2 favorise donc la formation de systèmes de type WII pour les mélanges constitués de solvants de forte polarité. D'autre part, on remarque que la gamme de solvants conduisant à l'obtention de WIII avec **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2Mo(O_2)_4$** est très large, bien plus que dans le cas de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]Br$** pourtant plus hydrophobe que **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$**. De ce fait, bien que le PACN de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2Mo(O_2)_4$** n'ait pas été quantifié, on peut affirmer qu'il est plus élevé que celui de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]Br$**. En fait, le comportement de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2Mo(O_2)_4$** est très proche de celui de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]NO_3$**, i.e. la formation de WII pour les solvants de faible EACN, une large zone de WIII et l'absence de système de type WI. On peut donc, par comparaison, déduire que le caractère très hydrophobe de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2Mo(O_2)_4$** est dû à une forte affinité entre le contre-ion et l'ammonium quaternaire. En effet, bien qu'il soit divalent comme l'ion molybdate, l'ion $Mo(O_2)_4^{2-}$ est bien plus gros que son homologue non peroxydé. De ce fait, la densité de charge de l'anion est plus faible, augmentant le caractère « mou » du contre-ion. Et, comme présenté au premier chapitre, plus l'anion est mou et polarisable, plus son affinité pour l'ammonium quaternaire est importante, augmentant le caractère hydrophobe du tensioactif. **L'ion $Mo(O_2)_4^{2-}$ est donc un ion particulièrement liant qui, associé à $[(C_8)_2N^+(C_1)_2]$, conduit à la formation d'un tensioactif bien plus hydrophobe que $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$.**

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

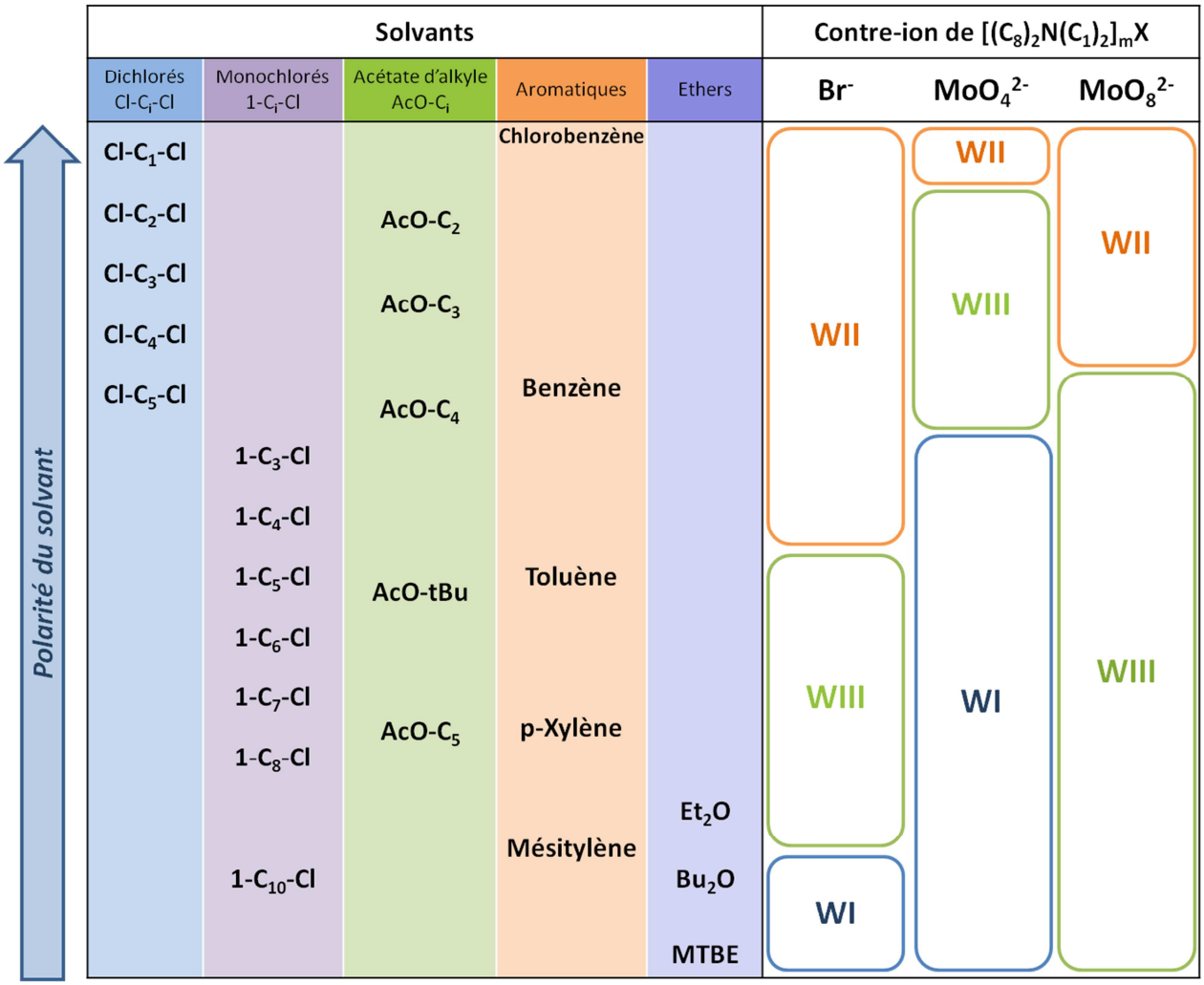


Figure 56. *Systèmes de microémulsion observés pour les mélanges eau/solvant/tensioactif à 5 % massique de tensioactif avec $[(C_8)_2N(C_1)_2]Br$, $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ et $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2Mo(O_2)_4$ associés à différents solvants. Note : les résultats de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_8$ correspondent à des systèmes H_2O_2 aqueux (1 M)/solvant/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ où l'ion molybdate est quasiment totalement peroxydé en ion $Mo(O_2)_4^{2-}$.*

3.1.3 - Interprétation physicochimique du phénomène – Etude détaillée du système $H_2O_{2(aq)}$/toluène/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$

Afin de mieux comprendre comment s'effectue la transition entre le comportement très hydrophile de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$** et le comportement très hydrophobe de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2Mo(O_2)_4$**, nous avons choisi d'examiner en détail le comportement de phase du mélange ternaire à base de toluène avec le degré de peroxydation de l'ion molybdate. Pour ce faire, les diagrammes de Gibbs du mélange eau/toluène/**$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$** ont été déterminés pour des quantités variables de H_2O_2.

En l'absence de H_2O_2, le mélange contenant des quantités équivolumiques d'eau et de toluène conduit à un système de type WI pour de faibles concentrations en **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$**, et à une microémulsion (WIV) pour des quantités de tensioactif plus importantes (figure 57). On notera également

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

la formation de cristaux liquides au-delà de la zone de WI pour les mélanges riches en toluène. Lorsque le même système est étudié en remplaçant l'eau par une solution aqueuse d'eau oxygénée à 0,5 M (figure 58) une large zone de Winsor III est obtenue, entourée par une zone de Winsor I pour les mélanges riches en toluène et par une zone de Winsor II pour les mélanges riches en H_2O_2. A fortes concentrations en tensioactif, des mélanges de type WIV sont obtenus.

On notera d'après le diagramme présenté en figure 58 que **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2Mo(O_2)_4$** est soluble en toutes proportions dans le toluène, alors que sa solubilité dans l'eau est partielle. Ainsi, comme observé dans le cas de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]NO_3$**, l'ion $Mo(O_2)_4^{2-}$ est trop fortement lié à l'ammonium quaternaire pour permettre sa solubilisation totale dans l'eau. On constate donc que **la peroxydation de l'ion molybdate diminue la solubilité dans l'eau du tensioactif et ne modifie pas significativement sa solubilité dans le toluène**. De ce fait, la formation des systèmes triphasiques dans le cas du toluène est à attribuer à la diminution de l'affinité du tensioactif pour la phase aqueuse, plutôt qu'à une cosolubilisation des solvants antagonistes grâce à de fortes affinités du tensioactif pour les deux solvants.

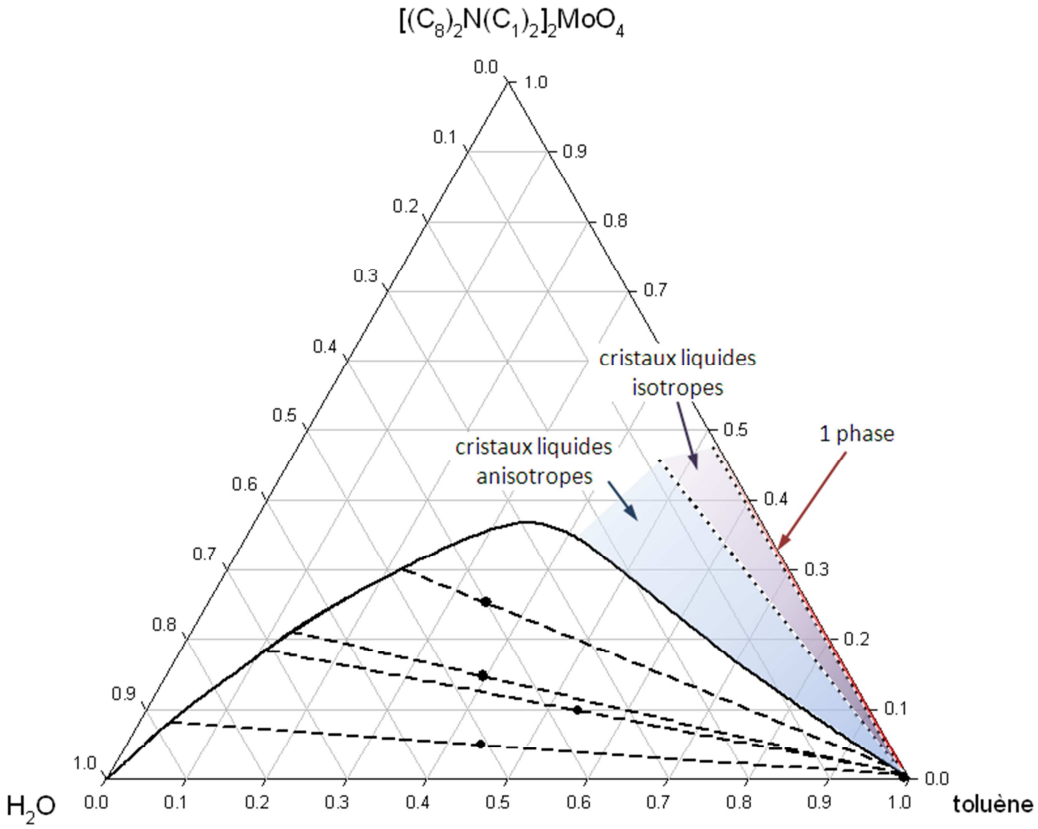


Figure 57. *Diagramme ternaire du système eau/toluène/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ à 25 °C.*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

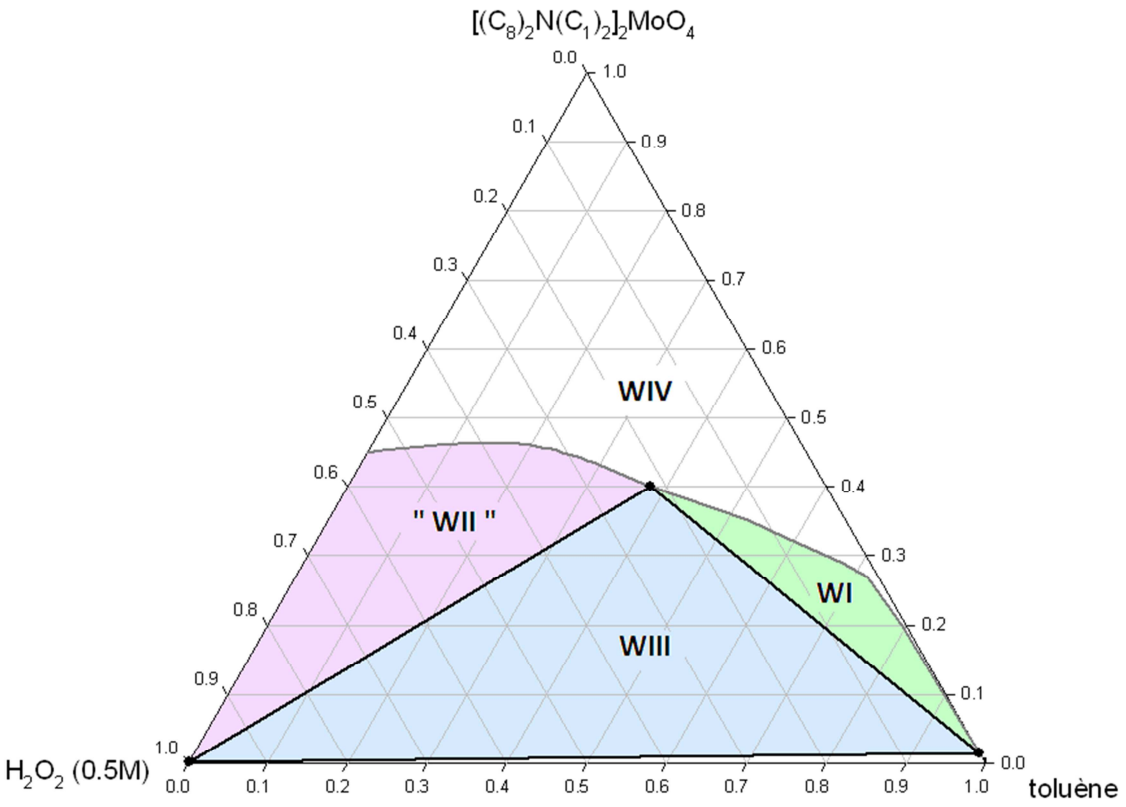


Figure 58. *Diagramme ternaire du système $H_2O_{2(aq)}$ 0,5M/toluène/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ à 25 °C.*

L'évolution de la zone de Winsor III en fonction de la quantité de H_2O_2 ajoutée dans le milieu a été déterminée de manière progressive pour des concentrations en H_2O_2 allant de 0 à 17 M, et est représentée sur les quatre diagrammes isothermes de Gibbs en figure 59. On remarque que la composition de la phase microémulsion évolue quasi linéairement Cette remarque traduit les deux effets majeurs de la peroxydation sur ce système.

Tout d'abord, la composition de la phase microémulsion tend vers des compositions plus riches en solvant organique. Donc, comme observé précédemment, le caractère hydrophobe du tensioactif augmente avec la concentration en H_2O_2, imposant de ce fait une plus grande hydrophobie du système. Ce phénomène est dû aux modifications du paramètre d'empilement induites par la peroxydation de l'ion molybdate. Plus il est peroxydé, plus le volume de l'ion augmente, alors que sa charge n'est pas modifiée. Il en résulte un ion de densité de charge plus faible, dont l'affinité pour l'ammonium augmente avec le degré de peroxydation. Comme discuté précédemment, plus l'ion est lié à l'ammonium, plus il écrante la charge de la tête polaire. La surface de la tête polaire du tensioactif est donc diminuée, augmentant de ce fait la valeur du paramètre d'empilement. La courbure naturelle du tensioactif évolue donc d'une configuration hydrophile favorisant les microémulsions huile-dans-eau pour un tensioactif non peroxydé, vers une configuration hydrophobe favorisant les microémulsions eau-dans-huile pour un tensioactif totalement peroxydé, en passant par une configuration équilibrée pour des degrés de peroxydation intermédiaires (figure 59). Comme noté précédemment, la peroxydation de MoO_4^{2-} diminue la solubilité dans l'eau du tensioactif, ce qui se traduit par une diminution de la quantité de tensioactif dans la phase aqueuse en excès, observée sur le diagramme de Gibbs par le déplacement du point correspondant. On constate également que l'affinité du tensioactif pour le toluène n'augmente pas puisque la composition de la phase organique reste constante.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Ensuite, on note que la quantité de tensioactif dans la phase microémulsion augmente avec la concentration en H_2O_2, soit une efficacité du tensioactif qui diminue. Ce phénomène est une conséquence directe de la peroxydation du contre-ion qui augmente le degré de liaison anion/ammonium et diminue simultanément l'affinité du tensioactif pour la phase aqueuse. L'affinité du tensioactif pour le toluène étant faible quel que soit son degré de peroxydation, et celle pour la phase aqueuse diminuant avec l'augmentation de la concentration en H_2O_2, il faut donc de plus en plus de tensioactif pour cosolubiliser les phases aqueuses et organiques. Ainsi, c'est le même phénomène qui est à l'origine de la formation de WIII avec le toluène et qui est responsable de la perte d'efficacité du tensioactif, i.e. la diminution de l'affinité du tensioactif pour la phase aqueuse.

En résumé, **l'augmentation du degré de peroxydation de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$** dans le système eau/toluène/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ **permet la formation de systèmes de microémulsion triphasiques par une augmentation du caractère hydrophobe du tensioactif** et induit deux conséquences majeures sur la composition de la microémulsion:

- L'augmentation de l'hydrophobie du système par ajout de H_2O_2 conduit à des microémulsions plus riches en solvant ;
- La diminution de l'affinité pour l'eau du tensioactif peroxydé diminue son efficacité, la quantité de tensioactif nécessaire pour former la phase microémulsion augmente avec le degré de peroxydation de l'ion molybdate.

Ainsi, le mélange ternaire extrême, où la phase aqueuse est constituée d'eau oxygénée à 17 M, conduit à l'obtention d'un système triphasique où la phase « microémulsion » contient très peu d'eau (< 7 %) et est principalement constituée de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2Mo(O_2)_4$** et de toluène.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

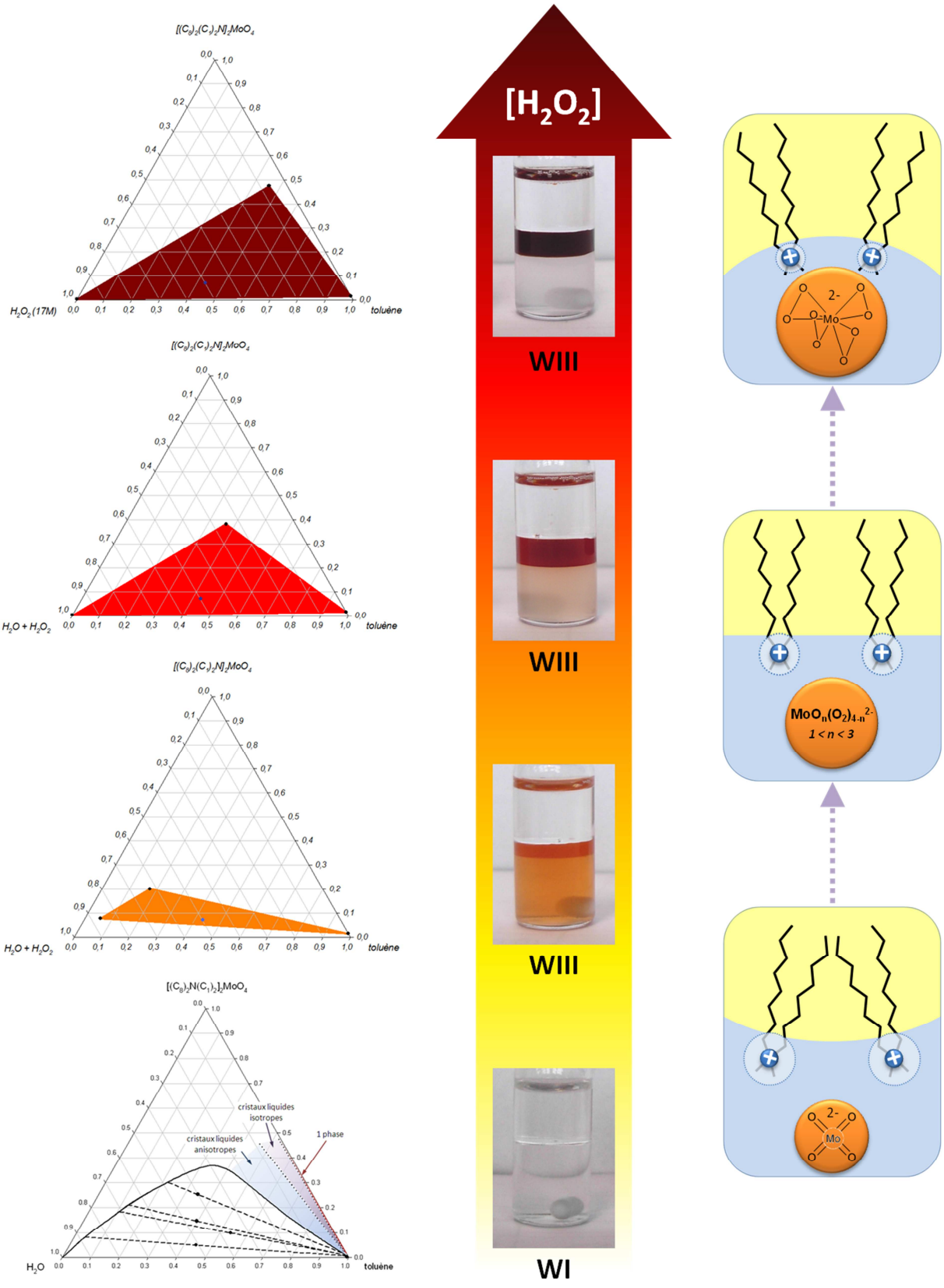


Figure 59. *Effet de la peroxydation de l'ion molybdate sur le comportement du* ***[(C8)2N(C1)2]2MoO4*** *en système ternaire eau/toluène/tensioactif et représentation schématique des modifications induites sur le tensioactif et son rapport hydrophile/hydrophobe. Mélange initial : [[(C8)2N(C1)2]2MoO4] = 0,07 M, rapport volumique eau/solvant = 1.*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

3.1.4 - Effet de solvant en présence d'H_2O_2 sur les systèmes $H_2O_{2(aq)}$/solvant/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$

La même étude a été réalisée avec l'**acétate de propyle** et le **MTBE** en tant que phases organiques afin d'évaluer l'effet de solvant sur ce phénomène.

Dans le cas de l'acétate de propyle, l'affinité entre le **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$** et le solvant est suffisamment élevée pour équilibrer la forte affinité entre le tensioactif et l'eau. Le système sans eau oxygénée est donc de type WIII. Comme présenté précédemment (tableau 34), l'ajout d'une quantité modérée de H_2O_2 (0,35 M) dans le milieu conduit à la formation d'un système de type WII, avec le tensioactif exclusivement situé en phase organique. Il a cependant été possible d'observer des systèmes de type WIII pour des cas intermédiaires avec des concentrations en H_2O_2 relativement faibles, inférieures ou égales à 0,2 M. L'évolution de la zone de WIII en fonction de la concentration en eau oxygénée est représentée en figure 60, pour une concentration en H_2O_2 allant de 0 à 0,2 M.

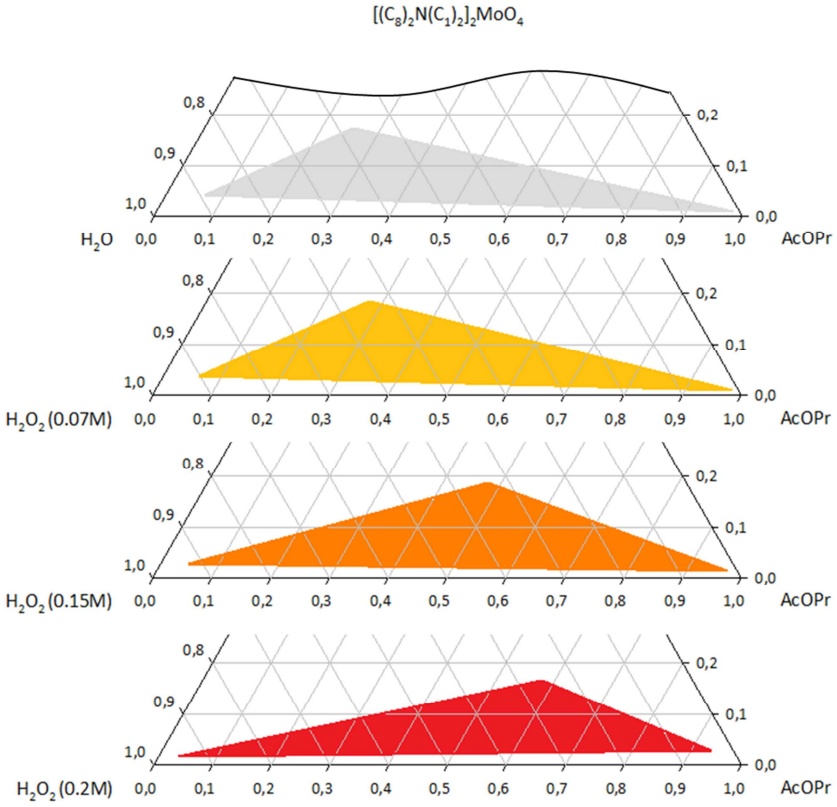


Figure 60. *Effet de la peroxydation de l'ion molybdate sur le comportement de phase du système ternaire eau/AcOPr/tensioactif, à 25 °C. Mélange initial : [$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$] = 0,07 M, rapport volumique eau/solvant = 1.*

On remarque que, comme dans le cas du toluène, le système devient plus hydrophobe à mesure que la concentration en H_2O_2 augmente, avec une composition de la phase microémulsion plus riche en solvant. Par contre, l'efficacité du tensioactif n'est dans ce cas pas significativement affectée par la présence de H_2O_2. Cette absence de perte d'efficacité est due au faible degré de peroxydation de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$**, avec un rapport molaire H_2O_2/MoO_4^{2-} inférieur à 3. En effet, si **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$** est très hydrophile et totalement soluble dans l'eau, **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2Mo(O_2)_4$**, à l'inverse, est hydrophobe et seulement partiellement

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

soluble dans l'eau, et les autres degrés de peroxydation (**$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_3(O_2)_1$, $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_2(O_2)_2$ et $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO(O_2)_3$**) ont, quant à eux, des comportements intermédiaires. Avec un rapport molaire H_2O_2/MoO_4^{2-} inférieur à 3, les composés mono-, di- et tri- peroxomolybdates sont favorisés, donc la perte d'hydrophilie est suffisamment modérée pour ne pas observer de perte d'efficacité importante. Ainsi, à mesure que la concentration en H_2O_2 augmente, l'hydrophilie du tensioactif diminue, ce qui se traduit sur le diagramme de Gibbs par une phase aqueuse en excès qui contient de moins en moins de tensioactif. Simultanément, on observe un enrichissement sensible en tensioactif de la phase organique pour les systèmes triphasiques, indiquant que l'affinité du tensioactif avec le solvant augmente avec son degré de peroxydation. L'affinité du tensioactif pour la phase aqueuse diminuant et celle pour la phase organique augmentant, l'augmentation de la concentration en H_2O_2 conduit à un changement de comportement de phase de WIII à WII.

Le cas du MTBE est intermédiaire entre celui du toluène et celui de l'acétate de propyle. En effet, comme pour les mélanges à base de toluène, le système sans eau oxygénée est de type WI puis devient WIII en présence d'eau oxygénée avec une efficacité qui tend à diminuer avec l'augmentation de la concentration en H_2O_2. Il devient ensuite un système de type WII pour des concentrations en H_2O_2 plus élevées, supérieures à 0,5 M, comme dans le cas de l'acétate de propyle. Les zones de WIII obtenues avec ce système pour des concentrations en eau oxygénée comprises entre 0,15 M et 0,5 M sont présentées en figure 61. On en déduit donc que l'affinité du tensioactif pour le MTBE est plus forte que celle pour le toluène et plus faible que celle de l'acétate de propyle.

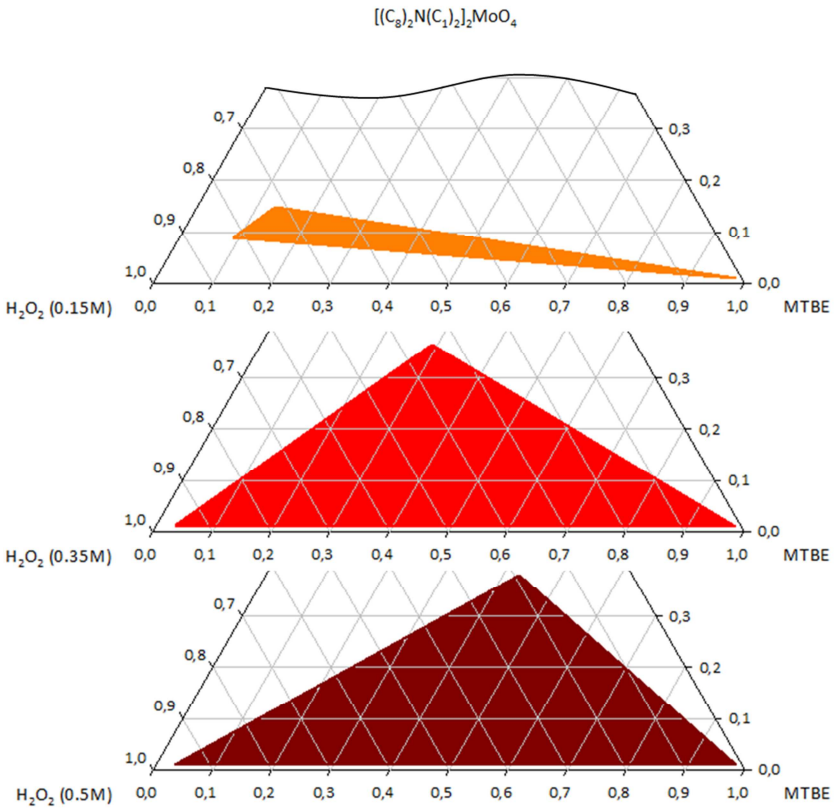


Figure 61. *Effet de la peroxydation de l'ion molybdate sur le comportement de phase du système ternaire eau/ MTBE/tensioactif, à 25 °C. Mélange initial : $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ = 0,07 M, rapport volumique eau/solvant = 1.*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

3.1.5 - Systèmes ternaires eau/solvant/$[(C_n)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ – Addition d'ammonium amphiphiles acides

Certaines réactions d'oxydation exigent des conditions de pH particulières. Nous nous sommes donc intéressés au contrôle du pH de milieux réactionnels triphasiques, et plus spécifiquement à l'élaboration de milieux acides. Dans le concept initial des systèmes de microémulsions oxydantes triphasiques, le milieu réactionnel est constitué de trois composants : la solution aqueuse de H_2O_2, la solution organique contenant le substrat à oxyder et le tensioactif catalytique. Dans le respect de ce concept, nous nous sommes attachés à développer des systèmes triphasiques acides ne contenant que ces trois constituants, en élargissant toutefois la contribution amphiphile à une combinaison de tensioactifs cationiques aux propriétés catalytiques ou acides. Ainsi, l'acidité est apportée aux milieux triphasiques par ajout d'ammonium quaternaires amphiphiles associés à des contre-ions acides (HSO_4^- et $H_2PO_4^-$), et non par l'ajout d'acides minéraux classiques (e.g. H_2SO_4, HCl, H_3PO_4) dans la phase aqueuse. Cette contrainte est d'autant plus essentielle qu'ajouter un acide classique en phase aqueuse entraînerait des échanges d'ions entre le tensioactif catalytique et les ions présents en phase aqueuse. Les conséquences seraient, d'une part, une perte d'ions catalytiques en phase aqueuse donc une perte d'efficacité du système catalytique en phase microémulsion, et d'autre part, une modification non contrôlée du comportement de phase par effet d'ion.

Dans cette partie, nous nous sommes donc focalisés sur le développement de **milieux réactionnels triphasiques acides** à partir de tensioactifs catalytiques à contre-ion tungstate, **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ et $[(C_{10})_2N(C_1)_2]_2WO_4$**, en association avec les diméthyldioctylammonium acides **$[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$** et **$[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$**.

Contrairement aux systèmes à base de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$**, aucun système triphasique ne se forme à partir des mélanges ternaires eau/solvant/**$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$** contenant 5 % de tensioactif pour les solvants organiques étudiés (tableau 35).

Tableau 35. *Comportement de phase de mélanges eau/solvant/$[(C_n)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ pour différents solvants, avec 0,3 M de H_2O_2 et sans H_2O_2. $[[(C_n)_2N(C_1)_2]_2WO_4]$= 0,06 M, rapport volumique eau/solvant = 1, T = 25 °C.*

	$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$		$[(C_{10})_2N(C_1)_2]_2WO_4$	
	H_2O	H_2O_2	H_2O	H_2O_2
toluène *p*-xylène mésitylène	WI	WI	WI	émulsion stable
AcOBu AcO*t*Bu AcOPent	WI	WI	WI	émulsion stable

Comme constaté à partir des systèmes ternaires eau/Cl-C_i-Cl/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$, **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$** est plus hydrophile que son homologue à contre-ion molybdate. Il forme donc préférentiellement des systèmes de type Winsor I et seuls quelques solvants très polaires, tels Cl-C_2-Cl et Cl-C_3-Cl, permettent la formation de systèmes triphasiques à partir de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$**. L'addition d'eau oxygénée ne permet pas non plus la formation de systèmes triphasiques, seuls des systèmes de type Winsor I sont obtenus pour

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

une phase aqueuse constituée d'une solution d'eau oxygénée à 0,3 M. Dans les deux cas, avec et sans H_2O_2, l'affinité du tensioactif pour la phase aqueuse est plus prononcée que son affinité pour le solvant, ce qui conduit à des systèmes de type Winsor I. Avec une concentration en eau oxygénée de 0,3 M, soit **$[H_2O_2]/[WO_4^{2-}] = 5$, $W(O_2)_4^{2-}$ est le peroxotungstate majoritaire**. De volume plus grand que son homologue non peroxydé pour la même charge, la polarisabilité de $W(O_2)_4^{2-}$ est plus forte que celle de WO_4^{2-}, $W(O_2)_4^{2-}$ est donc plus fortement lié à l'ammonium quaternaire. Mais, bien que la peroxydation de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ conduise à un tensioactif plus hydrophobe, la différence d'hydrophilie n'est pas suffisante pour permettre la formation de système triphasique avec les solvants étudiés puisque seuls des systèmes de type Winsor I sont observés.

Figure 62. *Comportement de phase de mélanges H_2O_2 (0,3 M)/toluène/$[(C_n)_2N(C_1)_2]_2WO_4$: (gauche) Winsor I avec $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$, (droite) émulsion avec $[(C_{10})_2N(C_1)_2]_2WO_4$. Rapport volumique eau/solvant = 1, T = 25 °C.*

La même étude a été menée pour **$[(C_{10})_2N(C_1)_2]_2WO_4$**, plus hydrophobe que **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$** puisque la partie hydrophobe de l'ammonium quaternaire est plus importante (tableau 35). Sans eau oxygénée, pour tous les solvants étudiés, tous les systèmes sont de type Winsor I. Le tensioactif est donc toujours trop hydrophile pour permettre la formation de Winsor III sans H_2O_2 avec ces solvants. L'ajout de H_2O_2 (0,3 M) entraîne la formation de systèmes biphasiques émulsionnés relativement visqueux et très stables.

L'addition d'ammonium quaternaires à contre-ion acides, **$[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ et $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$**, abaisse le pH du milieu et entraîne la formation d'autres peroxotungstates (voir partie 3.1.1). Il en résulte une modification du paramètre d'empilement du tensioactif et du comportement de phase du système. De plus, par leur différence de PACN, les tensioactifs acides apportés participent également à la modification du comportement de phase du système.

Lors de la préparation des échantillons, l'ordre d'introduction des constituants du mélange s'est avéré particulièrement important pour le comportement de phase du système. En effet, si les tensioactifs acides sont introduits avant H_2O_2, il se forme un précipité mou et collant impossible à dissoudre après introduction d'H_2O_2 et le mélange liquide surnageant consiste en une émulsion très stable. Si l'eau oxygénée est introduite avant les tensioactifs acides, aucune précipitation n'est observée et les systèmes formés se séparent dans des délais raisonnables en microémulsions de type Winsor I, II ou III (tableau 36). Le précipité qui se forme en milieu acide sans H_2O_2 est vraisemblablement dû à la formation de **polyoxométallates**, comme les ions **α- et β-$[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$** qui sont les espèces dominantes pour les solutions aqueuses d'ions tungstate à pH inférieur à 4. Ces anions sont si fortement liés à l'ammonium quaternaire qu'ils précipitent instantanément. Par contre, lorsque les ions tungstates sont d'abord mis en présence de H_2O_2, les ions $W(O_2)_4^{2-}$ se forment majoritairement et le $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2W(O_2)_4$ résultant reste en solution. Par ajout des tensioactifs acides, l'équilibre WO_4^{2-}/H_2O_2 est déplacé à mesure que le pH diminue entraînant la formation de **$W_2O_3(O_2)_4^{2-}$ pour une valeur de pH inférieure à 5**.[153] L'identification des différentes espèces

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

formées en fonction des conditions expérimentales n'a pas fait l'objet de ce travail de thèse, il serait cependant intéressant de confirmer la présence des espèces supposées d'après la littérature pour mieux comprendre les phénomènes mis en jeu.

Les systèmes de microémulsion observés pour le système $H_2O_{2(aq)}$ (0,3 M)/solvant/$[(C_n)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ après addition de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$** en différentes quantités sont résumés dans le tableau 36.

Tableau 36. *Comportement de phase de mélanges $H_2O_{2(aq)}$ (0,3M)/solvant/$[(C_n)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ pour différents solvants en présence de $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$. $[[(C_n)_2N(C_1)_2]_2WO_4]$= 0,06M, rapport molaire $[HSO_4^-]/[WO_4^{2-}]$ = 1 à 4, rapport volumique eau/solvant = 1, T=25°C.*

	$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$				$[(C_{10})_2N(C_1)_2]_2WO_4$			
	rapport molaire $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ / $[(C_n)_2N(C_1)_2]_2WO_4$							
	1	2	3	4	1	2	3	4
	pH = 6	*pH = 4*	*pH = 3*	*pH = 3*	*pH = 6*	*pH = 4*	*pH = 3*	*pH = 3*
toluène *p*-xylène mésitylène	WI	**WIII**	**WIII**	**WIII**	émulsion stable	**WIII**	**WIII**	**WIII**
AcOBu AcO*t*Bu AcOPent	WI	**WIII**	**WIII**	**WIII**	émulsion stable	**WIII**	**WIII**	**WIII**

Pour 1 équivalent de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$**, le pH du milieu n'est que faiblement acide (pH = 6) et l'espèce peroxydée majoritaire est $W(O_2)_4^{2-}$, comme pour les systèmes sans acide. Les systèmes observés pour cette quantité de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$** sont donc les mêmes que ceux observés sans tensioactif acide. Pour un rapport molaire **$[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4/[(C_n)_2N(C_1)_2]_2WO_4$** ≥ 2, le pH du milieu est inférieur à 4 et le peroxotungstate majoritaire est donc **$W_2O_3(O_2)_4^{2-}$**. Bien que l'étude physicochimique de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2W_2O_3(O_2)_4$** a montré qu'il est un composé très peu soluble dans l'eau qui ne permet pas la formation de systèmes de microémulsions, on remarque la formation de nombreux systèmes triphasiques pour ces systèmes. C'est donc la présence d'une quantité suffisante de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2HSO_4$** qui maintient **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2W_2O_3(O_2)_4$** en solution, ajuste le PACN du mélange de tensioactifs et permet la formation de systèmes triphasiques pour ces solvants. De la même manière, on note l'obtention de plusieurs systèmes triphasiques pour les systèmes à base de **$[(C_{10})_2N(C_1)_2]_2WO_4$** et **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2HSO_4$** à un pH < 4 et à une concentration en H_2O_2 de 0,3 M.

La combinaison de catalyseurs à base de tungstate en présence de H_3PO_4 a été rapportée dans la littérature comme un très bon catalyseur de la réaction d'époxydation d'oléfines. Dans le but de proposer un milieu réactionnel pour l'époxydation d'alcènes, l'effet de $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$ sur les systèmes acides ci-dessus a été étudié. L'addition de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$** en complément de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$** aux systèmes **$H_2O_{2(aq)}$ (0,3 M)/solvant/$[(C_n)_2N(C_1)_2]_2WO_4$** entraîne des modifications de leur comportement de phase (tableau 37) sans en changer le pH.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Tableau 37. *Comportement de phase de mélanges $H_2O_{2(aq)}$ (0,3 M)/solvant/**$[(C_n)_2N(C_1)_2]_2WO_4$** pour différents solvants en présence de $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ et $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$. $[[(C_n)_2N(C_1)_2]_2WO_4]$= 0,06 M, rapport molaire $[HSO_4^-]/[WO_4^{2-}]$ = 2 ou 3, rapport molaire $[H_2PO_4^-]/[WO_4^{2-}]$ = 1 ou 2, rapport volumique eau/solvant = 1, T = 25 °C.*

	$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$				$[(C_{10})_2N(C_1)_2]_2WO_4$			
	rapport molaire $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ / $[(C_n)_2N(C_1)_2]_2WO_4$							
	2		3		2		3	
	rapport molaire $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$ / $[(C_n)_2N(C_1)_2]_2WO_4$							
	1 *pH = 4*	2 *pH = 4*	1 *pH = 3*	2 *pH = 3*	1 *pH = 4*	2 *pH = 4*	1 *pH = 3*	2 *pH = 3*
toluène *p*-xylène mésitylène	**WIII**	WI	**WIII**	WI	**WIII**	WI	**WIII**	WI
AcOBu AcO*t*Bu AcOPent	**WIII**	WI	**WIII**	WI	**WIII**	WI	**WIII**	WI

On note d'après les résultats ci-dessus qu'une addition trop importante, i.e. ≥ 2 équivalents, de $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$ entraîne la déstabilisation du Winsor III au profit d'un système de type Winsor I. Il est donc primordial d'ajuster au mieux la quantité de $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$ à apporter au milieu réactionnel pour maintenir le système triphasique. D'un point de vue physicochimique, la présence simultanée de plusieurs anions (HSO_4^-, $H_2PO_4^-$, $PO_4[WO(O_2)_2]_4^{3-}$, WO_4^{2-}, $W(O_2)_4^{2-}$, $W_2O_3(O_2)_4^{2-}$) complique l'approche qualitative du paramètre d'empilement et il devient difficile d'attribuer la modification du comportement de phase à la présence d'un contre-ion particulier. Il serait intéressant d'identifier la nature des différents anions présents dans le milieu, de caractériser leur répartition dans le film interfacial et d'interpréter les effets induits sur le paramètre d'empilement.

Figure 63. *Winsor III formé par le système $H_2O_{2(aq)}$ (0,3 M)/toluène/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ (0,06 M) en présence de $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ et $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$. Rapport molaire $[HSO_4^-]/[WO_4^{2-}]/[H_2PO_4^-]$ = 3/1/1, rapport volumique eau/solvant = 1, T = 25 °C.*

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

3.2- Systèmes ternaires eau/solvant/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$ – Microémulsions mixtes avec les alcools polyéthoxylés C_iE_j

Nous nous intéressons dans cette partie au comportement de phase des systèmes mixtes ammonium quaternaire/alcool polyéthoxylé en présence d'eau et de solvant afin de développer des systèmes de microémulsion à base de catasurf sensibles à la température. De plus, la combinaison des deux tensioactifs peut permettre d'abaisser la quantité de catasurf introduit lors de la formulation de systèmes triphasiques.

Le comportement des tensioactifs non ioniques en mélange eau/solvant/tensioactif est nettement différent de celui des tensioactifs ioniques.[138] Parmi eux, les alcools polyéthoxylés, notés $\mathbf{C_iE_j}$, sont connus pour permettre la formation de microémulsions bicontinues sans ajout de cotensioactif et pour leur sensibilité à la température. A cause d'une déshydratation des motifs éthoxy de la tête polaire, les $\mathbf{C_iE_j}$ deviennent moins hydrophiles à mesure que la température du système augmente. Les diagrammes de phase de ces tensioactifs se retrouvent donc fortement affectés par les variations de température, et les diagrammes de fish des tensioactifs non ioniques polyoxyéthylènes sont généralement représentés avec la température en tant que variable de formulation.

Ainsi, généralement, pour un système **eau/solvant/C_iE_j** particulier, le **point *X*** est caractérisé par **C***, qui traduit l'efficacité du tensioactif, et **T***, la température à laquelle se forment les systèmes optimaux triphasiques et monophasiques. Les systèmes de type Winsor I sont obtenus à basse température, les Winsor II à haute température, et les Winsor III sont obtenus pour des températures intermédiaires centrées autour de T*. Les changements de position du diagramme de fish et les variations de T* traduisent une variation de l'hydrophilie du système, et sont donc des informations particulièrement importantes lors de l'étude de systèmes de microémulsion à base de tensioactifs non ioniques.

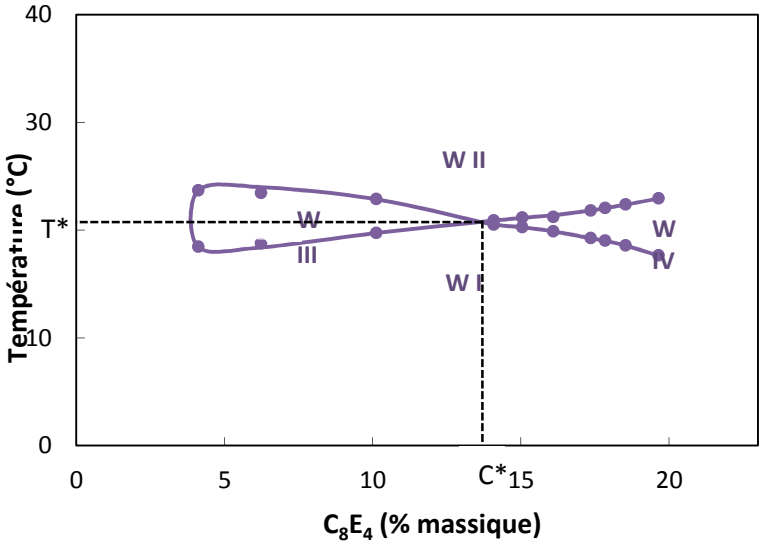


Figure 64. *Diagramme de fish du système eau/cyclohexane/C_8E_4 avec T* et C*.*

3.2.1- Les microémulsions mixtes ammonium quaternaire/C_iE_j : état de l'art

L'utilisation de mélanges de tensioactifs pour la formation de microémulsions a fait l'objet de nombreuses études. Concernant les mélanges de tensioactifs non ioniques, Kunieda *et al.* ont notamment rapporté une amélioration de la capacité de solubilisation des tensioactifs non ioniques grâce à la combinaison de deux tensioactifs non ioniques.[154] Dans le cas des mélanges de tensioactifs cationiques,

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Bumajdad *et al.* ont, quant à eux, remarqué un effet de synergie lors de l'utilisation conjointe d'un ammonium quaternaire bicaténaire, le bromure de didécyldiméthylammonium (**$[(C_{10})_2N(C_1)_2]Br$**), et de son homologue monocaténaire, le bromure de dodécyltriméthylammonium (**$[C_{12}N(C_1)_3]Br$**), avec une capacité de solubilisation de l'eau dans la microémulsion améliorée d'un facteur quatre.[155] Enfin, de manière générale, l'addition de tensioactifs ioniques aux non ioniques est également connue pour conduire à des systèmes plus efficaces,[96, 156-158] pour atténuer leur sensibilité à la température,[159-162] et pour modifier leur comportement de phase.[156, 162-168] L'amélioration de la capacité de solubilisation des systèmes à base de **C_iE_j** est sans doute un des points les plus intéressants justifiant l'étude des microémulsions mixtes C_iE_j/tensioactif ionique. Cependant, si ce phénomène est bien connu,[155-156, 159-162, 166, 168-171] les études systématiques du comportement de phase de mélanges de tensioactifs cationiques et non ioniques restent peu nombreuses et les phénomènes responsables de l'important gain d'efficacité ne sont pas tous élucidés.

Les articles de Silas et Kaler publiés en 2001 sur le comportement de phase des systèmes à base de **C_iE_j** et **$[(C_{10})_2N(C_1)_2]Br$** proposent des études complètes et détaillées sur le sujet.[95-96] Ils ont notamment étudié l'influence du ratio entre les deux tensioactifs sur le comportement de phase de microémulsions eau/décane et eau/huiles silicones. Dans le premier cas, le mélange de **$[(C_{10})_2N(C_1)_2]Br$** et de **C_iE_j** conduit à la formation de microémulsion eau/décane avec une grande efficacité. Le remplacement de seulement 2 % de C_8E_3 par le **$[(C_{10})_2N(C_1)_2]Br$** augmente l'efficacité du tensioactif d'un facteur 4 (figure 65).[95]

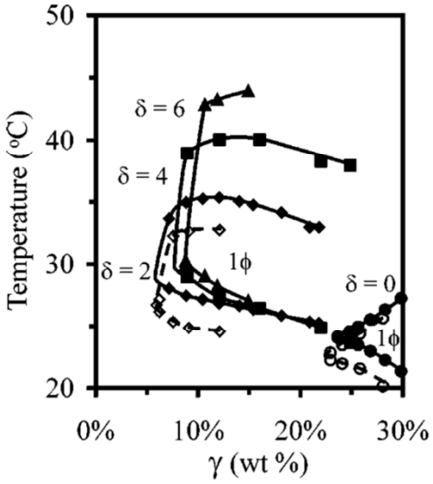


Figure 65. *Extrait de la référence 95 : Diagramme de fish en fonction de la température du système eau/décane/C_8E_3/$[(C_{10})_2N(C_1)_2]Br$ en fonction de δ, pourcentage massique de $[(C_{10})_2N(C_1)_2]Br$ dans le mélange de tensioactifs. Pour une meilleure clarté, seule la zone de WIV est représentée.*

Avec le mélange de tensioactifs approprié, seulement 6% de tensioactifs sont nécessaires pour cosolubiliser totalement des masses égales d'eau et de décane. De plus grandes additions de **$[(C_{10})_2N(C_1)_2]Br$** ne permettent pas d'atteindre une plus grande efficacité mais ont l'effet contraire, i.e. une légère perte d'efficacité, cependant les auteurs n'abordent pas cette remarque

.Ils expliquent, à partir d'une approche théorique et d'expériences de diffusion de neutron aux petits angles (SANS pour *Small Angle Neutron Scattering*), comment l'ajout de **$[(C_{10})_2N(C_1)_2]Br$** contribue à une augmentation significative de l'efficacité du système. L'addition des molécules amphiphiles cationiques provoque une diminution de l'espacement entre les microdomaines bicontinus d'eau et de décane, et rigidifie de manière électrostatique le film interfacial entre ces microdomaines. Ils notent cependant que ces changements de microstructure n'expliquent pas à eux seuls une si importante augmentation d'efficacité.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Pour les microémulsions eau/huile silicone, le même effet de synergie est observé. L'addition progressive de **$[(C_{10})_2N(C_1)_2]Br$** aux mélanges ternaires eau/octaméthylcyclotétrasiloxane (D_4)/C_iE_j augmente l'efficacité du tensioactif d'un facteur 3 et provoque, comme dans le cas précédent, l'élargissement de la zone de Winsor IV (figure 66). Les auteurs précisent également qu'une disparition de la zone de Winsor III est observée pour des valeurs de $\delta \geq 10$.

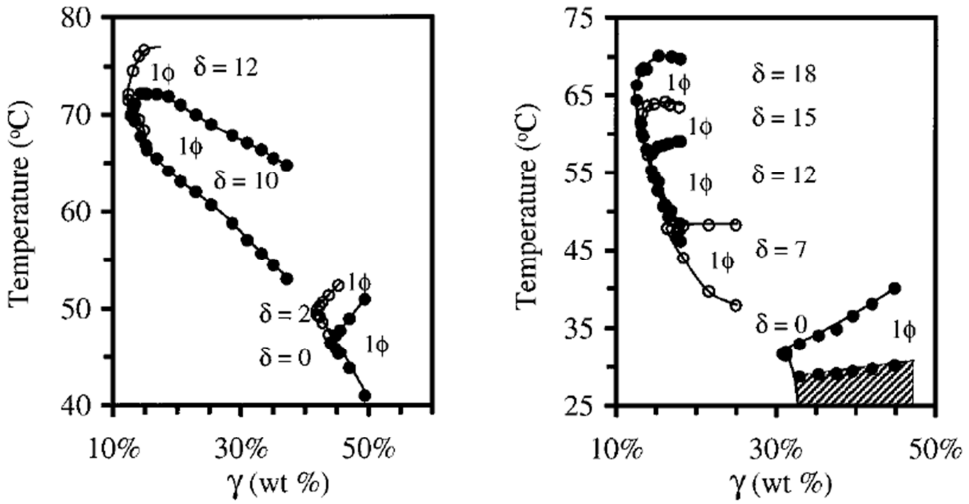


Figure 66. *Extrait de la référence 96 : Diagramme de fish en fonction de la température du système eau/D_4/C_iE_j/$[(C_{10})_2N(C_1)_2]Br$ en fonction de δ, pourcentage massique de $[(C_{10})_2N(C_1)_2]Br$ dans le mélange de tensioactifs. Pour une meilleure clarté, seule la zone de WIV est représentée. Gauche : C_8E_3 ; Droite : $C_{12}E_3$.*

L'influence du **$[(C_{10})_2N(C_1)_2]Br$** sur T* est également très prononcée et le diagramme de fish est fortement déplacé vers des températures de plus en plus élevées. Seule la frontière WIV→WII est affectée par l'ajout de tensioactif ionique, et la frontière WIV→WI n'est pas déplacée. Les auteurs expliquent ce dernier point en rappelant le lien entre les diagrammes pseudo-binaires, eau/tensioactifs et solvant/tensioactifs, et chacune des frontières de la zone de Winsor IV. La transition WIV→WI est le résultat de la saturation de la phase microémulsion par le solvant, donc la frontière correspondante est majoritairement influencée par les modifications des interactions tensioactifs/solvant. Or, l'addition de **$[(C_{10})_2N(C_1)_2]Br$** n'a que très peu d'influence sur le diagramme binaire C_iE_j/solvant. Donc par extension, son influence sur la frontière WIV→WI est très modérée. A l'inverse, l'ajout de $[(C_{10})_2N(C_1)_2]Br$ modifie fortement le diagramme binaire C_iE_j/eau, c'est pourquoi la frontière WIV→WII, qui correspond à une saturation de la phase microémulsion par l'eau, est plus fortement modifiée suite à l'ajout de $[(C_{10})_2N(C_1)_2]Br$.

Ces deux études mettent en évidence les différents effets possibles de l'ajout de tensioactif cationique au comportement de phase de mélanges ternaires eau/solvant/tensioactif :

- un effet de synergie permettant de diminuer les quantités de tensioactifs nécessaires pour cosolubiliser l'eau et le solvant (C*)
- une augmentation de la température de formation des systèmes optimaux (T*)
- un élargissement de la zone de Winsor IV
- une disparition de la zone de Winsor III

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

3.2.2- Effet de synergie entre $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ et C_8E_4

L'étude du système mixte **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4/C_8E_4$** en solution aqueuse a montré qu'il existait une interaction forte entre les deux tensioactifs. De plus, compte-tenu des exemples de microémulsions mixtes ammonium quaternaire/C_iE_j référencés dans la littérature, l'étude de l'interaction de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ avec les C_iE_j en microémulsions nous a semblée pertinente dans notre cas dans la mesure où l'introduction d'un C_iE_j dans le milieu permettrait non seulement de diminuer la quantité de catasurf utile à la formation d'un Winsor III, mais aussi de disposer de la variable de température pour induire la transition Winsor I ↔Winsor III ↔ Winsor II.

Le choix du tensioactif non ionique s'est porté sur le C_8E_4, un tensioactif très étudié et dont le comportement de phase est référencé pour différents types de solvants[109, 172-177] et est synthétisé au laboratoire. Il permet notamment la formation de Winsor III avec le cyclohexane à température ambiante pour des quantités de tensioactif comprises entre 4 et 14 % massiques (figure 67).

L'influence de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$** sur la zone de **Winsor IV** du diagramme de fish avec balayage en température du système eau/cyclohexane/C_8E_4 a été étudiée pour des fractions massiques de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ dans le mélange de tensioactifs (δ) comprises entre 0 et 10 %.

$$\delta = \frac{masse\ de\ [(C_8)_2N(C_1)_2N]_2MoO_4}{masse\ totale\ en\ tensioactifs}$$

Comme présenté en figure 67, le diagramme de fish du système est fortement affecté par la présence de l'ammonium quaternaire, et ce, dès le remplacement de 1 % massique de C_8E_4 par $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$. On note plusieurs effets, cohérents avec les observations rapportées dans la littérature pour d'autres systèmes mixtes.

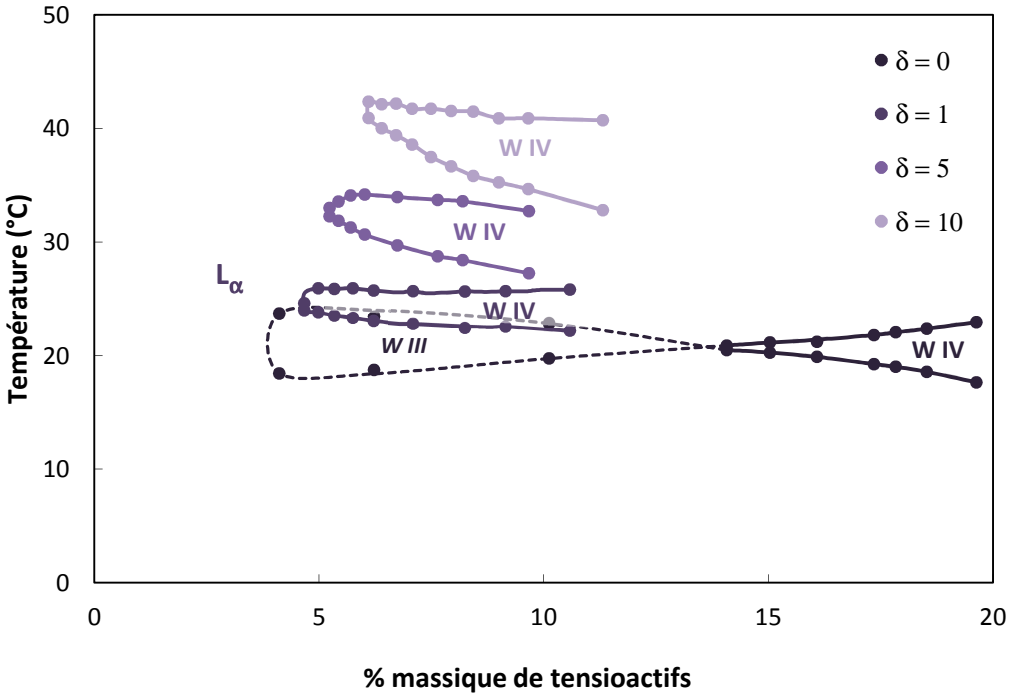


Figure 67. *Diagramme de fish en fonction de la température du système eau/cyclohexane/C_8E_4/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ pour différents δ. Seule la zone de WIV est représentée.*

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Tout d'abord une augmentation d'efficacité très importante est observée pour un ajout de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ pourtant très faible : le système, triphasique pour 5 % massique de C_8E_4 dans le mélange sans ammonium quaternaire, devient Winsor IV lorsqu'on y ajoute seulement 0,05 % massique de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$. La valeur de C* est divisée par un facteur 3 pour un δ de 1 par rapport au mélange initial sans ammonium quaternaire. Des ajouts de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$** plus importants ne permettent cependant pas d'augmenter encore l'efficacité, mais tendent au contraire à la diminuer sensiblement. L'examen des systèmes mixtes à des concentrations en tensioactifs inférieures à C* a mis en évidence la présence de phases lamellaires qui empêchent la séparation des phases du mélange hétérogène et donc l'identification du type de Winsor.

D'autre part, comme attendu, l'augmentation de la quantité de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$** dans le système déplace la zone de Winsor IV, et donc le diagramme de fish, vers des températures plus élevées. Le déplacement du fish est également accompagné d'un élargissement de la zone de Winsor IV dû principalement à une inclinaison de plus en plus prononcée de la frontière inférieure. Le système monophasique devient donc moins sensible à la température à mesure que la fraction de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ dans le mélange de tensioactif augmente.

Enfin, les microémulsions observées pour ce mélange ont un aspect particulier. Contrairement aux microémulsions transparentes obtenues pour les mélanges ne contenant que le C_8E_4, celles formulées à partir des deux tensioactifs sont légèrement troubles et bleutées. Plus la formulation est proche du point *X*, plus cet aspect trouble et bleuté est prononcé. Ceci suggère donc que la taille des microdomaines de la microémulsion est bien plus importante que celles observées pour des microémulsions classiques, de l'ordre de 100 nm.[178]

L'augmentation de T* et la diminution de C* sont en accord avec les observations faites par Silas et Kaler au sujet des systèmes $[(C_{10})_2N(C_1)_2]Br/C_iE_j$. Par contre, dans le cas des mélanges $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4/C_8E_4$, les deux frontières, supérieure et inférieure, de la zone Winsor IV sont modifiées suite au remplacement partiel de C_8E_4 par **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$**. On peut donc déduire dans ce cas que la présence du tensioactif cationique modifie à la fois le diagramme binaire eau/C_8E_4, comme constaté expérimentalement dans le premier chapitre, et le diagramme binaire cyclohexane/C_8E_4.

L'aspect bleuté caractéristique de l'effet Tyndall observé pour les microémulsions $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4/C_8E_4$ nous permet dans un premier temps de déterminer l'ordre de grandeur des microdomaines des microémulsions mixtes (≈100 nm). Les microémulsions formées en l'absence de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ par le système eau/cyclohexane/C_8E_4 ne présentent pas cet aspect bleuté et sont donc constituées de microdomaines de taille plus classique pour une microémulsion, i.e. 10-50 nm. L'addition de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$** dans le système induit donc une augmentation de la largeur des microdomaines au sein de la microémulsion, soit l'inverse de ce que Silas et Kaler ont observé en caractérisant par SANS les microémulsions formées à partir des systèmes mixtes $[(C_{10})_2N(C_1)_2]Br/C_iE_j$. Il semble donc que plusieurs phénomènes puissent être à l'origine de l'augmentation d'efficacité du mélange de tensioactifs cationiques et non ioniques, phénomènes différents pour notre système et pour ceux de Silas et Kaler. Il serait donc intéressant par la suite de caractériser par SANS la microstructure des microémulsions obtenues pour les systèmes $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4/C_8E_4$ afin de confirmer l'évolution de la taille des microdomaines en fonction de la composition du mélange de tensioactifs.

Ici, l'augmentation de l'efficacité du système est vraisemblablement due à l'augmentation de la taille des microdomaines. Puisque le rapport surface/volume des microdomaines est diminué, la quantité de tensioactif nécessaire pour cosolubiliser les mêmes quantités d'eau et de solvant est plus faible, soit une meilleure efficacité. Le même phénomène a été observé par Endo *et al.* avec l'addition de copolymères diblocs amphiphiles au système eau/décane/$C_{10}E_4$. Ils ont attribué l'augmentation d'efficacité à une rigidification du film interfacial par les molécules de copolymères insérées à l'interface eau/décane avec les

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

molécules de $C_{10}E_4$ qui permet la formation de microdomaines plus grands. Nous pouvons donc supposer que l'insertion de molécules de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ au sein des molécules de C_8E_4 à l'interface eau/cyclohexane rigidifie le film interfacial. Silas et Kaler notent eux aussi que l'association de tensioactifs ionique et non ionique au sein du film interfacial augmente le module d'élasticité et abaisse la flexibilité du film amphiphile. L'augmentation du module d'élasticité a également été mise en évidence par Shomäcker et Strey lors de l'addition d'un tensioactif ionique à un mélange binaire eau/C_iE_j ordonné en phases lamellaires. Dans leurs travaux, l'augmentation du module d'élasticité est attribuée à la formation d'une double couche électrique sur chaque côté de la bicouche de tensioactifs qui augmente par répulsions électrostatiques l'espacement entre les bicouches.

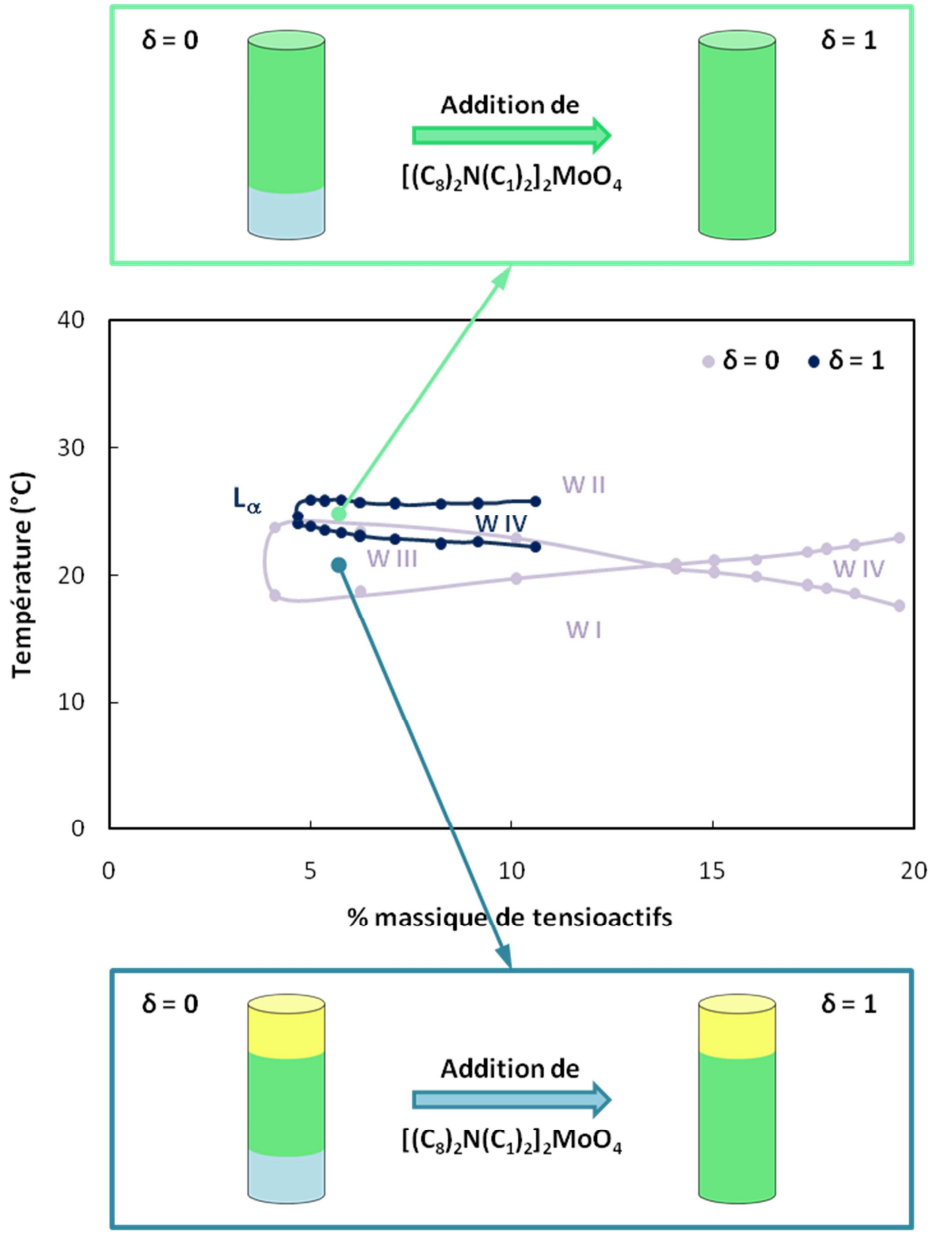


Figure 68. *Effet de l'addition de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ au système eau/cyclohexane/C_8E_4 sur le type de Winsor : augmentation de la solubilisation de la phase aqueuse dans la phase microémulsion.*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Ainsi, d'après les théories rencontrées dans la littérature, nous pouvons émettre l'hypothèse que l'addition de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$** à une microémulsion eau/cyclohexane/C_8E_4 rigidifie l'interface eau/solvant et charge les faces aqueuses du film interfacial qui par répulsions électrostatiques tendent à s 'éloigner, autorisant ainsi une plus grande solubilisation de la phase aqueuse.

Cette hypothèse est en accord avec les observations expérimentales puisque la zone de Winsor IV formée après le remplacement de 1 % du C_8E_4 par $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ (δ = 1) est située dans la zone de Winsor II proche de la zone triphasique du système initial (δ = 0) (figure 67).

En d'autres termes la phase aqueuse en excès du Winsor II pour δ = 0 est intégrée dans la phase microémulsion après ajout de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$** grâce à l'élargissement des microdomaines aqueux. De la même manière, le Winsor III à δ = 0 devient un Winsor I après ajout de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$** suite à l'intégration de la phase aqueuse en excès dans la microémulsion.

L'augmentation de la capacité de solubilisation de la phase aqueuse induit donc à la fois un déplacement du fish vers les plus hautes températures et une augmentation radicale de l'efficacité des tensioactifs. On notera également que le déplacement du fish est accentué par la modification du rapport hydrophile-hydrophobe induit lors de l'ajout de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ dont l'hydrophilie est bien plus prononcée que celle de C_8E_4.

3.2.3- Effet de solvant sur la synergie entre $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ et C_8E_4

Comme expliqué précédemment, la nature du solvant a un rôle important sur le comportement de phase des systèmes eau/solvant/tensioactif. Nous avons donc choisi d'étudier les microémulsions mixtes $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4/C_8E_4$ avec d'autres solvants que le cyclohexane, i.e. le toluène et l'acétate de *ter*-butyle, afin de déterminer le rôle du solvant sur l'effet de synergie entre **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$** et **C_8E_4**. Ces solvants ont été retenus notamment pour leurs propriétés de solubilisation des substrats organiques.

En l'absence d'ammonium quaternaire, avec un point *X* situé à T* = 3,2 °C et C* = 18,8%, le mélange ternaire eau/AcO*t*Bu/C_8E_4 est moins efficace que le mélange eau/cyclohexane/C_8E_4 et forme des systèmes triphasiques à des températures plus basses que dans le cas du cyclohexane (figure 69).

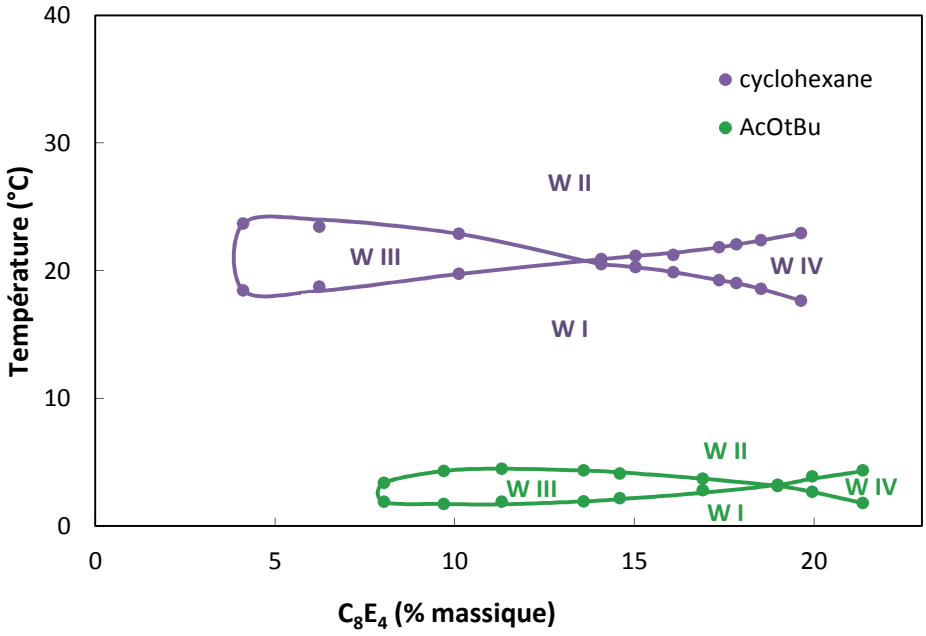


Figure 69. *Diagramme de fish des systèmes eau/cyclohexane/C_8E_4 et eau/AcOtBu/C_8E_4 en fonction de la température.*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

AcO*t*Bu étant plus polaire que le cyclohexane, il présente un EACN plus faible (≈ 0,2) et l'affinité de C_8E_4 pour ce solvant est plus élevée. Par conséquent, AcO*t*Bu tend à favoriser les systèmes de type WII, soit une T* plus faible, et la perte de tensioactif par solubilisation partielle dans le solvant abaisse l'efficacité de **C_8E_4**, soit une C* plus élevée.

Comme pour le système à base de cyclohexane, l'ajout de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$** au mélange eau/AcO*t*Bu/C_8E_4 induit une augmentation de l'efficacité et un déplacement du diagramme vers les températures plus importantes (figure 70). Ces effets sont également accompagnés de la disparition de la zone Winsor III pour des quantités de tensioactif inférieures à C*. Pour δ = 10, seuls des systèmes biphasiques non structurés sont observés avec une ségrégation des tensioactifs dans chacune des phases (**$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$** en phase aqueuse, C_8E_4 en phase organique). Pour δ = 20, avec des quantités de tensioactifs inférieures à C*, on observe, avec l'élévation de la température, une transition progressive de systèmes de type WI à WII en passant par un état non structuré avec la même ségrégation des tensioactifs.

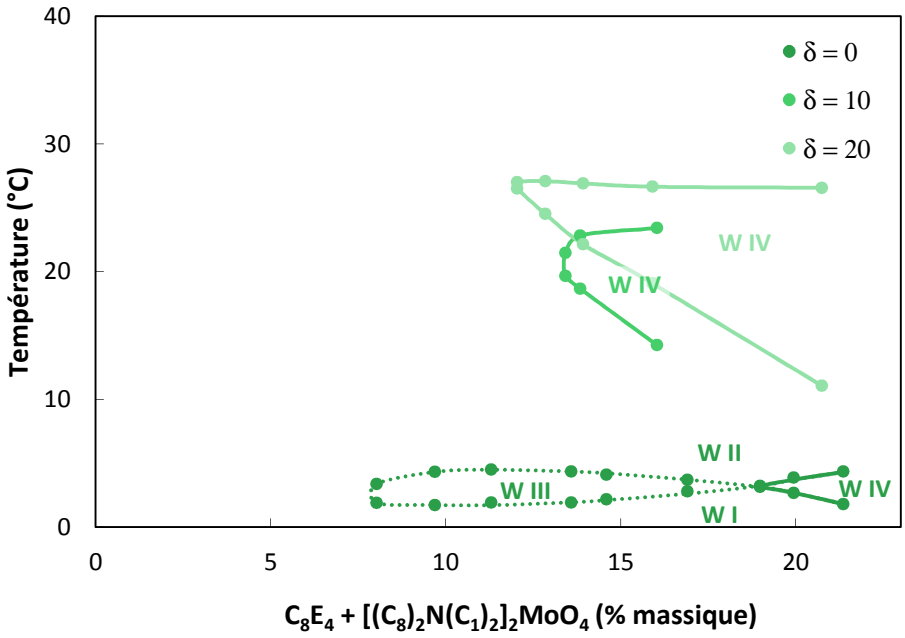


Figure 70. *Diagramme de fish en fonction de la température du système eau/AcOtBu/C_8E_4/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ pour différents δ.*

L'aspect bleuté et légèrement trouble des microémulsions est également observé ici, suggérant donc, comme précédemment, que l'augmentation d'efficacité dans ce cas est à attribuer à l'augmentation de la taille des microdomaines de la phase microémulsion. Cependant, l'effet sur l'efficacité est moins prononcé que dans le cas du cyclohexane, avec une valeur de C* divisée par 1,4 pour AcO*t*Bu à δ = 10 contre un facteur de 2,3 pour le cyclohexane au même δ. De plus, contrairement au système avec le cyclohexane où le gain maximum d'efficacité était obtenu avec le minimum de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$**, l'augmentation de la proportion de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$** dans le système mixte avec AcO*t*Bu permet d'augmenter encore le gain d'efficacité. Il apparaît donc que le solvant, et plus particulièrement l'affinité entre le solvant et chacun des tensioactifs constituant le système mixte, joue un rôle très important sur l'effet de synergie entre les deux tensioactifs. Les deux tensioactifs ont une affinité plus forte pour AcO*t*Bu que pour le cyclohexane et il en résulte une perte significative de tensioactifs par solubilisation monomérique dans la phase organique, ralentissant ainsi le gain d'efficacité apporté par le système mixte. La synergie entre les deux tensioactifs dépend donc fortement de la nature du solvant et de l'affinité des tensioactifs pour celui-ci.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Dans le cas du toluène, l'affinité du C_8E_4 pour le solvant est bien plus prononcée que dans le cas du cyclohexane et seuls des systèmes de type WII sont obtenus pour les mélanges simples eau/toluène/C_8E_4. A l'inverse, pour les systèmes eau/toluène/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$, seuls des systèmes de type Winsor I sont obtenus. Nous pouvons donc attendre de ces systèmes mixtes dans le toluène soit la formation de microémulsions mixtes si les effets des deux tensioactifs se contrebalancent, soit la formation de mélanges biphasiques non structurés s'il y a ségrégation des tensioactifs dans chacune des phases.

L'addition de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$** aux mélanges eau/toluène/C_8E_4 fait apparaître des systèmes triphasiques et permet de tracer les diagrammes de fish en fonction de la température pour différentes quantités de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$** (figure 71).

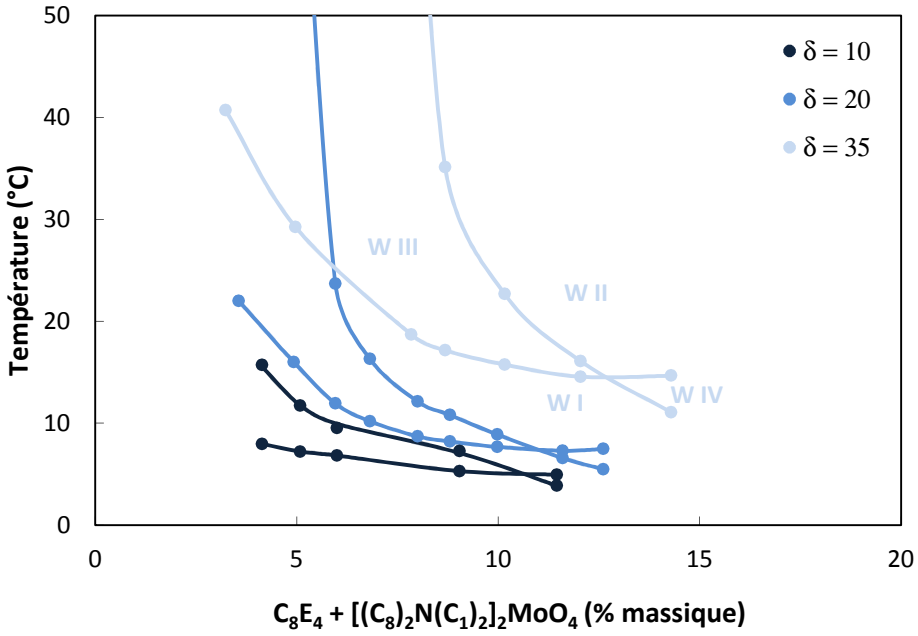


Figure 71. *Diagramme de fish en fonction de la température du système eau/toluène/C_8E_4/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ pour différents δ.*

Pour 10% de tensioactif non ionique remplacés par **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$** (δ = 10), le point *X* du diagramme de fish a pour coordonnées T* = 5,0 °C et C* = 10,7%. Pour de plus grandes fractions massiques en **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$**, le diagramme est déplacé vers les températures plus élevées, comme attendu, et l'efficacité du système diminue sensiblement, avec T* = 14,5 °C et C* = 12,7% pour δ = 35. N'ayant pas de point *X* pour le mélange sans ammonium quaternaire, il est impossible de qualifier l'effet de l'addition de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$** sur l'efficacité de **C_8E_4**. On peut cependant constater que l'apport d'hydrophilie engendré par l'addition de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$** permet d'accéder à un système mixte équilibré et efficace, puisque seulement 10,7% du mélange de tensioactif sont nécessaires pour observer la formation de WIV avec un δ = 10. De plus, comme dans le cas du cyclohexane, les phases microémulsions sont bleutés et légèrement troubles, suggérant la formation de larges microdomaines dans la microémulsion.

Pour tous les δ étudiés, on remarque toutefois que le diagramme de fish est déformé, avec une accentuation de la déformation aux faibles concentrations en tensioactifs. La déformation est d'autant plus prononcée que la valeur de δ est élevée et on observe la formation de WIII quasiment insensibles à la température pour δ = 20 et 35.

L'analyse par RMN ^1H des phases d'un mélange triphasique à l'équilibre (δ = 10, T = 7,28 °C, 6,25% massique de tensioactifs) a permis de déterminer la composition des trois phases et met en évidence

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

une dissolution partielle du tensioactif non ionique dans la phase organique (tableau 38). La composition en tensioactifs de la microémulsion se retrouve de ce fait fortement affectée avec un $\delta_{effectif}$ estimé à 18. La distribution des deux tensioactifs dans les différentes phases a été estimée à partir des résultats des analyses RMN ^1H et montre que le tensioactif non ionique est quasi également distribué entre la phase organique et la phase microémulsion tandis que le tensioactif cationique est très majoritairement localisé dans la phase microémulsion.

Tableau 38. *Composition des phases et distribution des tensioactifs pour le système eau/toluène/C_8E_4/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ avec 6,25% massiques de tensioactifs (δ = 10) à 7,28 °C.*

	Phase organique	Microémulsion	Phase aqueuse
	Composition des phases (% massique)		
Toluène	86,3	31,6	0,2
Eau	2,3	61,8	99,5
C_8E_4	11,1	5,4	-
$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$	0,3	1,2	0,3
	Distribution des tensioactifs (%)		
C_8E_4	51	49	-
$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$	9	79	12

Ce phénomène de déformation est donc dû à la forte affinité du tensioactif non ionique pour le toluène qui entraîne une perte partielle de **C_8E_4** en phase organique et modifie le δ effectif dans la phase microémulsion. A mesure que la quantité totale de tensioactifs dans le mélange diminue, la proportion de **C_8E_4** perdue par solubilisation devient plus importante, ce qui abaisse la quantité de **C_8E_4** disponible pour la formation du film interfacial et augmente de ce fait la valeur réelle de δ dans la microémulsion. Il en résulte une microémulsion mixte de plus en plus riche en tensioactif cationique, donc de moins en moins sensible à la température, provoquant ainsi une déformation importante de la zone de Winsor III à mesure que la quantité totale en tensioactifs diminue.

La même étude a été réalisée en remplaçant **C_8E_4** par le **$C_{12}E_6$**, un tensioactif non ionique de rapport hydrophilie-hydrophobe similaire. Les parties hydrophile et hydrophobe du **$C_{12}E_6$** étant plus importantes, le caractère amphiphile de la molécule est plus prononcé, ce qui tendrait à limiter la perte d'une partie du tensioactif par solubilisation monomérique dans une des phases du mélange. En l'absence de tensioactif cationique, les mélanges eau/toluène/$C_{12}E_6$ conduisent à toutes les températures à des systèmes biphasiques non structurés.

Les diagrammes de fish obtenus pour les mélanges eau/toluène/**$C_{12}E_6$**/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ présentent le même type de déformation que dans le cas du **C_8E_4** (figure 72). De la même manière que pour les mélanges avec **C_8E_4**, le point *X* des diagrammes est déplacé vers les températures plus élevées et l'efficacité des tensioactifs diminue légèrement à mesure que la proportion de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$** dans le mélange de tensioactifs augmente. On constate également que la zone de WIII s'élargit avec l'augmentation de δ et la diminution de la quantité totale en tensioactifs. Comme pour **C_8E_4**, la composition des phases et la distribution des tensioactifs dans chacune des phases ont été déterminées à partir d'analyse par RMN ^1H des phases d'un mélange triphasique eau/toluène/$C_{12}E_6$/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ à l'équilibre (tableau 39).

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

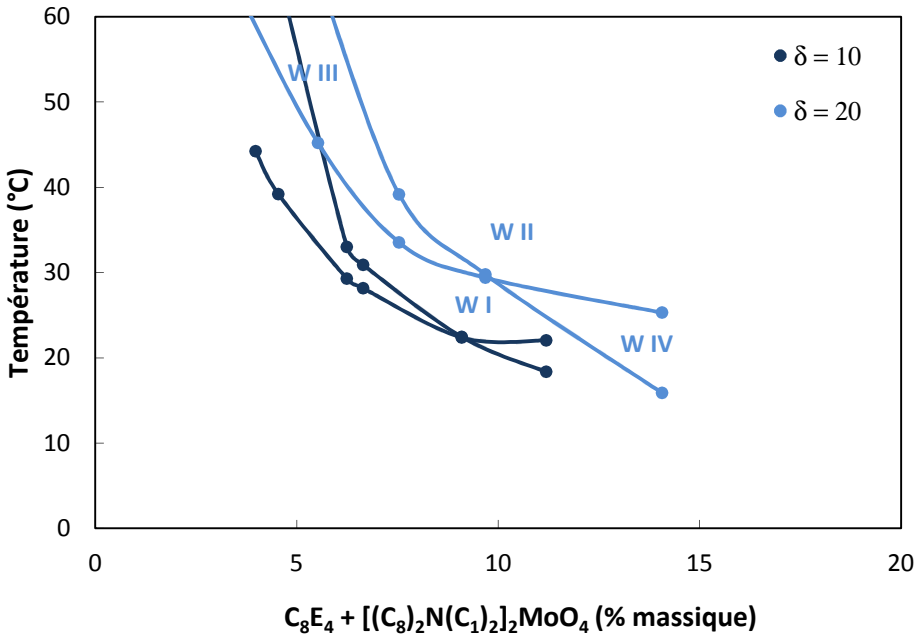


Figure 72. *Diagramme de fish en fonction de la température du système eau/toluène/$C_{12}E_6$/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ pour différents δ.*

Les résultats mettent en évidence le même phénomène de perte du tensioactif non ionique par solubilisation dans la phase organique. Les pertes sont ici encore plus prononcées puisque seulement 36% du $\mathbf{C_{12}E_6}$ introduits dans l'échantillon sont localisés dans la microémulsion, tandis que le $\mathbf{[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4}$ est presque exclusivement localisé dans la microémulsion. La composition réelle en tensioactifs dans la microémulsion est donc largement différente de la composition initiale, avec une valeur de $\delta_{effectif}$ de 36 contre une valeur initiale de 10. L'allongement des parties hydrophile et hydrophobe ne permet donc pas de s'affranchir du phénomène de perte partielle du tensioactif non ionique par solubilisation en phase organique.

Tableau 39. *Composition des phases et distribution des tensioactifs pour le système eau/toluène/C_8E_4/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ avec 6,17% massiques de tensioactifs (δ = 10) à 31,1 °C.*

	Phase organique	Microémulsion	Phase aqueuse
	Composition des phases (% massique)		
Toluène	88,4	12,5	0,5
Eau	0,1	82,5	99,0
$\mathbf{C_{12}E_6}$	11,4	3,2	0,1
$\mathbf{[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4}$	0,1	1,8	0,4
	Distribution des tensioactifs (%)		
$\mathbf{C_{12}E_6}$	63	36	1
$\mathbf{[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4}$	3	93	4

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Au vu de ces différents résultats et comme attendu, il est évident que le solvant joue un rôle primordial dans le comportement de phase des microémulsions mixtes $C_iE_j/[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$. Il apparaît que l'affinité entre le tensioactif non ionique et le solvant organique est le paramètre le plus influent. Ainsi, pour les microémulsions mixtes $C_8E_4/[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ nous avons établi que les systèmes à base de cyclohexane sont particulièrement efficaces et conduisent à la formation de microémulsions de type WIV pour de très faibles quantités de tensioactifs, de l'ordre de 5 % massiques. Les systèmes à base de toluène permettent quant à eux la formation de microémulsions triphasiques quasi insensibles à la température pour de faibles quantités de tensioactifs. Enfin, les systèmes à base d'acétate de *tert*-butyle ont un comportement intermédiaire. Ils conduisent à la formation de microémulsions de type WIV pour des quantités de tensioactifs raisonnables, de l'ordre de 10% massique, mais ne permettent pas la formation de systèmes triphasiques à cause d'une ségrégation des deux tensioactifs dans la phase avec laquelle ils ont le plus d'affinité.

3.2.4- Effet de l'addition de H_2O_2 sur les microémulsions mixtes à base de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$

L'utilisation finale des microémulsions mixtes **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4/C_8E_4$** étant l'oxydation de substrats organiques par H_2O_2, nous avons étudié l'effet de la peroxydation de l'ion molybdate sur le comportement de phase des mélanges eau/solvant/$C_8E_4/[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ par ajout du réactif oxydant.

L'addition de H_2O_2 aux ions molybdate conduit à la formation de différents peroxomolybdates dont l'affinité pour l'ammonium quaternaire dépend du degré de peroxydation (voir partie 3.1.1). Pour un large excès de H_2O_2, l'ion $Mo(O_2)_4^{2-}$ formé est très fortement lié au cation amphiphile et le tensioactif résultant est bien plus hydrophobe que son homologue non peroxydé. L'ajout de H_2O_2 aux systèmes de microémulsions mixtes $C_8E_4/[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ entraîne donc nécessairement des changements dans leur comportement de phase.

L'effet de la peroxydation de l'ion molybdate a été étudié pour le système eau/solvant/$C_8E_4/[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ avec différents solvants (cyclohexane, AcO*t*Bu, toluène) et à différentes températures (tableau 40).

Tableau 40. *Effet de l'ajout de H_2O_2 sur le comportement de phase en fonction de la température de différents systèmes eau/solvant/$C_8E_4/[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ (δ = 10).*

solvant	% mass. de tensioactifs	Comportement de phase		
		sans H_2O_2	avec 30 éq. H_2O_2 / MoO_4^{2-}	après décomposition
cyclohexane	8	WIV de 36,7 °C à 41,5 °C	WIV à env. 30-35 °C	WIV de 34,8 °C à 40,7 °C
AcO*t*Bu	14	WIV de 18,7 °C à 22,8 °C	WII de 5 °C à 80 °C	Pas de WIII ni de WIV
toluène	6	WIII de 6,8 °C à 9,5 °C	WII de 5 °C à 80 °C	WIII de 7,4 °C à 8,9 °C

Lorsque le solvant est le cyclohexane, le système, qui est initialement de type Winsor IV entre 36,7 41,5 °C, est légèrement modifié en présence de H_2O_2 et forme un Winsor IV pour des températures entre 34,8 et 40,7 °C. Suite à la formation de $Mo(O_2)_4^{2-}$, le caractère hydrophile du tensioactif cationique est diminué, atténuant de ce fait les effets dus à l'hydrophilie de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$**. La microémulsion

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

devenue rouge foncé se forme donc à des températures plus faibles en présence de H_2O_2. La faible affinité entre le cyclohexane et le tensioactif cationique, peroxydé ou non, est sans doute à l'origine de la faiblesse de l'effet de H_2O_2. Après décomposition totale de l'eau oxygénée, le système retrouve un comportement de phase similaire à celui de départ, avec un léger déplacement de la zone de Winsor IV.

Pour les systèmes avec le toluène et l'acétate de *tert*-butyle, l'ajout d'un excès de H_2O_2, entraîne la formation d'un système Winsor II sur toute la gamme de température, avec les deux tensioactifs localisés exclusivement dans la phase supérieure devenue rouge foncé par la présence de $\mathbf{[(C_8)_2N(C_1)_2]_2Mo(O_2)_4}$. Avec ces solvants, l'affinité du tensioactif cationique peroxydé pour la phase organique est plus importante que dans le cas du cyclohexane, il en résulte donc un plus grand effet de H_2O_2 sur le comportement de phase du système. La décomposition de l'eau oxygénée avec le temps induit une décoloration progressive de la phase organique, de rouge foncé à incolore via une coloration jaune-orangée, et le système reste biphasique pendant toute la durée de la décomposition à température ambiante. Lorsque toute l'eau oxygénée introduite est décomposée, le système retrouve sensiblement son comportement de phase initial dans le cas du système à base de toluène, avec un léger rétrécissement de la zone de WIII. Par contre, pour le système à base de AcO*t*Bu, le système après complète décomposition de H_2O_2 ne retrouve pas son comportement initial. Aucun WIV n'a pu être observé, seulement une transition progressive WI → WII autour de 22 °C, comportement similaire aux systèmes dont la quantité de tensioactifs est inférieure à C* pour le même solvant. Il semble donc qu'il y ait une perte d'efficacité sensible pour le système à base de AcO*t*Bu.

L'ajout de H_2O_2 aux microémulsions mixtes $C_8E_4/[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ entraîne donc un changement radical de comportement de phase du milieu réactionnel pour le toluène et l'AcO*t*Bu, et un changement notable de la zone de formation du Winsor IV pour les systèmes à base de cyclohexane. Après décomposition de H_2O_2, les systèmes sont modifiés plus ou moins fortement selon le solvant. La peroxydation de $\mathbf{[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4}$ entraîne donc des modifications minimes mais persistantes du comportement de phase du système mixte après décomposition de l'eau oxygénée. Néanmoins, le retour à l'état triphasique pour le toluène après décomposition de l'eau oxygénée préserve l'intérêt pratique du concept de catasurf, i.e. la récupération aisée des produits en phase organique et du catalyseur en phase microémulsion. De plus, grâce à la formation d'un Winsor IV à faible concentration en tensioactifs en présence de H_2O_2 pour le système à base de cyclohexane et au maintien de la sensibilité à la température du système après décomposition, le système mixte peut être considéré comme attractif en tant que milieu réactionnel pour les réactions d'oxydation de substrats organiques par H_2O_2. Avec ce système, la réaction pourrait être menée en Winsor IV et la récupération des produits formés se ferait en Winsor I, en adaptant à chaque étape la température au type de Winsor.

3.2.5- Effet du contre-ion sur les microémulsions mixtes $[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX/C_8E_4$

Les différents effets induits par l'ajout d'un tensioactif cationique à un système de microémulsion non ionique sont le résultat de l'ionisation du film interfacial et d'un apport d'hydrophilie grâce à l'interaction entre l'ammonium quaternaire et le tensioactif non ionique. Le rapport hydrophile-lipophile et le degré d'ionisation des $\mathbf{[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX}$ étant très fortement dépendants de la nature du contre-ion associé à l'ammonium, nous nous sommes intéressés à l'effet du contre-ion sur la formation de **microémulsions mixtes $\mathbf{C_8E_4/[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX}$**. Nous nous sommes focalisés sur les composés à contre-ions catalytiques, i.e. $\mathbf{WO_4^{2-}}$, $\mathbf{W_2O_{11}^{2-}}$, $\mathbf{ReO_4^-}$, comparés à un composé à contre-ion acide, $\mathbf{HSO_4^-}$, et à un composé à contre-ion plus classique et inerte vis-à-vis de H_2O_2, $\mathbf{Br^-}$.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Les comportements de phase des mélanges eau/cyclohexane/C_8E_4/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$, avec une quantité totale en tensioactifs de 6 % massiques et une valeur de δ fixée à 1, ont été relevés à 23 °C pour les contre-ions énoncés ci-dessus. Le mélange initial sans ammonium quaternaire est un système de type Winsor III. Lorsque 1% de **C_8E_4** est remplacé par **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$**, un effet de synergie se crée entre les deux tensioactifs améliorant fortement l'efficacité du mélange de tensioactifs et conduisant à l'obtention d'un système de type Winsor IV. Le même type de comportement de phase est observé lorsque l'ammonium ajouté est **$[(C_8)_2N(C_1)_2]Br$** ou **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$**, i.e. un **Winsor IV** pour seulement 6% massique de mélange de tensioactifs. Pour les autres contre-ions (**$W_2O_{11}^{2-}$, ReO_4^- et HSO_4^-**), le système reste **triphasique**, avec une variation dans l'aspect et la fraction volumique de la phase microémulsion (figure 73). L'addition de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$** conduit à la formation d'une large **phase** microémulsion bleutée et légèrement opaque, alors que les phases microémulsions mixtes à base de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]ReO_4$** et **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2W_2O_{11}$** sont plus petites et moins bleutées.

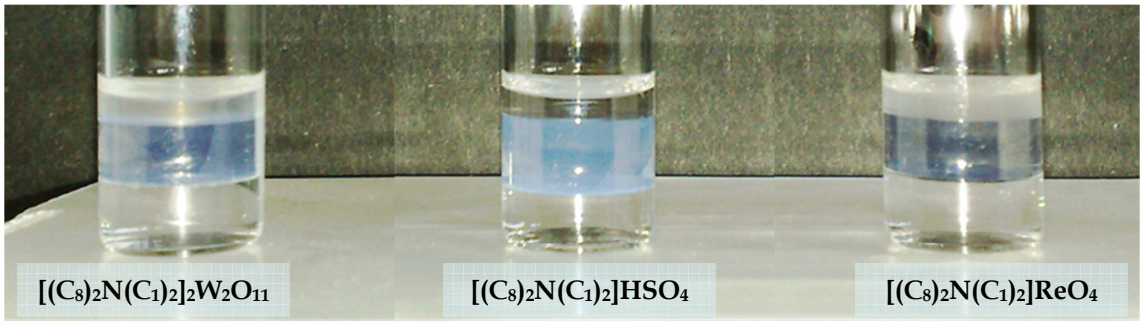


Figure 73. *Systèmes triphasiques obtenus pour les mélanges eau/cyclohexane/C_8E_4/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$ avec δ = 1 pour 6% massiques de tensioactifs, T = 23°C.*

La fraction volumique de la phase microémulsion étant un indicateur de la proximité de l'échantillon vis-à-vis de la concentration critique C*, on peut qualifier simplement l'efficacité d'un système à partir du volume de phase microémulsion formée. Ainsi, comme attendu, l'affinité du contre-ion pour l'ammonium influence directement l'effet de synergie entre les deux tensioactifs et les contre-ions peuvent donc être classés selon leur capacité à augmenter l'efficacité du mélange de tensioactifs :

$$\mathbf{MoO_4^{2-} \approx WO_4^{2-} \approx Br^- > HSO_4^- > W_2O_{11}^{2-} \approx ReO_4^-}$$

Ce classement est globalement en accord avec ceux précédemment établis et on constate que les anions les plus hydratés (MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}), donc les plus dissociés de l'ammonium, sont ceux qui augmentent le plus fortement l'efficacité du mélange de tensioactifs. A l'inverse, l'effet des anions les moins hydratés, comme ReO_4^-, qui sont plus fortement liés à l'ammonium, est moins marqué. Ces anions conduisent à des tensioactifs cationiques peu ionisés et peu hydrophiles. Or nous avons établi que le gain d'efficacité observé dans le cas de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$** est dû en grande partie à l'ionisation de la face aqueuse du film interfacial qui éloigne par répulsions électrostatiques les limites des microdomaines aqueux autorisant ainsi une plus grande solubilisation de la phase aqueuse dans la microémulsion. Pour des composés moins ionisés, l'élargissement des microdomaines est donc moins important, ce qui se traduit en pratique par un système moins efficace et un aspect moins bleuté de la microémulsion.

Pour résumer, l'effet d'ion sur la synergie entre **C_iE_j** et **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$** est très marqué et les variations d'efficacité induites trouvent leur principale origine dans les différences de degré d'ionisation qui déterminent l'élargissement des microdomaines de la phase microémulsion.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Conclusions

Nous avons étudié dans ce chapitre les paramètres influençant le comportement de phase des systèmes de microémulsion à base d'ammonium quaternaires amphiphiles : **longueur et nombre de chaînes alkyles, nature du contre-ion, nature du solvant, degré de peroxydation du contre-ion dans le cas de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$, addition de tensioactifs cationiques acides, addition de tensioactifs non ioniques**.

- ***Longueur et nombre de chaînes alkyles***

Les changements apportés à la partie hydrophobe du tensioactif cationique entraînent des variations importantes de comportement de phase. Augmenter ou diminuer le nombre de chaînes octyles implique une grande variation du paramètre d'empilement effectif du tensioactif. $[(C_8)_1N(C_1)_3]_2MoO_4$ est un composé très hydrophile qui ne permet pas la formation de systèmes de microémulsion triphasiques à cause d'une trop grande solubilisation monomérique du tensioactif en phase aqueuse. A l'inverse, les quatre chaînes octyles de $[(C_8)_4N]_2MoO_4$ augmentent considérablement l'effet hydrophobe pour ce composé qui perd son caractère amphiphile et ne permet pas la formation de systèmes de microémulsion structurés. Seuls les homologues tri- et bi- caténaires sont aptes à former des systèmes triphasiques en présence d'eau et de solvants organiques appropriés. L'affinité importante de $[(C_8)_3N(C_1)_1]_2MoO_4$ pour les solvants organiques limite l'efficacité du tensioactif et de plus grandes quantités sont nécessaires pour la formation de systèmes de type Winsor IV que pour les systèmes à base de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$. D'autre part, l'augmentation du nombre d'atomes de carbone de la partie alkyle du tensioactif a une influence plus modérée sur le comportement de phase que l'augmentation du nombre de chaîne et peut être vu comme un moyen d'ajuster l'hydrophobie du tensioactif aux solvants désirés. $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ avec une plus grande affinité pour l'interface eau/solvant reste toutefois plus efficace que son homologue à dix carbones partiellement dissous sous forme monomérique dans le solvant.

- ***Nature du solvant***

Les effets de solvant sont primordiaux sur le comportement de phase des tensioactifs catalytiques en systèmes ternaires et conditionnent le choix du solvant le plus approprié. L'affinité du tensioactif pour le solvant doit être équivalente à celle du tensioactif pour l'eau si l'on désire former des systèmes triphasiques. Dans le cas des tensioactifs catalytiques, il est nécessaire de choisir des solvants relativement polaires, comme les solvants aromatiques ou les acétates d'alkyles, puisque l'affinité entre tensioactifs ioniques et solvants organiques peu ou non polaires est très limitée, comme pour les alcanes. Le PACN du tensioactif doit donc être considéré lors du choix du solvant, mais également la nature et la polarité du solvant. Enfin, deux paramètres influencent fortement l'efficacité du système ternaire. En effet, d'une part, une forte solubilité du tensioactif dans le solvant tend à diminuer l'efficacité du système par solubilisation monomérique du tensioactif en phase organique, au détriment de l'interface, comme dans le cas de $[(C_8)_3N(C_1)_2]_2MoO_4$ avec les solvants aromatiques. D'autre part, une solubilité non négligeable du solvant dans l'eau facilite la cosolubilisation des deux phases antagonistes et abaisse de ce fait la quantité de tensioactif nécessaire pour la formation de systèmes de type Winsor IV.

- ***Nature du contre-ion***

La nature du contre-ion lié à l'ammonium et plus particulièrement son degré de liaison à l'ammonium influencent fortement le rapport hydrophile/lipophile du tensioactif. Dans le cas des

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

$[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$, nous avons établi que, pour un même solvant, la courbure naturelle du tensioactif tend à favoriser les systèmes eau-dans-huile à mesure que l'affinité du contre-ion pour l'ammonium augmente, soit pour une augmentation de son degré de liaison. La formation de systèmes de microémulsions triphasiques à partir des **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$** implique de choisir des anions de faiblement à très hydratés, comme MoO_4^{2-} ou Br^-. Les anions très peu hydratés (e.g. ReO_4^-, I^-) sont trop fortement liés à l'ammonium et entraînent une perte du caractère amphiphile de la molécule, tandis que les anions totalement hydratés (e.g. F^-, SO_4^{2-}) et dissociés de l'ammonium conduisent à un comportement trop hydrophile et à la formation systématique de microémulsions huile-dans-eau (Winsor I ou IV).

- ***Degré de peroxydation de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$***

La peroxydation de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ modifie considérablement le comportement de phase des systèmes ternaires. A pH naturel (≈ 8), la formation des peroxomolybdates $MoO_n(O_2)_{4-n}^{2-}$, anions dont la polarisabilité et l'affinité pour l'ammonium augmentent avec le degré de peroxydation, amplifie le caractère hydrophobe du tensioactif. Ainsi, de nombreux systèmes triphasiques deviennent accessibles en présence de H_2O_2 pour des solvants conduisant à des systèmes de types Winsor I sans H_2O_2 (toluène, AcO*t*Bu, MTBE, etc.). Les phénomènes à l'origine de la formation des systèmes triphasiques sont la diminution de l'affinité du tensioactif peroxydé pour la phase aqueuse, commune à tous les systèmes, et l'augmentation de son affinité pour la phase organique, variable selon le solvant choisi. Dans le cas du toluène, l'affinité modérée du tensioactif pour le solvant entraîne une perte d'efficacité du système à mesure que le degré de peroxydation augmente. Dans le cas de AcOtBu, l'affinité du tensioactif pour le solvant est plus élevée et l'efficacité du système est conservée aux faibles degrés de peroxydation, puis devient trop prononcée pour les plus hauts degrés de peroxydation et conduit à des systèmes de type Winsor II. Dans le cas des systèmes à base de $[(C_n)_2N(C_1)_2]_2WO_4$, bien que l'ajout de H_2O_2 entraîne la formation de $[(C_n)_2N(C_1)_2]W(O_2)_4$, le tensioactif reste trop hydrophile pour les solvants étudiés et seuls des Winsor I sont obtenus. En revanche, lorsque le milieu est acidifié par ajout d'amphiphiles acides ($[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$ et $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$), d'autres peroxotungstates sont formés et la combinaison des différents contre-ions en présence permet la formation de systèmes triphasiques peroxydés et acides (pH ≤ 4).

- ***Addition de tensioactifs non ioniques***

Enfin, l'étude de microémulsions mixtes ammonium quaternaire/C_iE_j a mis en évidence un effet de synergie entre **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ et C_8E_4**. L'addition d'une faible quantité de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$** (≈ 0,05%) à un système triphasique eau/cyclohexane/C_8E_4 augmente fortement l'efficacité du tensioactif grâce à une rigidification de l'interface eau/solvant au sein de la microémulsion et à l'introduction de charges électriques au film interfacial. Les répulsions électrostatiques créées entre les faces aqueuses du film provoquent un élargissement des microdomaines aqueux et augmentent la capacité de solubilisation de l'eau dans la phase microémulsion. Les conséquences sur le diagramme de phase sont un déplacement du diagramme de fish vers de plus hautes températures et une augmentation radicale de l'efficacité du système. Des ajouts plus importants de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ amplifient le déplacement du fish en modifiant le rapport hydrophile/lipophile du film interfacial, mais sans augmenter encore l'efficacité du système.

L'effet de synergie observé est également soumis aux effets de solvant et aux effets de contre-ions. Selon le solvant utilisé, l'affinité des tensioactifs pour la phase organique détermine le comportement du système. Dans le cas du toluène, le tensioactif non ionique est partiellement dissous en phase organique, modifiant le ratio $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4/C_8E_4$. Le diagramme de fish obtenu dans ce cas est, de ce fait, très

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

déformé jusqu'à la formation de microémulsions triphasiques quasi insensibles à la température. Dans le cas de l'acétate de *tert*-butyle, les deux tensioactifs sont partiellement solubilisés au sein de la phase organique, au détriment de l'interface, entrainant un effet de synergie moins important que dans le cas du cyclohexane. L'importance du contre-ion a également été étudiée, mettant en avant la relation forte entre la force de liaison entre l'anion et l'ammonium et l'augmentation d'efficacité par élargissement des microdomaines. Les anions les plus hydratés, donc les plus dissociés de l'ammonium, conduisent aux systèmes les plus efficaces. De la même manière, l'ajout de H_2O_2 en modifiant la nature du contre-ion induit des changements dans le comportement de phase des systèmes mixtes. Sous forme peroxydée, $\mathbf{[(C_8)_2N(C_1)_2]_2Mo(O_2)_4}$ est plus hydrophobe que $\mathbf{[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4}$ et les systèmes à base de toluène et AcO*t*Bu sont de type Winsor II sur toute la gamme de températures. Avec le cyclohexane, l'effet de synergie est conservé malgré le changement de contre-ion et l'ajout de H_2O_2 n'induit qu'un faible déplacement de la zone de Winsor IV du diagramme de fish vers de plus basses température. Après décomposition de l'eau oxygénée, les systèmes ne retrouvent pas exactement leur comportement initial, sans doute à cause de la présence en faible quantité de peroxomolybdates de bas degré de peroxydation dont la décomposition totale prend de longs temps, les effets résiduels étant une légère variation de la position du fish et une petite perte d'efficacité.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Partie expérimentale

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

1. Construction des diagrammes d'optimisation

- **Balayage en solvant**

Pour chaque système eau/solvant/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$, défini par un solvant et un tensioactif, environ 200 mg d'eau et 200 mg de solvant ou de mélange de solvants sont introduits dans un flacon et pesés exactement. Dans le cas de mélanges de solvants, les proportions de chacun ont été calculées sur la base des fractions molaires permettant d'obtenir l'EACN intermédiaire souhaité.

Le tensioactif est alors introduit dans le flacon par ajouts d'environ 8 mg pesés exactement et en prenant soin à chaque fois de bien solubiliser le composé, la dissolution pouvant être accélérée par ultra-sons ou léger chauffage. Après chaque ajout, le flacon est placé dans un bain thermostaté à 25 °C pendant quelques minutes pour qu'il s 'équilibre en température. Il est alors agité vigoureusement puis laissé au repos jusqu'à séparation complète des phases. Le type de système obtenu à l'équilibre, WI, WII ou WIII, est repéré visuellement selon le nombre de phases et leurs fractions volumiques. L'opération est répétée jusqu'à l'apparition d'une phase unique limpide correspondant à un système de type WIV.

Le diagramme d'optimisation est construit en traçant les frontières entre les différentes zones de Winsor ainsi définies.

- **Balayage en température**

Pour l'élaboration des diagrammes de fish en température des systèmes mixtes $[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX/C_iE_j$, l'échantillon est préparé en pesant exactement la quantité de chacun des tensioactifs, définie par le δ et par la quantité totale en tensioactif désirée. Sont ensuite introduits et pesés les volumes nécessaires d'eau et de solvant. L'échantillon est placé dans un bain thermostaté réglé à la température désirée pendant quelques minutes pour qu'il s 'équilibre en température. Il est alors agité vigoureusement puis laissé au repos jusqu'à séparation complète des phases. Le type de système obtenu à l'équilibre est repéré visuellement selon le nombre de phases, leur aspect et leurs fractions volumiques. L'échantillon est ensuite soumis à différentes températures de manière à repérer les différentes zones de Winsor. Les frontières entre les zones de Winsor sont affinées par dichotomie et les températures de transition sont déterminées avec une précision de 0,1 °C.

Le même travail est répété pour différentes quantités de tensioactifs, puis le diagramme d'optimisation est construit en traçant les frontières entre les différentes zones de Winsor en fonction de la température et du pourcentage massique en tensioactifs.

2. Elaboration des diagrammes isothermes de Gibbs

- **Méthode de mesure des zones biphasiques**

Les limites des zones de systèmes biphasiques, Winsor I ou II, des diagrammes ont été déterminée à partir de lignes de dilution.

Le mélange binaire initial constitué de tensioactif et d'eau, ou de tensioactif et de solvant, est préparé dans un flacon en pesant précisément les deux constituants. Le flacon est placé dans un bain thermostaté à 25 °C pendant quelques minutes pour qu'il s 'équilibre en température et son aspect, monophasique ou biphasique, est relevé. Le troisième constituant du système ternaire est ensuite ajouté par petites quantités au mélange initial. Entre deux additions, l'échantillon est thermostaté, agité puis laissé au

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

repos jusqu'à séparation complète des phases et le type de système obtenu à l'équilibre est repéré visuellement selon le nombre de phases et leurs fractions volumiques. La dilution de l'échantillon est poursuivie jusqu'à l'obtention des frontières désirées.

- **Méthode de mesure des zones triphasiques**

Les zones correspondant aux systèmes triphasiques ont été tracées après détermination de la composition des trois phases du système par RMN ^{1}H.

Un échantillon, de volume d'environ 3 mL et de composition connue pour donner un système triphasique, est préparé dans un flacon en pesant précisément chacun des constituants. Le flacon est placé dans un bain thermostaté à 25 °C pendant quelques minutes pour qu'il s 'équilibre en température. Il est alors agité vigoureusement puis centrifuger jusqu'à complète séparation des trois phases. Les phases sont séparées puis analysées par RMN ^{1}H. Pour les systèmes contenant de l'eau oxygénée, le temps d'opération est réduit au minimum afin de limiter la perte d'H_2O_2 par décomposition.

L'analyse RMN est effectuée sur un mélange contenant 50 µL pesés précisément de la phase à analyser et 500 µl pesés précisément d'une solution de méthanol-d_4 contenant 10 mmol.L^{-1} d'étalon interne (naphthalène). La composition de la phase est obtenue en déterminant la masse de chacun des constituants du mélange contenus dans les 50 µL de phase à analyser à partir de la masse d'étalon introduite dans le tube RMN.

- **Composition des systèmes triphasiques étudiés**

La composition de chaque phase est exprimée en pourcentages massiques.

- Systèmes **$H_2O_{2(aq)}$ /toluène/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$**

$[H_2O_2]$ (M)	phase	% H_2O_2	% $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$	% toluène
17	organique	< 0,01	0,01	0,985
	microémulsion	0,07	0,48	0,45
	aqueuse	> 0,99	< 0,01	< 0,01
0,5	organique	< 0,01	0,01	0,985
	microémulsion	0,25	0,38	0,37
	aqueuse	> 0,99	< 0,01	< 0,01
0,2	organique	< 0,01	0,01	0,985
	microémulsion	0,63	0,20	0,17
	aqueuse	0,87	0,08	0,05

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

- Systèmes **$H_2O_{2(aq)}$/AcOPr/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$**

$[H_2O_2]$ (M)	phase	% H_2O_2	% $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$	% AcOPr
0,2	organique	0,04	0,03	0,93
	microémulsion	0,26	0,17	0,57
	aqueuse	0,95	0,015	0,035
0,15	organique	0,015	0,015	0,97
	microémulsion	0,34	0,19	0,47
	aqueuse	0,92	0,03	0,05
0,07	organique	0,01	0,01	0,98
	microémulsion	0,54	0,185	0,275
	aqueuse	0,90	0,04	0,06
0	organique	0,01	0,01	0,98
	microémulsion	0,58	0,17	0,25
	aqueuse	0,89	0,04	0,07

- Systèmes **$H_2O_{2(aq)}$/MTBE/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$**

$[H_2O_2]$ (M)	phase	% H_2O_2	% $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$	% MTBE
0,5	organique	0,01	0,01	0,98
	microémulsion	0,19	0,38	0,43
	aqueuse	0,96	0,01	0,03
0,35	organique	0,01	0,01	0,98
	microémulsion	0,34	0,37	0,29
	aqueuse	0,96	0,01	0,03
0,15	organique	0,01	0,01	0,98
	microémulsion	0,72	0,15	0,13
	aqueuse	0,82	0,09	0,09

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Chapitre 3 – Oxydation de substrats organiques par H_2O_2 en systèmes de microémulsion triphasiques à base de catasurfs

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

1. Oxydations par H_2O_2 en microémulsions

1.1- Les oxydations en microémulsions dans la littérature

L'utilisation de microémulsions comme milieu réactionnel pour la synthèse organique s'est développée il y a une quinzaine d'années. Elles permettent en effet de réaliser de nombreuses réactions de synthèses en profitant de leurs qualités particulières : cosolubilisation de substances non miscibles entre elles, compartimentation nanométrique des espèces antagonistes, stabilisation des différentes entités lors des étapes réactionnelles, etc. Il en résulte des réactions rapides et sélectives, permettant d'obtenir des produits à l'échelle préparative. Les caractéristiques de plusieurs systèmes de microémulsions rencontrés dans la littérature sont rassemblées dans le tableau 41.

Tableau 41. *Exemples de réactions menées en systèmes de microémulsion.*

Tensioactifs (cotensioactifs)	Phase aqueuse	Phase organique	Type de réaction(s)	Autres remarques	Ref
Winsor IV					
DTAB	H_2O	Styrène	Polymérisation du styrène	µém cationique	179
SDS, CTAB ou Brij 96 (alcools courts)	Solution aqueuse de NaClO	Alcanes	Oxydation du gaz moutarde par les ions hypochlorites	µém H/E	180
$C_{12}E_5$ $C_{14}TA(CH_3COO)$	Solution aqueuse de Na_2SO_3	Dodécane	Synthèse du sulfonate de décyle	µém E/H ou bicontinue	181
AOT	Solutions de H_2O_2 et de sels de fer II ou III	Alcanes	Oxydation d'alcanes en cétones et alcools	µém E/H	182
Brij 30 aliquat 336	H_2O_2 (30 %) H_2WO_4/H_3PO_4	*n*-octane	Epoxydation du propylène	µém E/H	183
SDS (butanol)	H_2O_2 (1 %)	toluène	Oxydation ou hydrolyse du gaz moutarde et de composés analogues	µém H/E Mn-base de Schiff	184
n-alkylglucosides	$H_2O_{2(aq)}$	Solvants chlorés	Epoxydation d'alcènes	µém bicontinue complexe de Mn	185
Winsor II					
AOT	Solution aqueuse de $AgNO_3$	Diéthyl-éther	Encapsulation de particules d'argent par le dodécanethiol	-	186

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Tableau 41. Suite

Winsor I					
$C_{12}E_m$ (m = 4, 5, 6 ou 8)	Solution aqueuse de KI	Décane ou octane	Substitution nucléophile	Même efficacité qu'en W IV	187
Alcool éthoxylé branché $C_8(C_4)E_8$	Solution aqueuse de NaOH	Isooctane	Hydrolyse du 4-nitrophényldécanoate	Séparation des produits en WIII (obtenu par chauffage)	188
Winsor III					
Alkyle éther phosphonate	Solution aqueuse de glycérine	Isooctane	Hydrolyse de la trimyristine	-	189
Lécithine de soja (éthanol)	H_2O	Hexa-décane	Conversion enzymatique du cholestérol en cholestenone	faibles rendements (≈20%)	190
SDS (1-pentanol)	Solution aqueuse de NaH_2PO_4/ Na_2HPO_4	Isooctane	Estérification de l'acide héxanoïque et du 1-pentanol avec catalyse enzymatique	Plus efficace qu'en WIV (> 2 fois)	191
$C_{12}E_4$	Solution aqueuse $NaHSO_3$ tamponnée (pH = 4)	Dodécane	Ouverture du 1,2-époxyoctane	Réactions à 75°C Moins efficace qu'en WIV	192
$[(C_8)_3NC_1]Cl$ (décanol)	Solution aqueuse basique	Isooctane	Diverses réactions organiques catalysées par Pd (ex : réaction de Heck)	nanoparticules de Pd dans la phase µém	193

Les microémulsions monophasiques (Winsor IV) ont, par exemple, été appliquées à la polymérisation du styrène dans un milieu à base de bromure de dodécyltriméthylammonium (DTAB), d'eau et d'une phase organique constituée du monomère lui-même.[179] Menger *et al.* ont oxydé le gaz moutarde par l'ion hypochlorite dans des microémulsions à base de SDS ou de CTABr, d'eau et d'alcanes linéaires.[180] Ce sulfure, très toxique, pose un réel problème de décontamination dû à sa faible solubilité dans l'eau qui limite donc son hydrolyse. Le recours aux microémulsions permet d'oxyder ce composé en sulfone, moins toxique, et offre une nouvelle voie de décontamination. Ce même substrat a également été oxydé par H_2O_2 en microémulsion de type huile-dans-eau à base de SDS avec le catalyseur Manganèse-base de Schiff localisé préférentiellement à l'interface eau/huile.[184] Les auteurs précisent que la compartimentation inhérente de la microémulsion permet d'augmenter les vitesses de réaction ou d'en contrôler la sélectivité. Larpent *et al.* ont oxydé des alcanes en cétones ou en alcools secondaires et tertiaires en microémulsion en présence de sels ferreux et de peroxyde d'hydrogène.[181] L'efficacité de ces systèmes a également été mise à profit pour la synthèse de tensioactifs tels que le sulfonate de décyle où l'utilisation d'une microémulsion améliore les rendements par rapport à des systèmes à base de catalyseurs de transfert de phase.[182] Plus récemment, Kaur *et al.* ont comparé l'efficacité des microémulsions par rapport aux systèmes biphasiques pour l'époxydation du propylène par H_2O_2 en présence de peroxo-polytungstophosphates.[183]

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Les systèmes de microémulsion triphasiques quant à eux présentent de nombreux avantages par rapport aux systèmes de microémulsion monophasiques. Dans les années 90, Holmberg[189] a notamment mis à profit un système triphasique, à base d'un alkyl éther phosphonate, d'isooctane et d'une solution aqueuse de glycérine, comme milieu réactionnel pour l'hydrolyse enzymatique d'un triglycéride, la trimyristine. L'étude a montré que l'enzyme et le tensioactif sont exclusivement localisés dans la phase microémulsion alors que les produits de réaction se répartissent majoritairement dans la phase organique en excès. Les microémulsions triphasiques Winsor III comme milieu réactionnel pour la synthèse organique permettent la récupération des produits de réaction de manière très simple. Lif *et al.* ont mis à profit la phase organique en excès des Winsor III pour la récupération des produits de réaction.[188] L'hydrolyse des esters est réalisée en système Winsor I, à base d'eau, d'isooctane et de $C_{12}E_8$, milieu biphasique comprenant une microémulsion en équilibre avec une phase organique en excès. En fin de réaction, par élévation de la température, le Winsor I devient un système Winsor III de manière à se placer à la limite de transition Winsor III → II. Cette transition permet ainsi de minimiser la quantité d'huile de la phase microémulsion et de récupérer un maximum de produit de réaction qui se partage entre le solvant organique présent dans la phase microémulsion et la phase organique en excès. Après séparation de la phase organique et évaporation du solvant, les produits sont isolés. Cette phase organique en excès sert donc de réservoir aux substrats et aux produits de réaction, facilite la récupération des produits de réaction, avantage considérable en comparaison aux systèmes monophasique Winsor IV.[7] Backlund,[190] quant à lui, a étudié la conversion du cholestérol en cholestenone dans un système Winsor III stabilisé par de la lécithine de soja et de l'éthanol comme cotensioactif. Dans une autre étude, il compare l'efficacité des différents types de microémulsion comme milieu réactionnel pour l'estérification de l'acide hexanoïque avec le 1-pentanol catalysé par une lipase. Il en ressort que la microémulsion Winsor III permet de doubler le rendement en 1-hexanoate de pentyle par rapport à une microémulsion monophasique Winsor IV.[191] Plus récemment et dans un autre domaine, les systèmes triphasiques ont été étudiés pour la synthèse de nanoparticules.[194] L'utilisation de ces milieux autorise la synthèse de matériaux inorganiques à l'échelle nanométrique selon des morphologies hiérarchisées et différentes comme des nanosphères ou des nanocylindres.

Par ailleurs, les systèmes Winsor III offrent l'avantage de ségréguer la majorité du tensioactif dans la phase médiane microémulsion. Lorsque le catalyseur a une forte affinité pour le tensioactif, le catalyseur est donc lui aussi localisé dans la phase microémulsion. Perosa *et al.* parlent de phase « Catalyst-philic » et montrent le caractère réutilisable d'un tel système, eau/isooctane/chlorure de trioctylammonium/décanol et d'un catalyseur au palladium pour la réaction d'hydrodéhalogénation du 4-chloro-porpiophenone.[193] En fin de réaction, la phase organique « usée » est séparée, contenant les produits de réaction et remplacée par du solvant (+ substrat) « frais ». Des cycles répétitifs démontrent les caractères catalytiques de tels systèmes.

Au vu des résultats de la littérature, on constate donc que les systèmes triphasiques combinent plusieurs avantages comparés aux autres types de Winsor :

- une réactivité importante, comme pour les systèmes de Winsor IV ;
- une récupération des produits de la réaction dans la phase solvant en excès ;
- une concentration du catalyseur dans la phase microémulsion pour certains systèmes, permettant notamment un recyclage aisé.

De plus, la présence d'une phase aqueuse en excès agit comme un réservoir pour les sous-produits et déchets inorganiques. Cet effet peut notamment être mis à profit pour déplacer l'équilibre d'une réaction organique par extraction d'un des produits formés, comme dans le cas de la déshydratation continue de la phase organique pour la réaction d'estérification de Manabe.[195]

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

1.2- Catasurfs équilibrés et microémulsions triphasiques oxydantes : historique du développement et concept

Le développement des catasurfs et des microémulsions oxydantes au sein du laboratoire s'inscrit initialement dans un axe de recherche visant à développer un milieu réactionnel pour l'oxydation de substrats organiques par $^1O_2$ issu de la dismutation catalytique de H_2O_2.

Depuis la découverte en 1985[196] de la source chimique de $^1O_2$, H_2O_2/MoO_4^{2-}, différents milieux réactionnels ont été développés pour la peroxydation de divers substrats organiques. De par le caractère hydrophile des réactifs mis en jeu (H_2O_2 et Na_2MoO_4), le milieu réactionnel naturel est l'eau. Ce milieu convient parfaitement aux substrats organiques hydrophiles et a été par exemple appliqué à l'oxydation préparative du tiglate de potassium[196] qui réagit avec l'oxygène singulet selon une ène réaction pour former un hydroperoxyde allylique pouvant être utilisé comme initiateur de réactions radicalaires. Cependant, l'eau n'est pas un bon solvant pour la majorité des composés organiques et limite donc son utilisation aux molécules hydrophiles. Ce milieu nous renvoie donc au problème général de la compatibilité et de la solubilisation des réactifs souvent rencontrés en chimie organique. Toutefois, la meilleure connaissance du mécanisme de formation de $^1O_2$ lors de la réaction de H_2O_2 avec MoO_4^{2-} a permis d'étendre les milieux réactionnels aux **solvants polaires** tels que le méthanol, l'éthanol ou les dérivés du formamide. Ainsi l'oxydation du β-citronellol selon ce procédé issu du laboratoire a été transposée, depuis 2005, à l'échelle industrielle par la société DSM en Autriche, qui produit ainsi l'oxyde de rose à partir de l'hydroperoxyde tertiaire du β-citronellol.[197] Les solvants polaires protiques comme le méthanol ne permettent cependant pas la solubilisation des substrats très hydrophobes. L'utilisation d'un solvant organique peu polaire seul n'est pas envisageable dans la mesure où celui-ci ne peut solubiliser ni le molybdate de sodium ni H_2O_2. Ce type de systèmes conduit, sous agitation vigoureuse, à des émulsions relativement grossières dont la taille des gouttelettes de phase dispersée dans la phase continue est très supérieure à 100 microns. Or, $^1O_2$ a un libre parcours moyen dans l'eau d'environ 200 nm et serait donc désactivé en oxygène fondamental par les molécules d'eau avant même d'avoir atteint le substrat à oxyder par diffusion dans la phase organique. Les **milieux biphasiques** eau/solvant organique sont dont inappropriés dans le cas de réactions d'oxydation impliquant $^1O_2$.

En 1997, Aubry montra que les microémulsions constituent des milieux réactionnels particulièrement bien adaptés à l'oxydation de substrats hydrophobes à l'aide de la source chimique d'oxygène singulet H_2O_2/MoO_4^{2-}.[7] Grâce à une cosolubilisation des substrats organiques et des réactifs hydrophiles dans les microdomaines aqueux et organiques de la microémulsion, dont la taille (10-100 nm) est inférieure au libre parcours moyen de $^1O_2$, la rencontre entre le substrat et $^1O_2$ est facilitée (figure 74) favorisant donc la réaction.

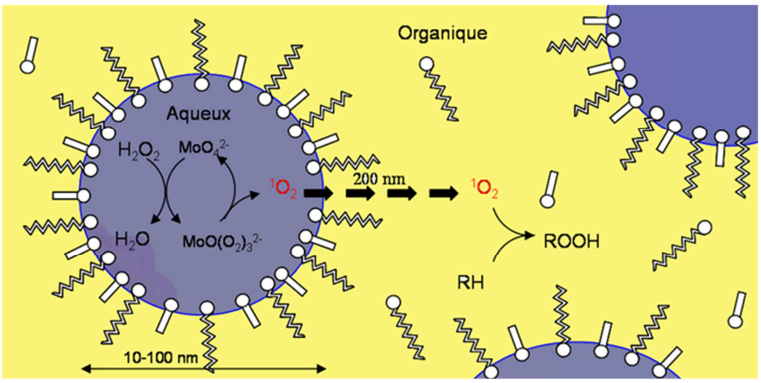


Figure 74. *Représentation schématique de l'oxydation de substrats organiques (RH) par la source de $^1O_2$ chimique H_2O_2/MoO_4^{2-} dans une microémulsion E/H.*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Cependant, malgré leur efficacité avérée, les microémulsions monophasiques, encore appelées **Winsor IV**, présentent un certain nombre d'inconvénients. Tout d'abord, ce sont des milieux relativement complexes, généralement constitués d'au moins sept constituants en fin de réaction (eau, huile, tensioactif, cotensioactif, catalyseur, produits d'oxydation et éventuellement produits de départ qui n'auraient pas réagis), ce qui rend délicate l'étape de récupération du catalyseur et des produits d'oxydation. De plus, leur obtention nécessite des quantités relativement élevées de tensioactifs, de l'ordre de 15 à 20%. Ces facteurs entraînent donc un surcoût de production, qui limite l'utilisation des microémulsions de type Winsor IV à l'échelle industrielle. Enfin, l'ajout de H_2O_2 entraînant la formation d'eau, le système monophasique tend à se déstabiliser pour les substrats peu réactifs qui demandent de plus grandes quantités de H_2O_2. Il en résulte la formation d'une émulsion où les microdomaines sont progressivement transformés en macrodomaines et une perte d'oxygène singulet dans la phase aqueuse.

Une solution envisagée pour remédier à ces problèmes a été de recourir à des systèmes de **microémulsions multiphasiques**. Pour les systèmes Winsor II et Winsor III, la présence d'une phase aqueuse en excès est rédhibitoire. En effet, les réactifs hydrophiles, H_2O_2 et Na_2MoO_4, se répartissent entre la phase microémulsion, où se déroule la réaction, et la phase aqueuse en excès. Si l''oxygène singulet produit dans la phase microémulsion peut réagir avec le substrat organique, l'oxygène singulet produit dans la phase aqueuse en excès est perdu par désactivation physique au contact des molécules d'eau. Ces systèmes sont donc beaucoup moins efficaces que les systèmes Winsor IV. Seules les microémulsions de type Winsor I se sont révélées aussi efficaces que les microémulsions monophasiques.[9, 151] Elles ont en plus permis de résoudre les problèmes liés aux quantités élevées de tensioactif et de cotensioactif nécessaires à l'obtention d'une phase microémulsion et à la récupération des produits, extraits en continu dans la phase organique en excès. Néanmoins, elles restent limitées à la peroxydation de substrats suffisamment réactifs vis-à-vis de l'oxygène singulet puisque les quantités d'eau formée pour les substrats peu réactifs conduisent à la formation d'émulsions stables. Il a été montré que cet inconvénient peut être contourné en ayant recours à plusieurs étapes de pervaporation afin d'éliminer l'eau formée.[198] Cette technique, bien que très performante, est toutefois fastidieuse et lourde à mettre en œuvre.

Le tableau 42 synthétise les avantages/inconvénients et illustre les différents milieux réactionnels mis au point pour la peroxydation de composés organiques par le système H_2O_2/MoO_4^{2-}.

Toutes ces observations et conclusions nous ont amenés au concept de catasurf et à l'utilisation de systèmes de microémulsion triphasiques optimaux. Lier électrostatiquement le catalyseur et le tensioactif permet de fixer le catalyseur dans la phase microémulsion. L'oxygène singulet est ainsi formé exclusivement au sein de la microémulsion, il n'y a donc plus de perte de $^1O_2$ par désactivation dans la phase aqueuse comme dans le cas des systèmes triphasiques de première génération à base de Na_2MoO_4. Les systèmes triphasiques Winsor III optimaux à base de catasurf permettent donc de conserver les avantages des systèmes moléculaires organisés tout en palliant aux problèmes de complexité du milieu et de sensibilité à la dilution. Les avantages de tels systèmes sont donc :

- une cosolubilisation de substrats organiques et de réactifs hydrophiles dans des microdomaines (10-100 nm) aqueux et organiques
- une interface considérable entre l'eau et le solvant organique, de l'ordre de 10^5 $m^2.L^{-1}$, conséquence des tensions interfaciales ultra-basses
- une séparation instantanée des phases grâce aux tensions interfaciales ultra-basses
- une localisation du catalyseur dans la microémulsion
- des phases en excès servant de réservoirs en réactifs (H_2O_2 et substrats)
- une récupération aisée des produits de réaction dans la phase organique en excès
- un milieu adapté aux substrats peu réactifs
- une solubilisation de composés très hydrophobes

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Tableau 42. *Avantages et inconvénients des milieux réactionnels développés pour la peroxydation de composés organiques par la source chimique de $^1O_2$, H_2O_2/MoO_4^{2-}.*

	Milieux	Avantages	Inconvénients	Réf
homogènes	**H_2O**	Rendement quantitatif en $^1O_2$ Décomposition rapide des peroxomolybdates Solvant non toxique	Milieu limité aux substrats hydrosolubles Risques de réactions secondaires avec les intermédiaires peroxydés	199
	Solvants polaires protiques (MeOH, EtOH, éthylène glycol)	Bon rendement en $^1O_2$ (80% dans MeOH) Récupération aisée du catalyseur par précipitation Récupération aisée des produits par évaporation du solvant Oxydation de substrats hydrophobes polaires de faible poids moléculaire	Interaction directe du substrat avec les intermédiaires peroxydés Réaction lente si excès de H_2O_2 Inadapté aux substrats très hydrophobes	8
	Winsor IV (SDS/BuOH/ CH_2Cl_2/H_2O)	Avantages du milieu aqueux conservés Oxydation de substrats hydrophobes Chimio-, régio- et stéréosélectivités grâce à la compartimentation	Sensibilité à la dilution Inadapté aux substrats très peu réactifs Récupération des produits et du catalyseur fastidieuse	7, 200
biphasique	**Winsor I (LS/PrOH/ AcOEt/H_2O)** [a]	Avantages du Winsor IV conservés Récupération du produit facilitée (extraction continue dans la phase organique en excès)	Sensibilité à la dilution Inadapté aux substrats très peu réactifs	9, 151
triphasique	**Winsor III ($[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$/benzène/H_2O)**	Avantages du Winsor IV conservés Récupération aisée du produit dans la phase organique en excès et du catalyseur dans la microémulsion	Solvant	10-11

[a] *LS = laurate de sodium.*

Dans sa thèse sur les microémulsions oxydantes triphasiques à base de molybdates d'ammonium quaternaires amphiphiles, Borde a étudié notamment, l'oxydation de composés organiques riches en électrons par $^1O_2$ issu de la décomposition catalytique de H_2O_2 par **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$**.[10-11] Nous nous proposons ici d'élargir l'application du concept des microémulsions triphasiques oxydantes à d'autres types de réaction : l'oxydation des sulfures et l'époxydation des alcènes en particulier.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

2. Oxydation de sulfures

2.1 - Etat de l'art

L'oxydation de composés organo-soufrés de types sulfures par H_2O_2 a fait l'objet de nombreuses études, pour des applications variées, comme le traitement des eaux usées,[201] la décontamination d'agents chimiques,[202-207] la préparation d'intermédiaires en synthèse organique[208] ou encore la désulfurisation du pétrole.[209-210] De manière générale, la plupart des systèmes d'oxydation rencontrés appartiennent aux domaines biologique ou biochimique et, parmi les études concernant l'oxydation des sulfures par voies chimique et photochimique, on trouve plusieurs types d'oxydants (O_2, hydroperoxydes, H_2O_2, dioxiranes, etc.).

Au vu de la richesse et de la diversité de la littérature concernant l'oxydation des sulfures,[211-212] nous nous focalisons ici sur les systèmes d'oxydation impliquant H_2O_2, avec un intérêt particulier pour les substrats sélectionnés pour nos travaux (figure 75) : thioanisole (PhSMe), sulfure de diphényle (DPS), sulfure de dibenzyle (DBS) et dibenzothiophène (DBT). Le tableau 43 illustre la diversité des différents systèmes oxydants rencontrés.

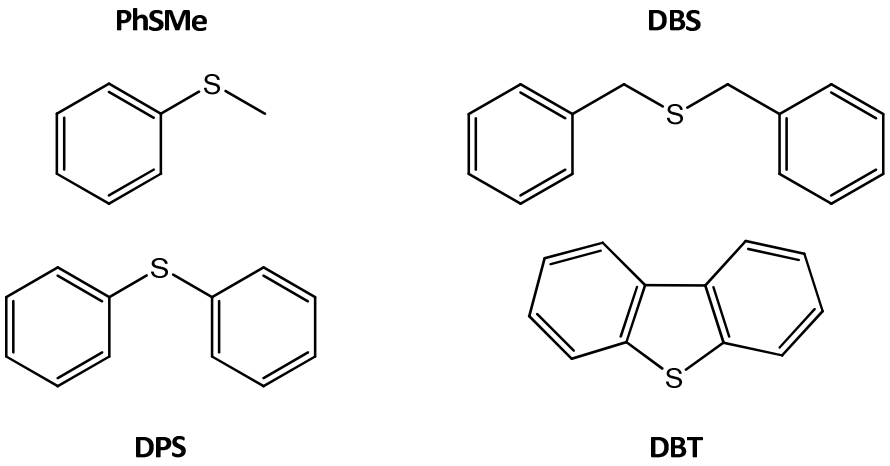


Figure 75. *Structures chimiques des sulfures étudiés.*

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Tableau 43.*Exemples de systèmes pour l'oxydation de sulfures par H_2O_2 décrits dans la littérature (SO = sulfoxyde, SO_2 = sulfone).*

Sulfure(s) oxydé(s)	Système catalytique	Milieu réactionnel	Autres remarques	Produits formés	ref
thiamonocycloalcanes thiadicyclalcanes	Complexes **bis-sulfoxyde peroxomolybdate -1-**	**PTC** : gasoil/H_2O_2	T = 60 °C [H_2O_2]/[subst] = 1,2	SO	213
14 sulfures (alkyl-, benzyl-, aryl-) dont PhSMe, DBS, DPS et DBT	Complexe de **Titane** **-2-**	Milieux **homogènes** : MeOH ou liquides ioniques	T = ambiante [H_2O_2]/[subst] = 3	SO SO_2	214
5 sulfures (alkyl-, benzyl-, aryl-) dont PhSMe, DBS et DPS	Nanoparticules de WO_3 supportées (MCM-48)	Milieu **hétérogène** dans MeOH	T = 25 °C ou 60 °C [H_2O_2]/[subst] = 1,1 ou 3	SO SO_2	215
11 sulfures (alkyl-, benzyl-, aryl-) dont PhSMe, DPS et DBS	C_{12}-OSO_3H formé in-situ par SDS/HCl	Milieu **homogène** **sans solvant** organique	T = ambiante [H_2O_2]/[subst] = 4	SO	208
7 sulfures (benzyl-, aryl-) dont PhSMe, DBS et DPS	Décatungstate d'alkylammonium immobilisé sur silice $W_{10}O_{32}^{4-}$	Milieu **hétérogène** dans MeOH	T = ambiante [H_2O_2]/[subst] = 1,15	SO	216
4 sulfures (benzyl-, aryl-) dont DPS	Complexe de **Manganèse -3-**	Milieu **homogène** dans MeCN	T = 25 °C ou 40 °C [H_2O_2]/[subst] = 4 à 7	SO SO_2	217
4 arylméthyl-sulfures dont PhSMe	Complexe de **Fer** (II) **-4-**	Milieu **homogène** dans MeCN	T = ambiante [H_2O_2]/[subst] = 1,2	SO SO_2	218
17 sulfures (alkyl-, benzyl-, aryl-) dont PhSMe et DPS	**Sans catalyseur**	Milieu biphasique **sans solvant**	T = 70 °C [H_2O_2]/[subst] = 1	SO	219
11 sulfures (alkyl-, benzyl-, aryl-) dont PhSMe, DPS et DBT	Na_2WO_4 $[(C_8)_3NC_1]HSO_4$ **Ph-**PO_3H_2	**PTC sans solvant**	T = 25 °C ou 50 °C [H_2O_2]/[subst] = 2,5 pH = 1,8	SO_2	220
Gaz moutarde 	K_2MoO_4	**Microémulsion** E/H	T = -30 °C [H_2O_2]/[subst] > 20	SO	221

© 2011 Tous droits réservés.

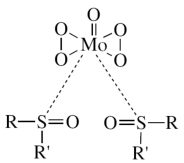
http://doc.univ-lille1.fr

Suite du tableau 43.

Sulfure(s) oxydé(s)	Système catalytique	Milieu réactionnel	Autres remarques	Produits formés	ref
DBS, DPS et	**Na_2MoO_4** **($^1O_2$)**	**Microémulsions** E/H	T = 25 °C H_2O_2]/[subst] = 6 à 11	SO SO_2	7
PhSMe	**Na_2MoO_4**	**Micelles directes** ($C_{16}PyCl$)	T = 25 °C $[H_2O_2]/[subst] > 20$ pH = 9-10	SO	202
		Micelles inverses cationiques ($C_{16}PyCl/CHCl_3$) et anioniques (AOT/hexane)			203
		Micelles directes mixtes ($C_{16}NMe_3OMs$/Aliquat-336)			222
PhSMe	**Na_2MoO_4**	Milieu **homogène** : mélange H_2O/*t*BuOH	$[H_2O_2]/[subst] > 20$	SO	223

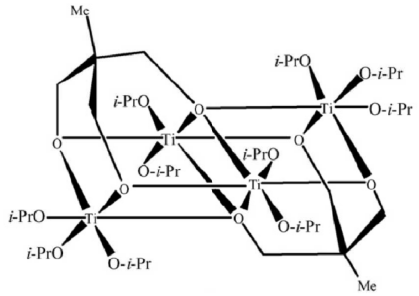
Formules détaillées des catalyseurs :

1 =



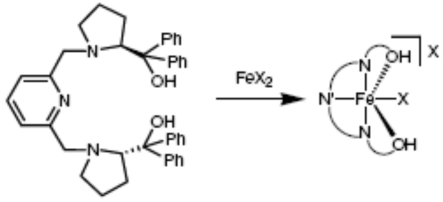
avec R et R' = groupement alkyles (C_1-C_8) linéaires ou iso

2 =



3 = **$[MnL](ClO_4)_2$**
avec L = N,N',N''-tris(2-hydroxypropyl)-1,4,7-triazacyclononane

4 = *(avec X = Cl ou OTf)*



© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Parmi tous ces systèmes, ceux se rapprochant le plus de nos systèmes à bases de catasurfs sont les systèmes H_2O_2/MoO_4^{2-} en milieu légèrement basique[7, 202-203, 221-223] et le système H_2O_2/WO_4^{2-} en milieu acide.[220]

Aubry et Bouttemy ont étudiés à l'oxydation préparative d'une série de composés organiques, dont des sulfures, en microémulsions E/H par action de $^1O_2$ produit chimiquement par le système H_2O_2/MoO_4^{2-} à 25 °C.[7] S'ils obtiennent de bons rendements pour le DBS (96%) et le 2-méthyl-5-*tert*- butylthiophénol (88%), le procédé est moins efficace pour l'oxydation du DPS avec seulement 40% de conversion. De plus, la sélectivité et les produits formés par cette réaction semblent dépendre du substrat oxydé.

D'autre part, le système H_2O_2/MoO_4^{2-} a été particulièrement étudié par Bunton et ses collaborateurs qui se sont notamment intéressés à la décontamination du gaz moutarde (HD) par des méthodes non corrosives et éco-compatibles.[202-203, 221-223] En 2001, ils ont publié une étude démontrant l'efficacité du système H_2O_2/MoO_4^{2-} pour la sulfoxydation rapide et sélective du HD en microémulsions E/H.[221] De tels résultats ont été obtenus pour des rapports molaires H_2O_2/MoO_4^{2-} très favorables à la formation du tétraperoxomolybdate ($[H_2O_2]/[MoO_4^{2-}] \approx 450$), démontrant l'efficacité de $Mo(O_2)_4^{2-}$ pour l'oxydation des sulfures. En 2002, ils ont mis en évidence un mécanisme de transfert direct d'oxygène entre l'ion $Mo(O_2)_4^{2-}$ et le sulfure à partir d'études cinétiques de l'oxydation de PhSMe par H_2O_2/MoO_4^{2-}.[223] Ils ont ainsi démontré que la réactivité de $Mo(O_2)_4^{2-}$ vis-à-vis de PhSMe est bien plus grande que celle de $MoO(O_2)_3^{2-}$ qui ne permet l'oxydation des sulfures que selon un mécanisme indirect faisant intervenir $^1O_2$. Ils précisent cependant que les deux mécanismes ne sont pas dissociables et que leur contribution respective à l'oxydation du substrat dépend des conditions opératoires et du milieu réactionnel.[203] Ainsi, l'oxydation de PhSMe en micelles inverses cationiques se fait initialement par réaction avec l'ion $Mo(O_2)_4^{2-}$, le mécanisme par $^1O_2$ intervenant peu. Mais après quelques minutes de réaction, l'épuisement des ions $Mo(O_2)_4^{2-}$ par la réaction avec le substrat laisse une place plus importante au mécanisme par $^1O_2$. D'autre part, dans le cas de micelles inverses anioniques, les répulsions électrostatiques dues aux tensioactifs anioniques éloignent les ions $Mo(O_2)_4^{2-}$ de l'interface eau/solvant et la réaction entre le substrat et $Mo(O_2)_4^{2-}$ devient plus difficile. Dans ce cas, l'oxydation de PhSMe est donc due majoritairement à la réaction avec $^1O_2$ capable de traverser l'interface eau/huile.

Concernant les oxydations en milieu acide, Sato *et al.* ont développé un système catalytique à base d'ions tungstate pour l'oxydation de sulfure par H_2O_2 en PTC.[220] La combinaison de Na_2WO_4, acide phénylphosphonique (**Ph-PO_3H_2**) et $[(C_8)_3NC_1]HSO_4$ permet l'oxydation de sulfures aromatiques et aliphatiques en sulfones dans des conditions relativement douces : sans solvant organique, avec 2,5 équivalents de H_2O_2 vis-à-vis du substrat, un rapport substrat/Na_2WO_4 de 1000 à 5000, à 25 °C ou 50 °C. Le procédé a été appliqué avec succès à l'échelle préparative en oxydant 100g de DPS avec un rendement de 96 % obtenu en 1h de réaction à 50 °C. Le mécanisme d'oxydation fait intervenir un complexe de peroxotungstate (figure 76) qui est transporté en phase organique via l'ammonium quaternaire hydrophobe. La présence du ligand phénylphosphate entraîne une augmentation de l'électrophilie de l'intermédiaire peroxotungstate qui devient ainsi bien plus électrophile que H_2O_2.

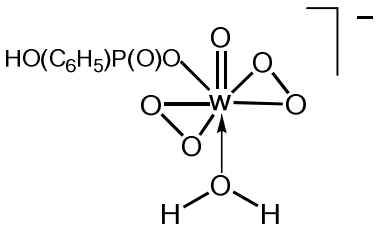


Figure 76. *Complexe de bis(peroxo)tungsten formé lors de l'oxydation de sulfure par $H_2O_2/Na_2WO_4/[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4/Ph\text{-}PO_3H_2$.*

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Enfin, si la gamme de catalyseurs de l'oxydation des sulfures par H_2O_2 est particulièrement étendue, une étude récente a mis en évidence la possibilité de procéder à la sulfoxydation des sulfures par H_2O_2 sans ajout de catalyseur.[219] Les auteurs précisent qu'ils ont découvert « par hasard » que la réaction est auto-catalysée, c'est-à-dire que les molécules de sulfoxyde formées catalysent la réaction de sulfoxydation par H_2O_2. Le phénomène d'auto-catalyse est notamment mis en évidence par le suivi de la conversion de PhSMe en fonction du temps pour des mélanges H_2O_2/PhSMe (1/1) avec et sans ajout de sulfoxydes (PhSOMe ou DMSO). Ils obtiennent ainsi l'oxydation sélective de dix-sept sulfures comportant divers groupements fonctionnels avec de très bons rendements (> 90% pour la plupart des expériences), sans solvant, sans excès de H_2O_2 (1 équivalent par rapport au substrat), à 70 °C et en 1h. Deux substrats sont cependant moins réactifs, le DPS et le benzylphénylsulfure, pour lesquels l'ajout d'une plus grande quantité de H_2O_2 et un plus long temps de réaction ont été nécessaires. A température ambiante, l'oxydation de PhSMe sans catalyseur a également lieu mais avec une conversion plus faible (64%) et un temps de réaction bien plus long (6h).

2.2 - Oxydations en milieu basique par H_2O_2/MoO_4^{2-}

2.2.1- Mécanismes mis en jeu en milieu basique

Parmi les peroxomolybdates formés en milieu alcalin, d'après la littérature, $Mo(O_2)_4^{2-}$ et $MoO(O_2)_3^{2-}$ peuvent être responsables de l'oxydation des sulfures selon deux mécanismes distincts.

Dans leurs études,[202-203, 221-223] Bunton et ses collaborateurs ont mis en évidence un mécanisme d'oxydation par interaction directe entre $Mo(O_2)_4^{2-}$ et le substrat (figure 77). L'ion $Mo(O_2)_4^{2-}$ en cédant un atome d'oxygène au substrat forme l'ion $MoO(O_2)_3^{2-}$ qui peut, soit être réoxydé en $Mo(O_2)_4^{2-}$ par H_2O_2 présente dans le milieu et réagir avec une nouvelle molécule de substrat, soit se décomposer en l'absence d'une concentration suffisante en H_2O_2.

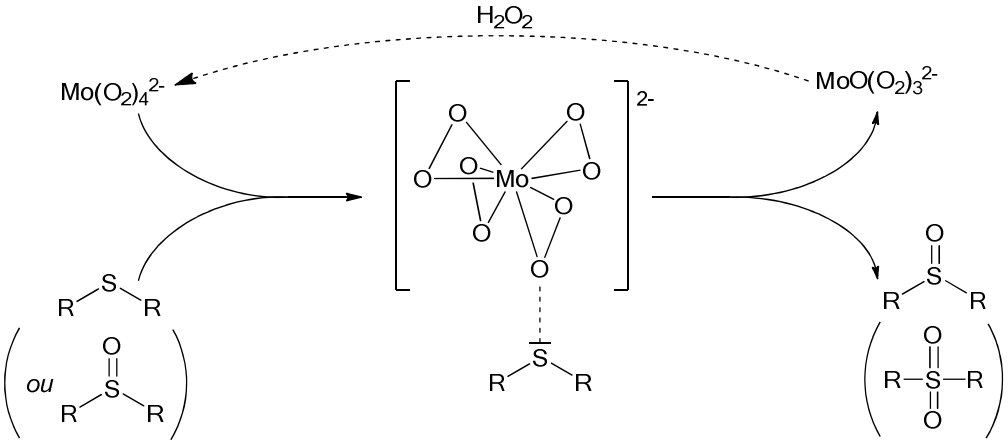


Figure 77. *Mécanisme d'interaction directe entre $Mo(O_2)_4^{2-}$ et le composé organo-soufré.*

Par ce mécanisme, l'oxydation d'un sulfure conduit à la formation du sulfoxyde correspondant, et celle d'un sulfoxyde à la formation d'une sulfone. Cependant, dans le cas de l'oxydation d'un sulfure, le sulfoxyde formé par la réaction avec $Mo(O_2)_4^{2-}$ peut à nouveau réagir par le même mécanisme, entraînant la formation de sulfone. En pratique, l'oxydation de sulfures par ce mécanisme peut donc conduire selon les conditions employées à l'obtention de sulfoxydes ou de sulfones ou d'un mélange sulfoxyde/sulfone.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Le second mécanisme pouvant être observé avec le système H_2O_2/MoO_4^{2-} est celui de la réaction entre le substrat et $^1O_2$ formé par la décomposition de $MoO(O_2)_3^{2-}$.[7, 22] L'interaction entre les sulfures et l'oxygène singulet a généralement été étudiée par voie photochimique et la détermination du mécanisme impliqué a fait l'objet de nombreuses études.[224] Le mécanisme généralement accepté (figure 78) implique que l'action de $^1O_2$ sur le sulfure conduit à la formation d'un intermédiaire clé, le persulfoxyde (**2**), suggéré pour la première fois en 1983 par Foote. Ce persulfoxyde peut ensuite :

- se décomposer avec une désactivation physique de $^1O_2$ en $^3O_2$ pour donner à nouveau le sulfure initial (voie b),
- subir un réarrangement et conduire à la formation d'une sulfone (voie e),
- réagir avec une autre molécule de sulfure et conduire à l'obtention de deux molécules de sulfoxyde (voies d et g).

Dans le cas de milieux aprotiques, les deux dernières voies impliquent la formation d'un second intermédiaire, l'ylide hydropersulfonium (**3**), formé par réarrangement (voie c). Dans le cas de réactions en solvants protiques, le persulfoxyde peut aussi être stabilisé par la formation de liaisons hydrogènes (voie f), diminuant significativement la perte d'efficacité par désactivation physique du persulfoxide.[225]

Dans ce cas, comme pour le mécanisme avec $Mo(O_2)_4^{2-}$, la réaction peut donc conduire à l'obtention de sulfoxydes ou de sulfones ou d'un mélange sulfoxyde/sulfone. En revanche, dans le cas de l'oxydation de sulfure par $^1O_2$, la suroxydation du sulfoxyde formé ne peut avoir lieu puisque les sulfoxydes de manière générale sont très peu réactifs vis-à-vis de $^1O_2$.

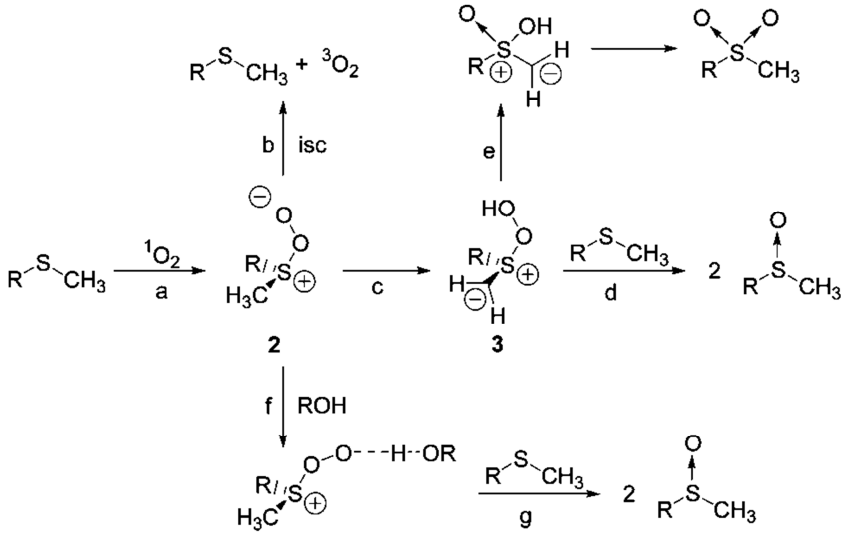


Figure 78. *Mécanisme général d'oxydation des sulfures par $^1O_2$ (extrait de ref 225).*

2.2.2- Formation de $^1O_2$ et $Mo(O_2)_4^{2-}$ en systèmes triphasiques

Le concept de catasurf a été initialement développé pour répondre aux problèmes rencontrés lors de l'oxydation de substrats organiques par $^1O_2$ engendré par la source chimique H_2O_2/MoO_4^{2-}. Borde, dans sa thèse, fit une étude comparative de la formation de $^1O_2$ par les systèmes $H_2O_2/[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ et H_2O_2/Na_2MoO_4 en milieu homogène (méthanol) qui mit en évidence l'efficacité du catasurf à engendrer $^1O_2$, efficacité équivalente à celle du système de référence. D'autre part, l'application des tensioactifs catalytiques pour les oxydations par $^1O_2$ en systèmes triphasiques a été validée en 2008 par Nardello *et al.*

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

avec les oxydations du rubrène, de l'α-terpinène et du 1,4,5-triméthylnaphthalène par le système $H_2O_2/[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$.[10]

Dans cette partie, nous proposons une étude approfondie de la formation de $^1O_2$ en systèmes triphasiques pour les différents tensioactifs catalytiques à base de molybdate.

La présence de $^1O_2$ peut être mise en évidence par détection de la luminescence infra-rouge (IRL) puisque la désactivation radiative de $^1O_2$ (Eq. 43) s'accompagne d'une phosphorescence infra-rouge à 1270 nm. Cette méthode spectroscopique constitue une preuve très convaincante de l'implication de $^1O_2$ puisque l'émission IR se situe dans une zone spectrale quasiment vierge de toute émission parasite.[226]

$$^1O_2\,(^1\Delta_g) \longrightarrow {}^3O_2\,(^3\Sigma_g) + h\nu\,(1270\,nm) \qquad \textbf{Eq. 44}$$

Le système de détection du proche infra-rouge utilisé ici est constitué d'un chopper, pour la filtration des interférences à 1270 nm, d'une diode au germanium refroidie par de l'azote liquide, d'une détection synchrone et d'un enregistreur.[227] L'intensité détectée est proportionnelle à la vitesse de formation de $^1O_2$ dans l'échantillon (v_{1O2}), à la durée de vie de $^1O_2$ dans le milieu considéré (τ_Δ),à la constante de phosphorescence de $^1O_2$ dans le solvant (k_p) et à une constante propre au spectromètre IRL utilisé (*c*) (Eq. 44).[11]

$$I = c \times k_p \times \tau_\Delta \times v_{1O2} \qquad \textbf{Eq. 45}$$

Les profils de formation d'oxygène singulet en fonction du temps pour les systèmes de microémulsion à base de molybdate d'ammonium quaternaires en milieu faiblement alcalin (pH ≈ 9) ont donc été déterminés pour différents systèmes et plus particulièrement pour des systèmes triphasiques, en étudiant l'effet de la concentration en H_2O_2 et l'effet de solvant.

- **Effet de la concentration en H_2O_2**

Nardello *et al.* ont montré que la formation de $^1O_2$ observée avec le système H_2O_2/MoO_4^{2-} est principalement due à la décomposition de $MoO(O_2)_3^{2-}$.[22] Or, pour un pH donné, c'est la concentration en H_2O_2 qui détermine les espèces peroxydées présentes. Nous avons donc étudié l'influence de la concentration en H_2O_2 sur la formation de $^1O_2$ en systèmes de microémulsion triphasiques.

La luminescence IR à 1270 nm a été mesurée en fonction du temps pour des systèmes $H_2O_{2(aq)}$/toluène/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ contenant de 0,2 M à 2 M de H_2O_2 (figure 79).

Dans tous les cas, on note un pic de forte intensité dès l'ajout de H_2O_2, phénomène dû à une surconcentration en H_2O_2 au moment de l'addition et à la mise en place de l'équilibre entre les différents peroxomolybdates. Après ce premier pic de forte intensité, plusieurs cas sont observés. Pour les plus fortes concentrations en H_2O_2, 1 M et 2 M, on remarque que le profil de formation de $^1O_2$ présente une diminution importante du signal, suivie d'un second pic d'intensité. La forte baisse du signal est due à la présence majoritaire de $Mo(O_2)_4^{2-}$ dans le système au détriment de $MoO(O_2)_3^{2-}$.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

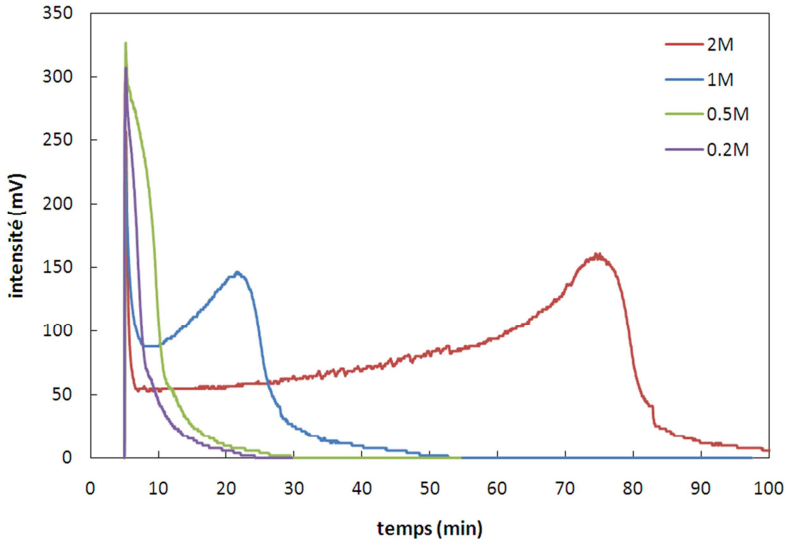


Figure 79. *Luminescence IR à 1270 nm pour les systèmes $H_2O_{2(aq)}$/toluène/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ sous agitation avec 0,2 M, 0,5 M, 1 M et 2 M de H_2O_2. Conditions : $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4]$ = 0,05 M, rapport volumique eau/solvant = 1, T = 25 °C, volume de H_2O_2 ajouté à t = 5 min.*

La formation des ions $Mo(O_2)_4^{2-}$ dans le milieu a été suivie en fonction du temps par spectroscopie UV-visible à 451 nm pour le système contenant 1 M d'eau oxygénée (figure 80 - voir protocole décrit en partie expérimentale). On remarque que la quantité maximale de $Mo(O_2)_4^{2-}$ est atteinte en même temps que le minimum de $^1O_2$ observé avant le second pic d'intensité, confirmant les observations faites précédemment. Ensuite, à mesure que l'eau oxygénée se décompose, l'équilibre $Mo(O_2)_4^{2-}/MoO(O_2)_3^{2-}$ est déplacé jusqu'à la prédominance de $MoO(O_2)_3^{2-}$ entraînant une augmentation du signal jusqu'au second pic d'intensité qui correspond au maximum de concentration en ions $MoO(O_2)_3^{2-}$. La formation de $^1O_2$ diminue ensuite à mesure que la décomposition de l'eau oxygénée se poursuit et que la concentration en $MoO(O_2)_3^{2-}$ diminue. Il est important de noter que, pendant toute la durée de l'expérience, les deux espèces actives pour l'oxydation de composés organo-soufrés sont présentes simultanément dans le milieu.

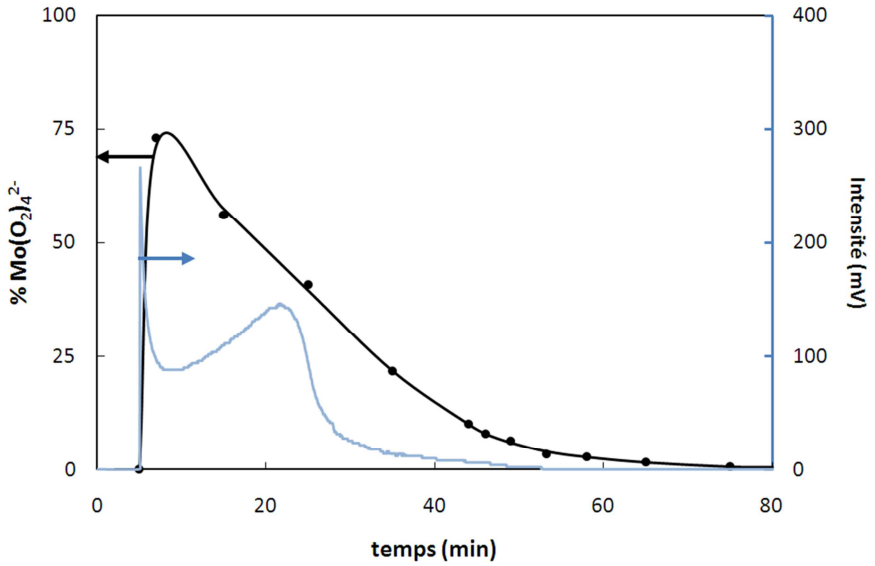


Figure 80. *Suivi de la formation de $^1O_2$ par IRL à 1270 nm et de la quantité de $Mo(O_2)_4^{2-}$ (%$Mo(O_2)_4^{2-}$ = $[Mo(O_2)_4^{2-}]/[Mo]_{total}$) par UV à 451 nm pour le système $H_2O_{2(aq)}$ 1 M/toluène/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$. Conditions : $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4]$ = 0,05 M, rapport volumique eau/solvant = 1, T = 25 °C, volume d'H_2O_2 ajouté à t = 5 min.*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Pour les plus faibles concentrations, 0,2 M et 0,5 M, le profil de formation de $^1O_2$ est nettement différent, avec un signal important qui diminue progressivement après le premier pic d'intensité créé par l'ajout de H_2O_2. Le maximum de concentration en $MoO(O_2)_3^{2-}$ est donc atteint dès le départ pour les deux systèmes et la concentration en $Mo(O_2)_4^{2-}$ est minime ou nulle tout le temps de l'expérience. Il est important de noter que pour 0,5 M d'H_2O_2, soit 10 équivalents d'H_2O_2 par rapport à la quantité de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ introduite, c'est le triperoxomolybdate qui est favorisé et non le tétraperoxomolybdate. Ceci est dû aux concentrations effectives locales dans chacune des phases du système. En effet, la concentration réelle en tensioactif dans la phase microémulsion est bien plus élevée que la concentration en tensioactif rapportée au volume total d'échantillon, i.e. 0,05 M, ce qui modifie le rapport molaire H_2O_2/MoO_4^{2-} réel et les concentrations en espèces peroxydées formées. D'après les courbes de luminescences obtenues, la concentration en H_2O_2 favorisant la formation de $MoO(O_2)_3^{2-}$, donc une vitesse de formation de $^1O_2$ élevée, est comprise entre 0,5 M et 1 M pour le système $H_2O_{2(aq)}$/toluène/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$.

- **Effet de solvant**

Dans cette partie, les profils de formation de $^1O_2$ ont été déterminés pour des systèmes de microémulsions triphasiques en fonction du solvant organique utilisé. Les systèmes étudiés sont $H_2O_{2(aq)}$ 1 M/AcO*t*Bu/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ et $H_2O_{2(aq)}$ 1M/toluène/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ (figure 81).

Bien que l'intensité du signal observé soit dépendante à la fois de la vitesse de formation de $^1O_2$ et du solvant, l'étude comparative des courbes de luminescence obtenues pour les différents systèmes nous permet de tirer des informations importantes quant aux phénomènes induits par le changement de solvant. On remarque dans les deux cas un retard dans l'apparition du pic de formation de $^1O_2$ pour les systèmes avec AcO*t*Bu. Ce phénomène est dû à la fois à la différence de stabilité des peroxomolybdates vis-à-vis des deux solvants et surtout à la différence de composition des phases pour les deux systèmes. En effet, dans le cas des systèmes avec AcO*t*Bu, une petite partie du tensioactif peroxydé est située en phase organique, comme constaté sur la photo présentée en figure 82, alors que pour les systèmes avec le toluène le tensioactif peroxydé est exclusivement situé dans la phase microémulsion. Or, la stabilité des peroxomolybdates est plus grande en phase organique qu'en phase microémulsion, où la présence d'eau accélère la décomposition des peroxomolybdates. La décomposition des peroxomolybdates, et plus particulièrement celle de $Mo(O_2)_4^{2-}$, est donc ralentie avec AcO*t*Bu, entraînant un retardement du pic de formation de $^1O_2$ en comparaison avec les systèmes à base de toluène.

Figure 81. *Photos des systèmes de microémulsions triphasiques $H_2O_{2(aq)}$ 1M/solvant/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ après séparation des phases. A gauche : AcOtBu ; à droite : toluène.*
Conditions : $[[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4]$ = 0,05 M, rapport volumique eau/solvant = 1, T = 25 °C.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

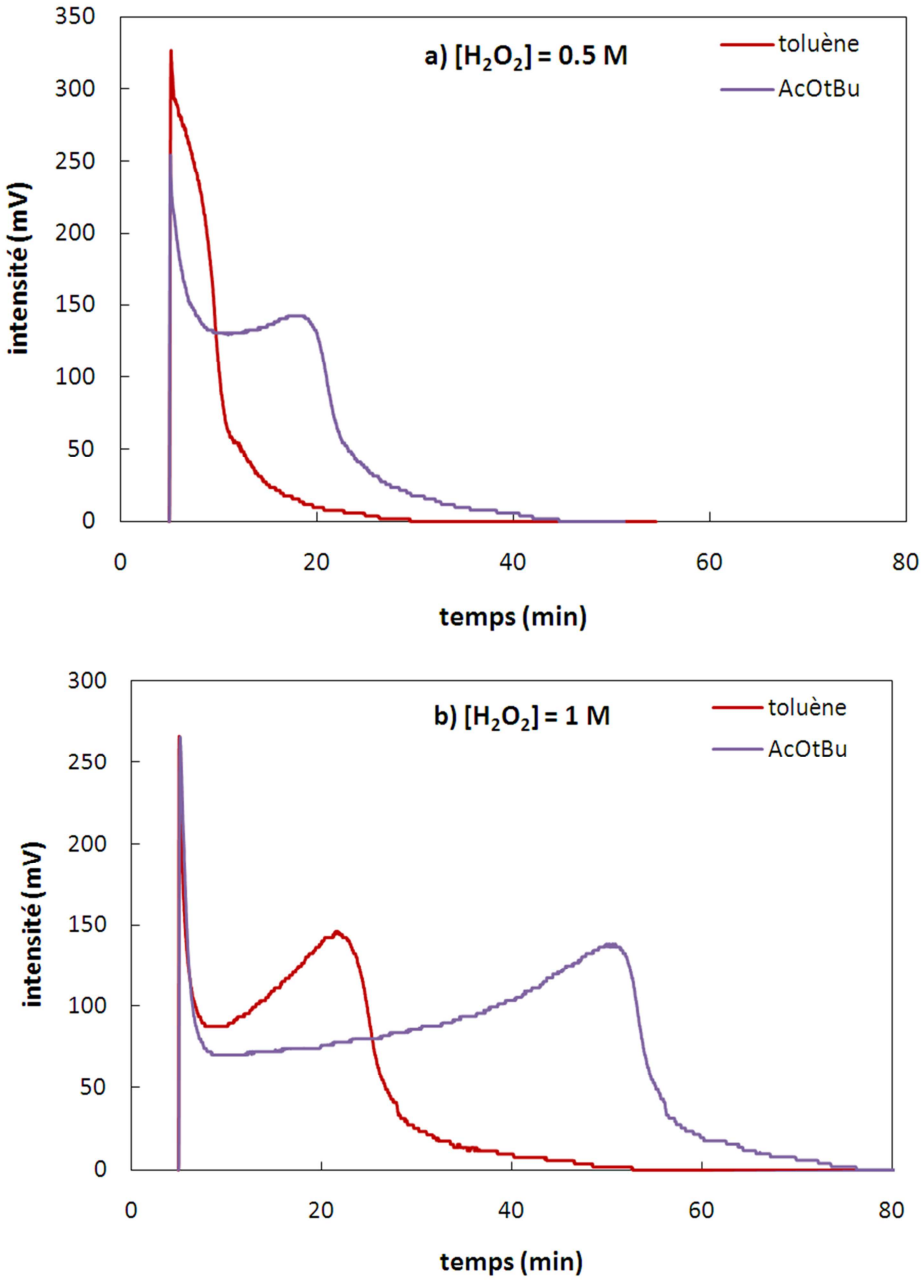


Figure 82. ***Luminescence IR à 1270 nm pour les systèmes $H_2O_{2(aq)}$/toluène/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ et $H_2O_{2(aq)}$/AcOtBu/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ sous agitation avec : a) $\{H_2O_2\}$ = 0,5 M, b) $\{H_2O_2\}$ = 1 M. Conditions : $[[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4]$ = 0,05 M, rapport volumique eau/solvant = 1, T = 25 °C, volume d'H_2O_2 ajouté à t = 5 min.***

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

2.2.3- Oxydation des sulfures par $H_2O_2/[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ en Winsor III

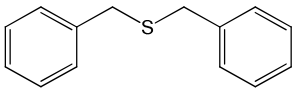
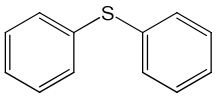
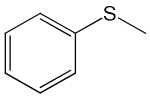
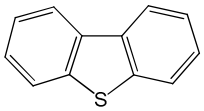
- **Réactivité des sulfures vis-à-vis de $^1O_2$**

La production d'oxygène singulet et ses différents chemins de désactivation sont décrits par les équations suivantes :

Formation de $^1O_2$:	Source de $^1O_2$	$\longrightarrow$	$^1O_2$	**Eq. 46**
Désactivation par le solvant :	$^1O_2$	$\xrightarrow{k_d}$	$^3O_2$	**Eq. 47**
Désactivation physique :	$^1O_2 + S$	$\xrightarrow{k_q}$	$^3O_2 + S$	**Eq. 48**
Réaction chimique :	$^1O_2 + S$	$\xrightarrow{k_r}$	SO_2	**Eq. 49**

avec k_d, la constante de vitesse de désactivation de $^1O_2$ par le solvant, et (k_r+k_q), la constante de réactivité globale du substrat avec $^1O_2$ égale à la somme des constantes de désactivation physique (k_q) et chimique (k_r). Les valeurs de constantes de réactivité des sulfures avec $^1O_2$ de la littérature sont rassemblées dans le tableau 44.[7, 228]

Tableau 44. *Constantes de réactivité globale (k_r+k_q) et chimique (k_r) dans le méthanol des sulfures étudiés relevées dans la littérature.*

Substrat		k_r+k_q[a] *(MeOH)*	$k_r/(k_r+k_q)$[b]
DBS		$1,3 \times 10^7$	0,4
DPS		$1,0 \times 10^5$	0,85
PhSMe		$2,0 \times 10^6$	-
DBT		-	-

[a]*ref 228*, [b]*ref 7*

On remarque que le DBS possède une réactivité élevée vis-à-vis de $^1O_2$, mais que 60 % de $^1O_2$ est perdu par désactivation physique. Si la part de réactivité chimique du DPS est plus importante que celle du DBS, sa réactivité globale est toutefois bien plus faible, rendant ce substrat très peu sensible à l'oxygène singulet. La réactivité globale de PhSMe est intermédiaire à celles des précédents sulfures. Enfin, pour le DBT, bien qu'il n'y ait pas de valeur numérique de sa réactivité globale recensée dans la littérature, on suppose que sa réactivité vis-à-vis de $^1O_2$ est faible puisque c'est le cas pour les thiophènes en général.[229]

Nous avons donc examiné l'oxydation de ces différents substrats en systèmes de microémulsion triphasiques à base de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ en étudiant l'influence de plusieurs paramètres sur la conversion

© 2011 Tous droits réservés.

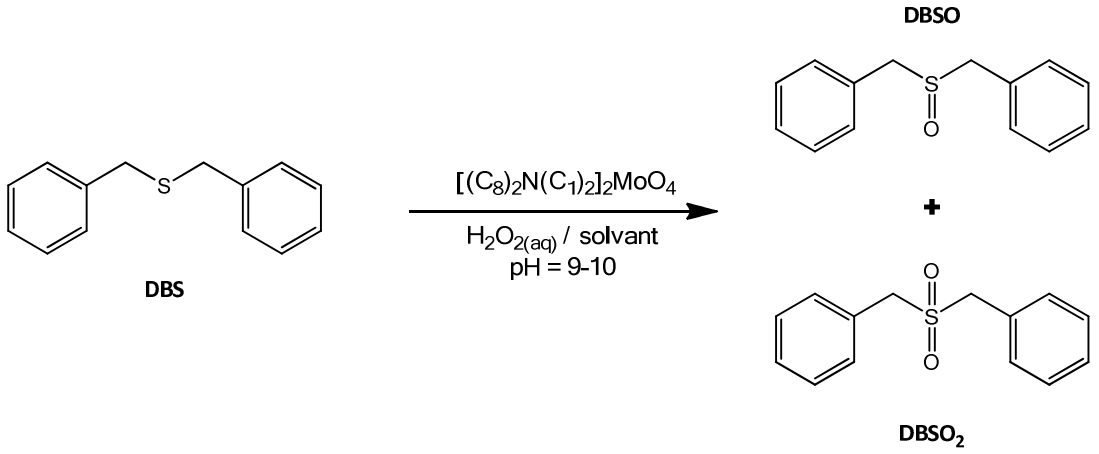
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

et la sélectivité de la réaction : effet de solvant, effet du mode d'addition de H_2O_2 et effets de concentration en H_2O_2 et substrats. Pour toutes ces expériences, le rapport volumique eau/solvant est fixé à 1, la réaction est effectuée à 25 °C et le pH du milieu pendant la réaction est le pH naturel du mélange, soit pH ≈ 9-10.

- **Oxydation du sulfure de dibenzyle**

L'oxydation du DBS, le substrat le plus sensible au mécanisme par $^1O_2$, a été réalisée dans différents milieux afin d'étudier les paramètres pouvant influencer la conversion, les produits formés et le temps de réaction.



Eq. 50

D'après les résultats rassemblés dans le tableau 45, on remarque que l'effet de solvant n'est pas significatif pour ces conditions opératoires favorisant la formation d'$^1O_2$ (addition progressive de H_2O_2 avec $[H_2O_2]/[MoO_4^{2-}] = 4$ pour chaque ajout) avec une conversion et une sélectivité sensiblement égales pour les deux expériences. On note également que l'oxydation du DBS dans ces conditions entraîne une précipitation quasi totale des produits formés, avantage pratique considérable pour la récupération des produits.

Tableau 45. *Oxydation du DBS en Winsor III eau/solvant/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$. Conditions : T = 25 °C, $[[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4] = 0,05$ M, [DBS] = 0,2M, $[H_2O_2] = 2x$ 0,2 M.*

entrée	Solvant	Δt (min)	Conversion (%)	Sélectivité DBSO (%)	Sélectivité $DBSO_2$ (%)	Répartition des produits
1	MTBE	20	100	70	30	**95% précipité** 5% phase org.
2	p-xylène	20	95	68	32	**95% précipité** 5% phase org.

L'équation 50 permet de calculer la quantité d'H_2O_2 théoriquement nécessaire pour oxyder 95 % du DBS dans ces conditions, dans l'hypothèse d'un mécanisme par $^1O_2$ exclusivement.[7]

$$\frac{k_r}{k_r + k_q}[^1O_2] = \frac{k_d}{k_r + k_q} ln \frac{[S]_0}{[S]_\infty} + [S]_0 - [S]_\infty \qquad \textbf{Eq. 51}$$

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Où $[S]_0$ et $[S]_\infty$ sont respectivement les concentrations en substrat au début et à la fin de la réaction, k_d la constante de désactivation de $^1O_2$ par le solvant, k_r et k_q les constantes de désactivation physique et de réactivité chimique du substrat, et $[^1O_2]$ la concentration en $^1O_2$ nécessaire pour oxyder le substrat. La concentration en H_2O_2 correspondante est égale au double de $[^1O_2]$ dans l'hypothèse d'un rendement totale en $^1O_2$ pour la décomposition catalytique de H_2O_2 par MoO_4^{2-}.

On trouve dans ces conditions une quantité d'H_2O_2 nécessaire pour oxyder 0,2M de DBS estimée à 0,42M, soit une quantité légèrement supérieure à celle introduite. Ceci confirme donc la présence simultanée des deux mécanismes, puisque le mécanisme par $^1O_2$ à lui seul ne permet pas d'expliquer la conversion totale du substrat. Ainsi, même dans des conditions favorables au mécanisme par $^1O_2$, puisque la réactivité de $Mo(O_2)_4^{2-}$ est plus grande que celle de $MoO(O_2)_3^{2-}$,[223] la faible quantité de $Mo(O_2)_4^{2-}$ formé pendant la réaction réagit avec le substrat. Il en résulte un système plus réactif et efficace qu'un système où le mécanisme par $^1O_2$ serait uniquement responsable de l'oxydation.

Afin de juger de l'effet de la proportion de chacun des mécanismes impliqués dans l'oxydation, nous avons fait varier le mode d'addition d'H_2O_2 au milieu pour une même concentration finale en H_2O_2 :

- en un seul ajout de 0,4 M (entrée 1), favorisant la formation de $Mo(O_2)_4^{2-}$ plutôt que $^1O_2$;
- en quatre ajouts de 0,1 M (entrée 3), favorisant la formation de $^1O_2$;
- en deux ajouts de 0,2 M (entrée 2), mode intermédiaire faisant intervenir les deux mécanismes comme constaté précédemment.

Les résultats en termes de conversion, sélectivité et temps de réaction sont présentés en tableau 46.

Tableau 46. *Oxydation du DBS en Winsor III eau/MTBE/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$. Conditions : T = 25 °C, $[[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4]$ = 0,05 M, [DBS] = 0,2M.*

entrée	Addition H_2O_2	Δt (min)	Conversion (%)	Sélectivité	
				DBSO (%)	$DBSO_2$ (%)
1	1x 0,4 M	10	100	63	37
2	2x 0,2 M	20	100	70	30
3	4x 0,1 M	20	95	72	28

Le mode d'addition a un effet modéré sur la sélectivité de la réaction et il semble que le mécanisme par $Mo(O_2)_4^{2-}$ favorise sensiblement la formation de sulfone (entrée 1). A l'inverse, lorsque le mécanisme par $^1O_2$ est fortement favorisé (entré 3), la sélectivité en sulfoxyde est plus importante, mais la conversion est légèrement diminuée. Le mode d'addition de H_2O_2 et donc la promotion de l'un ou l'autre des mécanismes influence donc la sélectivité et la conversion du substrat. On note également que le temps de réaction est plus faible pour le cas favorisant la formation de $Mo(O_2)_4^{2-}$, confirmant une réactivité plus importante pour ce mécanisme.

L'augmentation de la concentration en DBS à oxyder permet d'augmenter encore la promotion du mécanisme par $Mo(O_2)_4^{2-}$ sans changer le rapport molaire H_2O_2/DBS. Ainsi, avec 0,5M de DBS (tableau 47, entrée 2), l'addition de 1M de H_2O_2, soit 2 équivalents par rapport au substrat comme pour les expériences précédentes, favorise très largement la formation de l'ion $Mo(O_2)_4^{2-}$ avec un rapport molaire H_2O_2/MoO_4^{2-} initial de 20.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Tableau 47. *Oxydation du DBS en Winsor III eau/solvant/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$. Conditions : T = 25 °C, $[[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4]$ = 0,05 M, Δt = 10 min.*

entrée	Solvant	[S] (M)	$[H_2O_2]$ (M)	Conversion (%)	Sélectivité	
					DBSO (%)	$DBSO_2$ (%)
1	MTBE	0,2	0,4	100	63	37
2	AcO*t*Bu	0,5	1	100	28	72

Dans ces conditions, on remarque que la sélectivité est inversée, avec une majorité de sulfone formée pour le système concentré contre une majorité de sulfoxyde pour le système plus dilué. La formation de sulfone est attribuée à une suroxydation du sulfoxyde formé au cours de la réaction. Dans les conditions de l'entrée 2 (tableau 47), le rapport molaire H_2O_2/DBS a été conservé égal à 2. Or, puisque le mécanisme par $Mo(O_2)_4^{2-}$ est favorisé et qu'il ne souffre pas de la perte d'efficacité par désactivation physique du mécanisme par $^1O_2$, l'excès de H_2O_2 tend à favoriser la suroxydation du sulfoxyde et donc la formation de sulfone.

Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons examiné la conversion et la sélectivité de la réaction en fonction de la quantité de H_2O_2 introduite pour des mélanges contenant 0,5M de DBS. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 48.

Tableau 48. *Oxydation du DBS en Winsor III eau/AcOtBu/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$. Conditions : T = 25 °C, $[[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4]$ = 0,05 M,[S] = 0,5 M, Δt = 10 min.*

entrée	$[H_2O_2]$ (M)	Conversion (%)	Sélectivité	
			DBSO (%)	$DBSO_2$ (%)
1	2	100	0	100
2	1	100	28	72
3	0,5	63	73	27

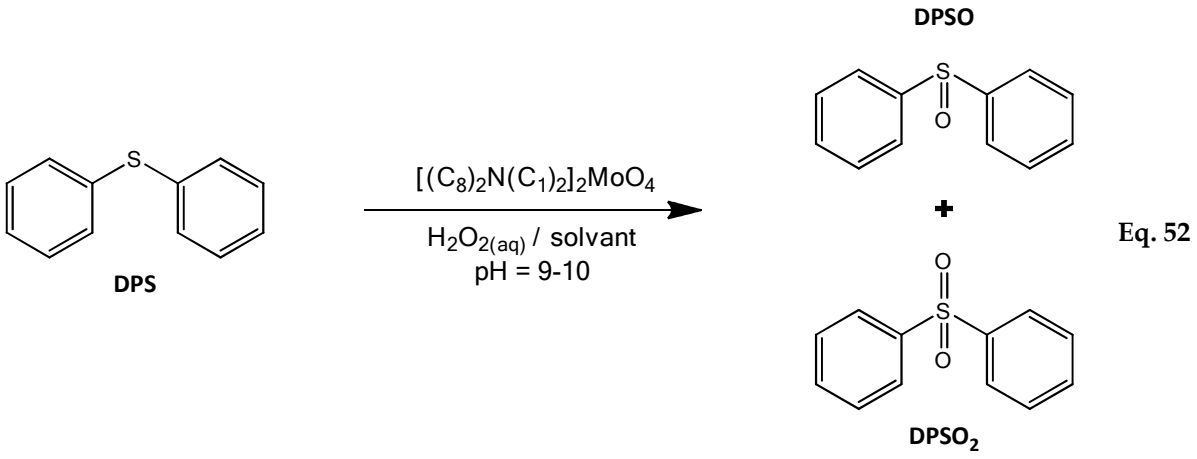
Pour un large excès de H_2O_2 vis-à-vis du substrat (entrée 1), la réaction conduit à une sélectivité totale en sulfone. Il y a donc bien dans ces conditions une suroxydation du sulfoxyde par interaction directe avec les ions $Mo(O_2)_4^{2-}$. Pour l'addition d'un seul équivalent de H_2O_2 par rapport au DBS (entrée 3), on constate que la conversion du substrat n'est pas totale. De plus, si la sélectivité en sulfoxyde est fortement augmentée, on note toutefois la formation de près de 30% de sulfone. Puisque le mélange étudié favorise le mécanisme par interaction avec $Mo(O_2)_4^{2-}$, la formation de sulfone dans ces conditions est donc plus probablement due à une suroxydation des molécules de sulfoxyde par $Mo(O_2)_4^{2-}$ plutôt qu'au réarrangement de l'intermédiaire persulfoxyde du mécanisme par $^1O_2$. La forte réactivité de l'ion $Mo(O_2)_4^{2-}$ empêche donc la formation sélective de sulfoxyde pour des concentrations importantes en substrats.

Au vu de ces différents résultats, on peut donc affirmer que favoriser le mécanisme par $^1O_2$ ne permet pas l'oxydation sélective du DBS, en sulfone ou en sulfoxyde, et entraîne une perte sensible d'efficacité à cause d'une proportion importante de désactivation physique de $^1O_2$ par le substrat. La promotion du mécanisme d'oxydation par $Mo(O_2)_4^{2-}$ conduit, quant à elle, à une conversion plus rapide du substrat. La forte réactivité de $Mo(O_2)_4^{2-}$ vis-à-vis des molécules de sulfoxyde formées ne permet pas non plus d'oxyder sélectivement le DBS en sulfoxyde, mais le système permet tout de même l'oxydation en sulfone avec une sélectivité totale sous condition d'apporter un excès de H_2O_2.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

- **Oxydation du sulfure de diphényle**



Eq. 52

De la même manière, l'oxydation du DPS a été réalisée dans différentes conditions opératoires. Tout d'abord, l'oxydation a été menée en milieu réactionnel favorisant la formation de $^1O_2$, i.e. l'ajout de H_2O_2 en aliquotes de 0,2 M soit 4 équivalents par rapport à la quantité d'ions molybdate. La réaction a été suivie en termes de conversion et sélectivité, en fonction du nombre d'ajouts de H_2O_2 et les résultats sont rassemblés dans le tableau 49.

Tableau 49. *Oxydation du DPS en Winsor III eau/MTBE/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$. Conditions : T = 25 °C, [S] = 0,2 M, $[[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4]$ = 0,05 M.*

entrée	Nb d'ajouts de H_2O_2	$[H_2O_2]_{totale}$ (M)	Δt (h)	Conversion (%)	Sélectivité	
					DPSO (%)	$DPSO_2$ (%)
1	7	1,4	3,5	10	65	35
2	14	2,8	7	30	26	74
3	23	4,6	11,5	50	18	82
4	53	10,6	26,5	100	5	95

Le DPS étant un substrat très peu réactif vis-à-vis de $^1O_2$, il est nécessaire d'apporter une grande quantité de H_2O_2 pour convertir tout le substrat. D'après l'équation 50, on peut calculer qu'il faut 11,2 M de H_2O_2 pour convertir plus de 95 % de 0,2 M de DPS dans le cas d'un mécanisme faisant intervenir uniquement $^1O_2$. Comme pour le DBS, on remarque que la quantité de H_2O_2 qui a été nécessaire expérimentalement (10,6 M) est inférieure à la quantité théorique. On peut donc affirmer, ici aussi, que les ions $Mo(O_2)_4^{2-}$ produits en faible quantité lors de l'ajout de H_2O_2 sont intervenus dans le processus d'oxydation, simultanément au mécanisme d'oxydation par $^1O_2$. On note également la présence des deux produits, DPSO et $DPSO_2$, dés le début de la conversion (entrée 1). Les conditions étudiées favorisant plus largement le mécanisme par $^1O_2$, on peut supposer que la proportion de sulfone issue de la réaction avec $^1O_2$ est importante. De plus, on remarque une augmentation importante de la proportion de $DPSO_2$ à mesure que la conversion augmente, jusqu'à une sélectivité quasi totale en sulfone. La même sélectivité avait été obtenue dans les travaux d'Aubry et Bouttemy pour l'oxydation de DPS dans des conditions proches, mais avec une conversion très limitée (40%).[7] Le mécanisme par $Mo(O_2)_4^{2-}$ étant limité par la faible

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

formation de $Mo(O_2)_4^{2-}$ dans le milieu, il semble difficile que la suroxydation du sulfoxyde par $Mo(O_2)_4^{2-}$ soit à elle seule responsable de la formation de $DPSO_2$. La voie d'oxydation par $^1O_2$ est donc responsable également de la suroxydation du DPSO formé. En effet, bien que DPSO soit non réactif vis-à-vis de $^1O_2$,[224] il peut bénéficier d'un transfert d'oxygène de la part de l'intermédiaire persulfoxyde, selon le même mécanisme qu'entre le persulfoxyde et le sulfure, entraînant la formation de $DPSO_2$ (figure 83).

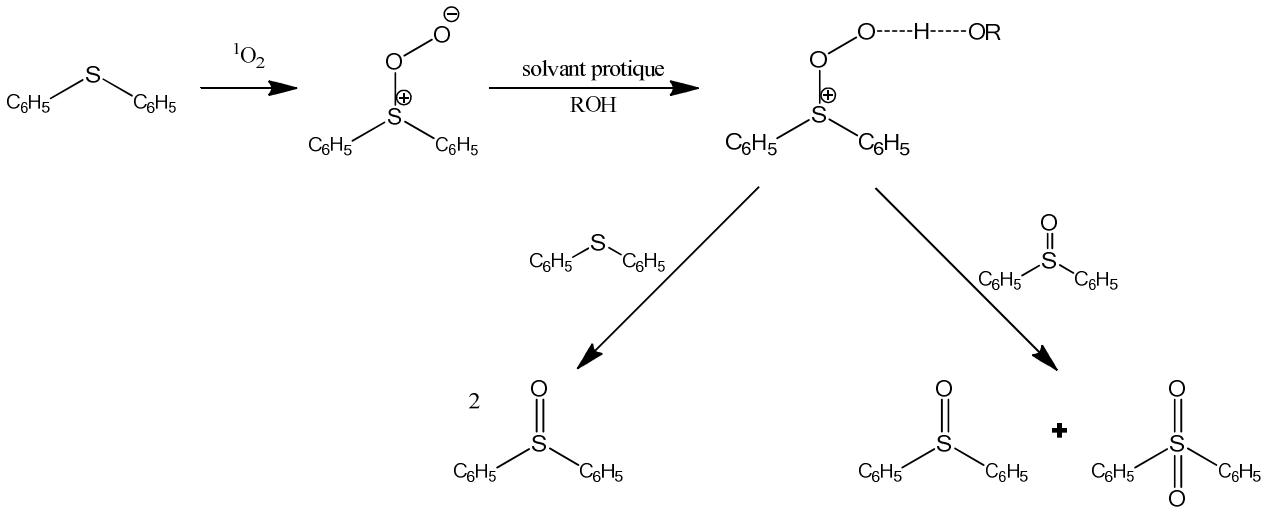


Figure 83. *Mécanisme du transfert d'atome d'oxygène du persulfoxyde vers les sulfures et vers les sulfoxydes.*

Pour des conditions opératoires favorisant très largement la formation de $Mo(O_2)_4^{2-}$, le temps de réaction et l'excès de H_2O_2 nécessaires pour la conversion complète du substrat sont nettement réduits, avec l'oxydation de 98% du substrat en seulement 1h30 pour un rapport molaire H_2O_2/DPS de seulement 6 (contre plus de 26h et un rapport H_2O_2/DPS de plus de 50 pour la même conversion avec un mécanisme par $^1O_2$ favorisé). Le tableau 50 rassemble les résultats obtenus pour la conversion de 0,5 M de DPS en fonction de la quantité de H_2O_2 introduite.

Tableau 50. *Oxydation du DPS en Winsor III eau/AcOtBu/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$. Conditions : T = 25 °C, $[[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4]$ = 0,05 M, [S] = 0,5 M.*

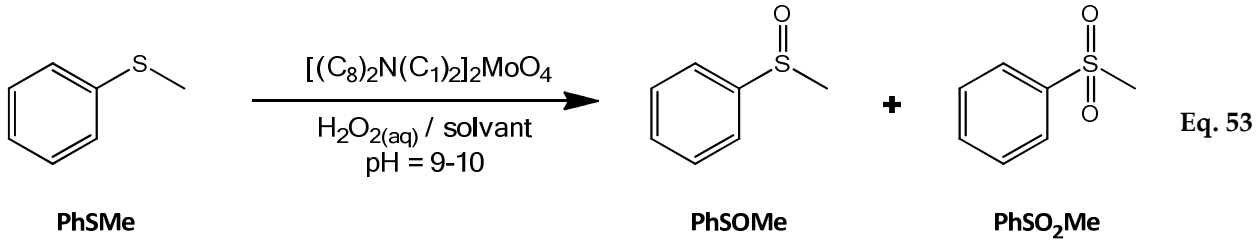
entrée	$[H_2O_2]$ (M)	Δt (min)	Conversion (%)	Sélectivité	
				DPSO (%)	$DPSO_2$ (%)
1	1	30	30	n.d.	n.d.
2	3	90	98	< 1	> 99
3	4	90	99	< 1	> 99

Le DPS, qui est très peu réactif vis-à-vis de $^1O_2$, peut donc être oxydé bien plus efficacement avec un système favorisant le mécanisme par $Mo(O_2)_4^{2-}$. A cause de plusieurs réactions de suroxydation des sulfoxydes formés, selon des mécanismes faisant intervenir $Mo(O_2)_4^{2-}$ et $^1O_2$, il est difficile d'obtenir une bonne sélectivité en sulfoxyde avec une conversion élevée. L'oxydation en sulfone est par contre facilement accessible, sous la condition d'apporter un excès suffisant de H_2O_2 pour obtenir une conversion élevée. De plus, comme pour le DBS, toutes les oxydations menées sur le DPS ont conduit à la précipitation quasi totale (> 95%) des produits formés.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

- **Oxydation du thioanisole**



PhSMe **PhSOMe** **$PhSO_2Me$** **Eq. 53**

Le thioanisole possède une réactivité intermédiaire à celles de DBS et DPS. Son oxydation a été étudiée de la même manière que celles de DPS et DBS, en favorisant l'un ou l'autre des mécanismes, afin de juger des conséquences sur la conversion et la sélectivité de la réaction. Les conditions opératoires et les résultats des expériences sont rassemblés dans le tableau 51.

Tableau 51. *Oxydation de PhSMe en Winsor III eau/AcOtBu/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$. Conditions : T = 25 °C, $[[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4]$ = 0,05 M.*

entrée	[S] (M)	[H2O2] (M)	Δt (min)	Conversion (%)	Sélectivité	
					PhSOMe (%)	PhSO2Me (%)
1	0,1	0,2	30	10	60	40
2	0,1	0,6	30	70	25	75
3	0,1	1	30	100	< 1	> 99
4	0,5	1	10	64	nd	n.d.
5	0,5	2	15	100	< 1	> 99

On retrouve avec l'oxydation de PhSMe les mêmes observations que celles faites pour les deux autres substrats. Les conditions favorisant le mécanisme par $^1O_2$ (entrée 1) conduisent à une conversion bien plus faible du substrat que les conditions favorisant le mécanisme par $Mo(O_2)_4^{2-}$ (entrée 4) pour un même rapport molaire H_2O_2/PhSMe. On remarque également d'après les entrées 1 à 3 que, pour une même concentration en PhSMe, l'augmentation de la concentration en H_2O_2 augmente très fortement la conversion du substrat. Ces observations mettent une fois de plus en avant le fait que le mécanisme d'oxydation par $Mo(O_2)_4^{2-}$, favorisé avec l'augmentation de la concentration en H_2O_2, est plus efficace que celui par $^1O_2$. Bien que le mécanisme par $Mo(O_2)_4^{2-}$ soit plus efficace que celui par $^1O_2$, on remarque d'après les entrées 4 et 5 que la conversion complète de 0,5 M de PhSMe nécessite toutefois un excès de H_2O_2.

D'autre part, l'augmentation de la conversion induit une augmentation de la proportion de sulfone produite (entrées 1 à 3). Les deux expériences ayant conduit à une conversion totale du substrat (entrées 3 et 5) conduisent à une sélectivité totale en sulfone. Il y a donc ici aussi une suroxydation du sulfoxyde formé en cours de réaction.

- **Oxydation du dibenzothiophène**

Il n'a pas été possible d'oxyder le dibenzothiophène avec le système H_2O_2/MoO_4^{2-}. Aucune conversion n'a été observée pour les conditions opératoires examinées, i.e. 0,2 M de dibenzothiophène dans le système $H_2O_{2(aq)}$ (1,2 M)/p-xylène/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ (0,05 M) à 25 °C pendant 2h. Ce substrat, non réactif vis-à-vis de $^1O_2$, n'interagit donc pas non plus avec les ions $Mo(O_2)_4^{2-}$. Le système H_2O_2/MoO_4^{2-} bien qu'efficace pour l'oxydation des trois précédents substrats ne permet pas l'oxydation du DBT, connu pour être un substrat difficile à oxyder.[4]

© 2011 Tous droits réservés. http://doc.univ-lille1.fr

2.2.4- Effet de la compartimentation sur la sélectivité : Winsor III vs milieu homogène

Les oxydations en systèmes de microémulsion triphasiques présentent à la fois un intérêt pratique, avec la récupération aisée des produits et catalyseur, mais également un avantage pour les réactions avec des espèces réactives à faible durée de vie, comme $^1O_2$, grâce à une compartimentation des réactifs impliqués au sein des microdomaines de la phase microémulsion. Dans le cas de l'oxydation de sulfures, la présence de deux espèces réactives distinctes, $Mo(O_2)_4^{2-}$ et $^1O_2$, entraîne une compétition des deux mécanismes. Nous nous intéressons ici à l'étude de l'effet de la compartimentation des réactifs dans la phase microémulsion et des éventuelles conséquences sur la sélectivité de la réaction Dans un premier temps, l'étude des oxydations en systèmes homogènes simplifiés, Na_2MoO_4/MeOH, permet la mise en évidence des deux mécanismes par luminescence. Dans un second temps, l'oxydation de PhSMe en système triphasique à base de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ est comparée en terme de mécanisme et de sélectivité à la même oxydation en milieu homogène méthanolique.

- **Mise en évidence des 2 mécanismes par luminescence**

L'examen par IRL de réactions en milieux catalytiques homogènes simplifiés, constitués de Na_2MoO_4 en solution dans MeOH, a permis de mettre en évidence et de différencier les deux mécanismes pouvant avoir lieu dans l'oxydation de sulfures. Dans le cas d'une réaction mettant en jeu uniquement le mécanisme d'oxydation par $^1O_2$, l'ajout du substrat au milieu réactionnel induit logiquement une diminution du signal détecté par luminescence à 1270 nm. L'exemple présenté en figure 84 consiste en l'oxydation de l'α-terpinène, un substrat particulièrement réactif vis-à-vis de $^1O_2$ ($k_r + k_q = 10^8$) et inerte vis-à-vis de $Mo(O_2)_4^{2-}$, par le système catalytique H_2O_2 (1 M)/ Na_2MoO_4 (0,05M) dans le méthanol.

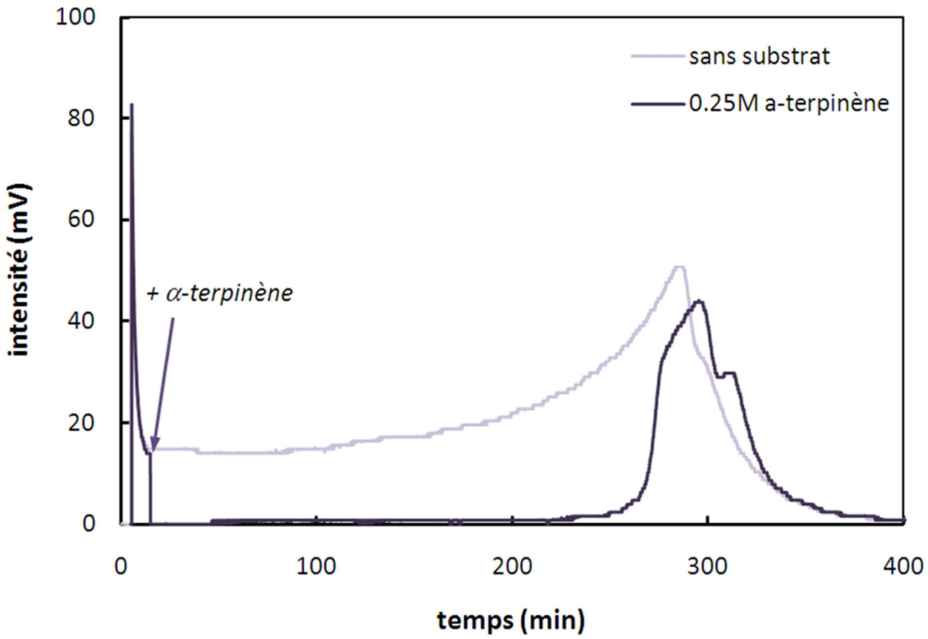


Figure 84. *Luminescence IR à 1270 nm pour le système $H_2O_{2(aq)}$ 1M/Na_2MoO_4 dans le méthanol seul et avec ajout d'a-terpinène (0,25M). Conditions : $[MoO_4^{2-}]$ = 0,05M, T = 25 °C, volume de H_2O_2 ajouté à t = 5 min.*

On constate, à l'ajout du substrat, une baisse brutale du signal détecté, signe de la consommation de $^1O_2$ par l'α-terpinène. Quand tout le substrat est oxydé (t = 220 min), l'évolution du signal reprend sensiblement la même allure que celle de la courbe sans substrat, indiquant que la réaction avec $^1O_2$ ne perturbe pas les équilibres entre les différents peroxomolybdates.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Dans le cas d'une réaction avec $Mo(O_2)_4^{2-}$, les conséquences de l'ajout du substrat sur le profil de formation de $^1O_2$ sont nettement différentes. Les substrats choisis ici sont PhSPh, sulfure très peu réactif vis-à-vis de $^1O_2$ (k_r+k_q = 8 x 10^4), et PhSOMe, sulfoxyde qui réagit selon le même mécanisme que les sulfures avec $Mo(O_2)_4^{2-}$ tout en étant inerte vis-à-vis de $^1O_2$.[224] Les profils de formation de $^1O_2$ du système H_2O_2 (1M)/Na_2MoO_4 (0,05M) dans le méthanol avec ces substrats sont présentés en figures 85 et 86.

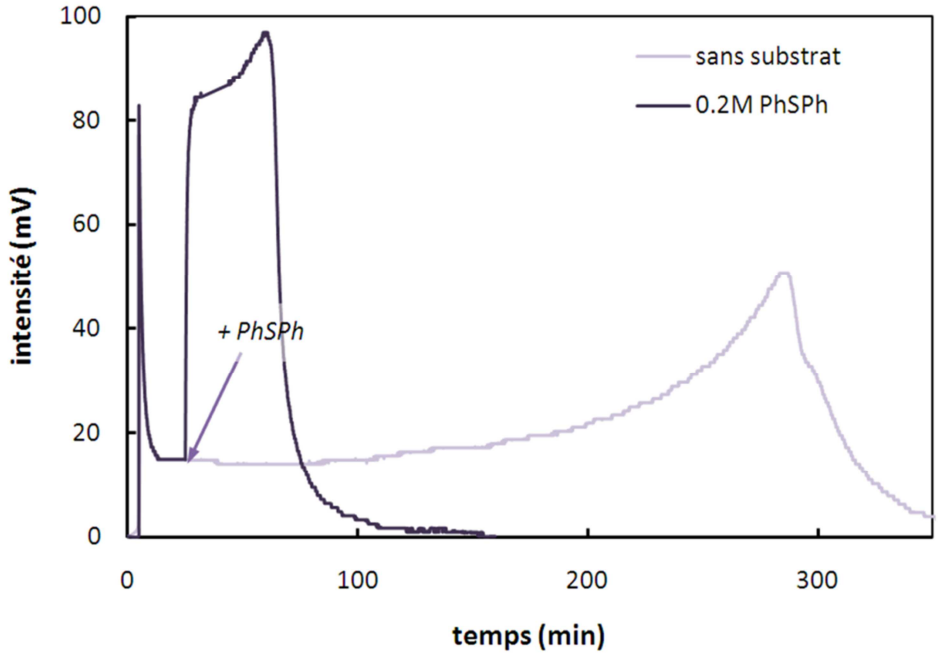


Figure 85. *Luminescence IR à 1270 nm pour le système $H_2O_{2(aq)}$ (1 M)/Na_2MoO_4 (0,05 M) dans le méthanol seul et avec ajout de PhSPh (0,2 M). Conditions : T = 25 °C, volume de H_2O_2 ajouté à t = 5 min.*

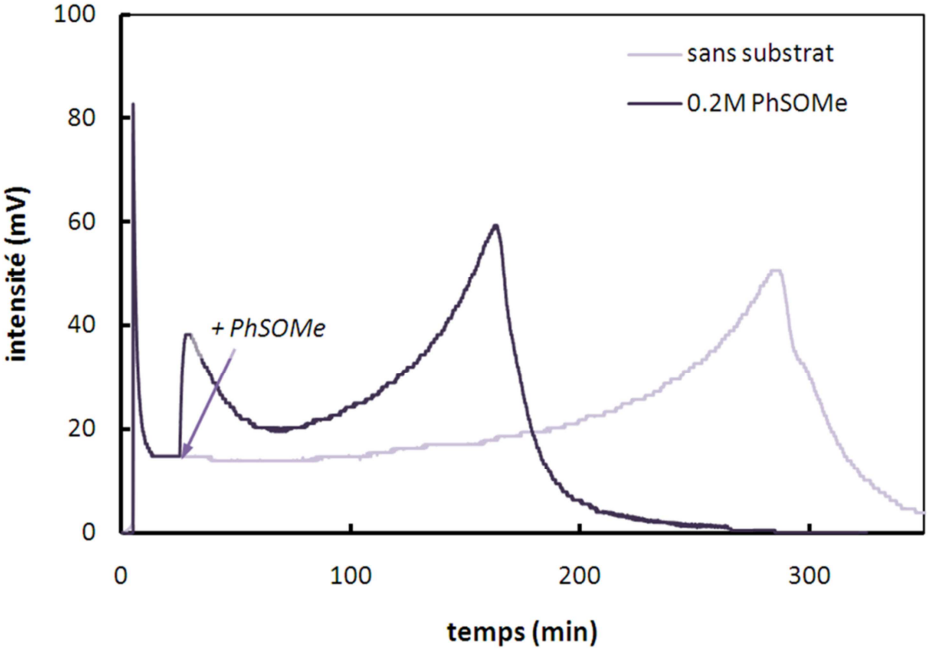


Figure 86. *Luminescence IR à 1270 nm pour le système $H_2O_{2(aq)}$ (1 M)/Na_2MoO_4 (0,05 M) dans le méthanol seul et avec ajout de PhSOMe (0,2 M). Conditions : T = 25 °C, volume de H_2O_2 ajouté à t = 5 min.*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

La conséquence de l'ajout des deux substrats dans le milieu est une augmentation brutale de l'intensité détectée. La réaction entre $Mo(O_2)_4^{2-}$ et les sulfures/sulfoxydes s'accompagne de la formation de $^1O_2$ et se différentie donc très fortement par luminescence de la réaction entre les sulfures et $^1O_2$. De plus, d'un point de vue mécanisme, l'observation d'une importante formation de $^1O_2$ implique que l'ion $MoO(O_2)_3^{2-}$ formé lors de l'oxydation du substrat par $Mo(O_2)_4^{2-}$ se décompose plus rapidement en libérant une molécule de $^1O_2$ qu'il n'est réoxydé par l'eau oxygénée présente dans le milieu (figure 87). Ce phénomène a notamment été mis à profit avec l'oxydation du DMSO par $Mo(O_2)_4^{2-}$ en solution méthanolique en tant qu'accélérateur de la formation chimique de $^1O_2$ pour l'oxydation de substrats organiques électrophiles (annexe 2).

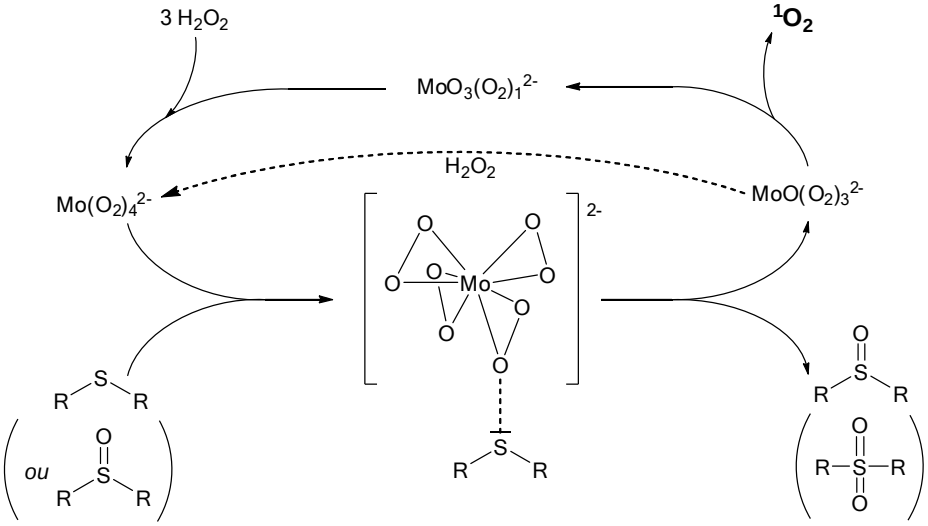
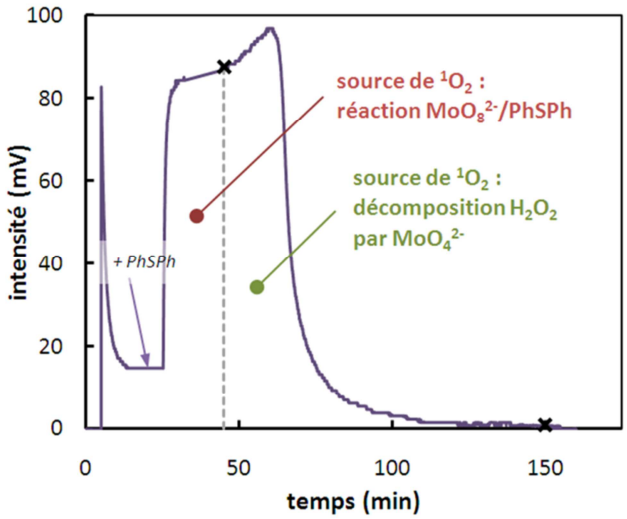


Figure 87. *Mécanisme d'oxydation des sulfures par interaction directe avec $Mo(O_2)_4^{2-}$ avec formation de $^1O_2$.*

Ce mécanisme modifie profondément les équilibres entre les peroxomolybdates et accélère la décomposition catalytique de H_2O_2. Par conséquent, contrairement au mécanisme d'oxydation par $^1O_2$, une fois l'oxydation du substrat achevée, la courbe de luminescence ne retrouve pas l'allure de la courbe sans substrat. Le suivi de la conversion de PhSPh oxydé par le système H_2O_2 (1 M)/Na_2MoO_4 (0,05M) dans le méthanol confirme cette remarque (figure 88).



dt[a]	% conversion	rapport SO/SO$_2$
20 min	98	35/65
125 min	99	34/66

[a]*dt : délai après ajout de PhSPh*

Figure 88. *Luminescence IR à 1270 nm pour le système $H_2O_{2(aq)}$ (1 M) /Na_2MoO_4 (0,05 M) dans le méthanol avec ajout de PhSPh (0,2 M) à t = 25 min et suivi par RMN ^1H de la conversion et des produits formés. Conditions : T = 25 °C, volume de H_2O_2 ajouté à t = 5 min. Note : SO = sulfoxyde, SO_2 = sulfone.*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Après 20 min de réaction, l'oxydation de PhSPh étant terminée, d'après le suivi des concentrations en produits formés et en PhSPh restant, la formation de $^1O_2$ est à attribuer uniquement à la décomposition catalytique de l'eau oxygénée restante dans le milieu par les ions molybdates.

En résumé, lorsque le mécanisme mettant en jeu $^1O_2$ est majoritaire, l'ajout du substrat entraîne une diminution du signal de luminescence, tandis que le mécanisme mettant en jeu $Mo(O_2)_4^{2-}$ induit une augmentation du signal. De plus, dans le cas d'une oxydation du substrat exclusivement par $^1O_2$, la réaction ne modifie pas l'équilibre entre les peroxomolybdates et le temps nécessaire à la décomposition de H_2O_2 est le même avec ou sans substrat. De ce fait, une diminution du temps de décomposition de H_2O_2 implique nécessairement le mécanisme d'oxydation par $Mo(O_2)_4^{2-}$, en compétition ou non avec le mécanisme par $^1O_2$.

- **Oxydation du thioanisole : Winsor III *versus* milieu homogène**

Afin d'étudier l'effet de la compartimentation des réactifs en microémulsion sur l'oxydation de sulfures, nous avons comparé l'oxydation de PhSMe, sensible aux deux mécanismes mis en jeu, en milieu homogène dans H_2O_2 (0,5 M)/Na_2MoO_4 (0,05 M) en solution méthanolique, et en système de microémulsion triphasique dans H_2O_2 (0,5M)/ AcO*t*Bu/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$.

En l'absence de substrat, les profils de formation de $^1O_2$ déterminés par IRL pour les deux systèmes sont nettement différents (figure 89), avec un pic de formation de $^1O_2$ bien plus tardif dans le cas du système homogène à cause d'effets de solvant et de concentration. On peut donc déduire que, dans ces conditions, le système homogène favorise la formation de $Mo(O_2)_4^{2-}$ en comparaison avec le système triphasique.

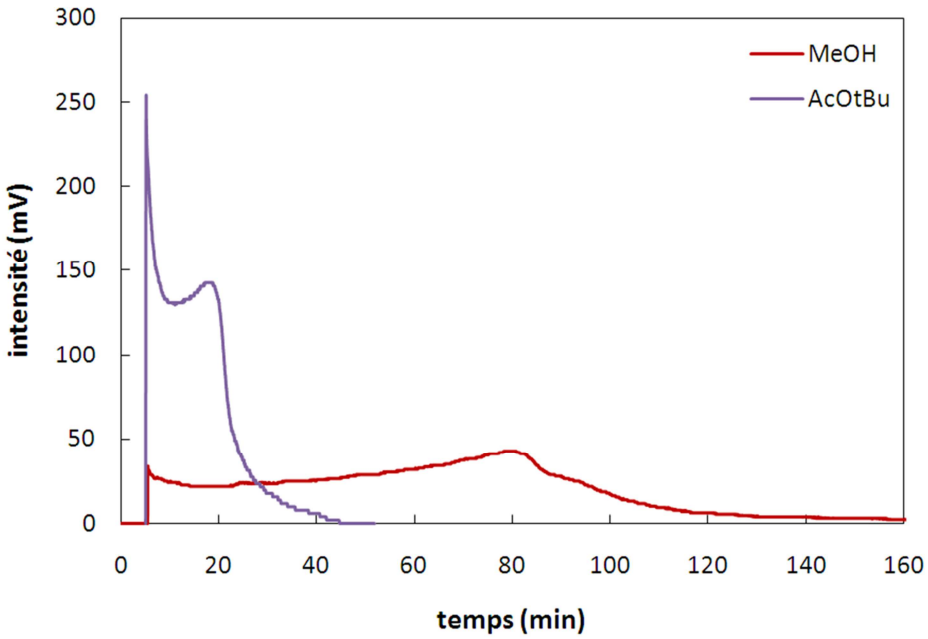


Figure 89. *Luminescence IR à 1270 nm pour les systèmes $H_2O_{2(aq)}$ (0,5 M)/AcOtBu/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ et $H_2O_{2(aq)}$ (0,5 M)/Na_2MoO_4 dans le méthanol. Conditions : $[MoO_4^{2-}]$ = 0,05M, T = 25 °C, volume de H_2O_2 ajouté à t = 5 min.*

Le profil de formation de $^1O_2$ du système homogène a été enregistré avec un ajout de PhSMe (0,1M) 20 minutes après H_2O_2, moment correspondant à la concentration maximum d'ions $Mo(O_2)_4^{2-}$, i.e. au minimum d'intensité avant le pic de formation de $^1O_2$ par décomposition de $MoO(O_2)_3^{2-}$ (figure 90).

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

L'addition du substrat induit une forte augmentation de la formation de $^1O_2$. Le mécanisme réactionnel dominant dans ce cas est celui faisant intervenir les ions $Mo(O_2)_4^{2-}$ en entraînant la formation de $^1O_2$.

La même expérience a été réalisée pour le système de microémulsion triphasique, en ajoutant le substrat juste après le pic de formation de $^1O_2$ dû à l'état de transition (figure 91).

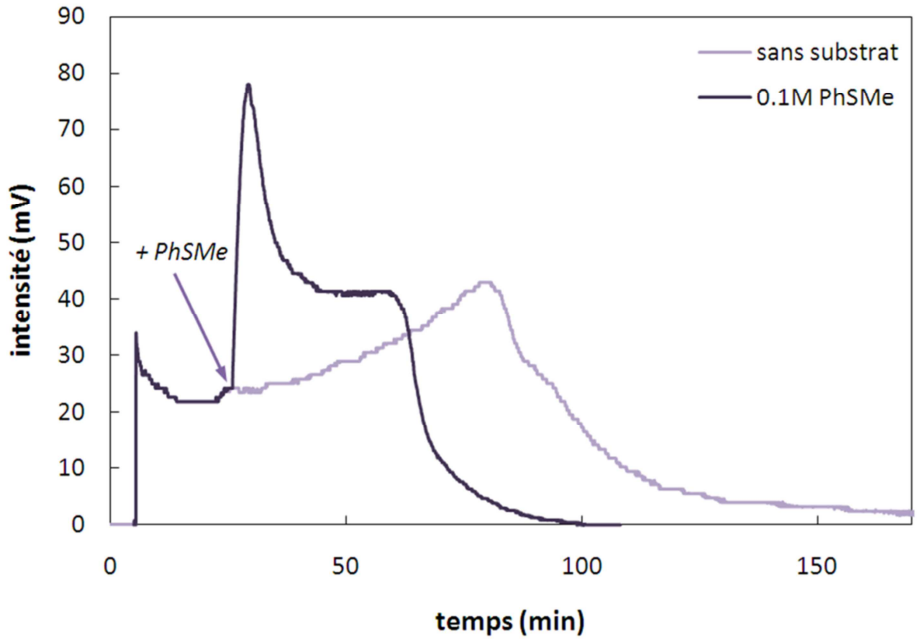


Figure 90. *Luminescence IR à 1270 nm pour le système $H_2O_{2(aq)}$ (0,5 M)/Na_2MoO_4 dans le méthanol seul et avec PhSMe (0,1 M). Conditions : $[MoO_4^{2-}]$ = 0,05 M, T = 25 °C, H_2O_2 ajoutée à t = 5 min.*

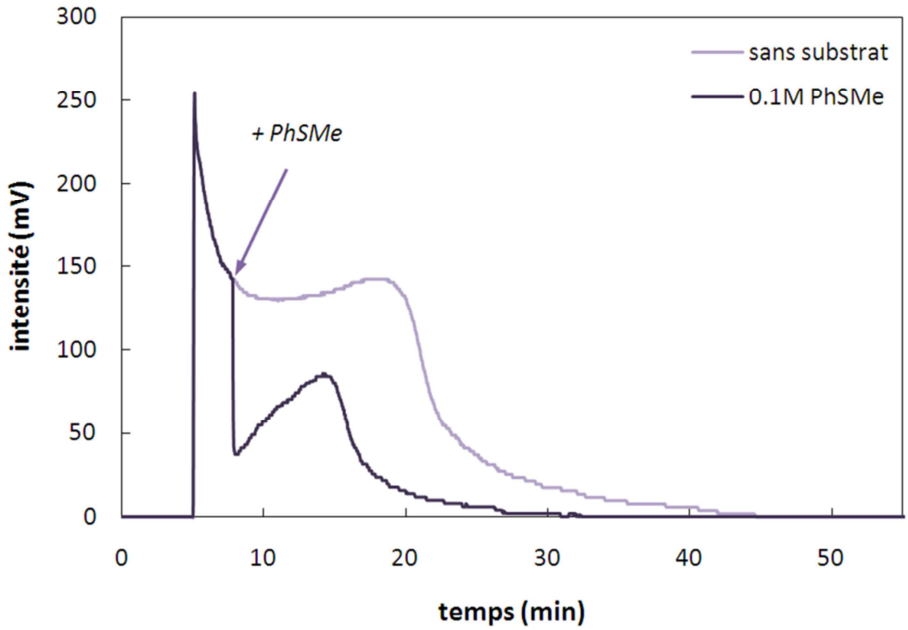


Figure 91. *Luminescence IR à 1270 nm pour le système $H_2O_{2(aq)}$ (0,5 M)/AcOtBu/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ seul et avec ajout de PhSMe (0,1 M). Conditions : $[MoO_4^{2-}]$ = 0,05 M, T = 25 °C, H_2O_2 ajoutée à t = 5 min.*

A l'inverse du système homogène, l'ajout de thioanisole entraîne une diminution brutale du signal qui réaugmente ensuite sans toutefois retrouver l'allure de la courbe sans substrat. Dans ce cas, la diminution de l'intensité du signal indique donc que le mécanisme réactionnel dominant est le mécanisme d'oxydation par $^1O_2$. Le non-retour du signal à l'allure de la courbe sans substrat indique cependant que la

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

réaction est en concurrence avec la réaction d'oxydation par $Mo(O_2)_4^{2-}$. D'après les quantités de $^1O_2$ formé dans les systèmes avec et sans substrat, la proportion du mécanisme par $^1O_2$ responsable de l'oxydation de PhSMe est estimée à 65%, contre 35% pour le mécanisme par $Mo(O_2)_4^{2-}$.

La conversion du substrat et la formation de sulfoxyde et sulfone ont été suivies pour les deux systèmes (Winsor III et milieu homogène) à base de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ en fonction du temps (tableau 52).

Tableau 52. *Oxydation de PhSMe par $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ en Winsor III (eau/AcOtBu/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$) et en milieu homogène dans MeOH. Conditions : T = 25 °C, $[[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4]$ = 0,05 M, $[H_2O_2]$ = 0,5 M.*

Winsor III				MeOH			
Δt^a (min)	Conversion (%)	Sélectivité SO (%)	Sélectivité SO_2 (%)	Δt^a (min)	Conversion (%)	Sélectivité SO (%)	Sélectivité SO_2 (%)
2	46	73	27	3	95	55	45
8	64	45	55	25	100	15	85
42	72	35	65				

$^a\Delta t = t - t_{ajout\ de\ PhSMe}$

On remarque que la conversion du substrat dans le cas du système homogène est très rapide, puisqu'en seulement 3 min de réaction 95 % du thioanisole introduit est consommé. Pour le système triphasique, la conversion est plus lente et atteint un maximum de 72% après 42 min. Ces résultats confirment que le mécanisme d'oxydation par $Mo(O_2)_4^{2-}$, favorisé dans le cas du système homogène, est plus rapide que le mécanisme par interaction avec $^1O_2$, mais également plus efficace puisqu'il ne souffre pas de phénomène de désactivation physique. Cependant, on remarque que l'oxydation par $^1O_2$, plus douce, permet d'accéder à une plus haute sélectivité en sulfoxyde, surtout pour les faibles taux de conversion.

A conditions opératoires égales (température, rapports molaires H_2O_2/substrat et H_2O_2/MoO_4^{2-}), la compartimentation des réactifs dans les microdomaines de la phase microémulsion permet donc d'augmenter fortement la contribution du mécanisme d'oxydation des sulfures par $^1O_2$. Ce mécanisme, plus doux que celui faisant intervenir l'ion $Mo(O_2)_4^{2-}$, permet d'augmenter la sélectivité de la réaction en sulfoxyde, au détriment cependant de la conversion. D'autre part, comme démontré précédemment (partie 2.2.3), il est également possible de favoriser le mécanisme d'oxydation par $Mo(O_2)_4^{2-}$ pour les systèmes de Winsor III. Ces conditions permettent notamment l'oxydation efficace et à l'échelle préparative (0,5 M de substrat) de DBS, DPS et PhSMe en sulfone, avec de très bonnes valeurs de conversion et de sélectivité (proches de 100 %) pour de faibles temps de réaction (de 10 min à quelques heures selon les substrats).

2.3 - Oxydations en milieu acide par H_2O_2/WO_4^{2-}

2.3.1 - Des substrats difficiles : le Dibenzothiophène et ses dérivés

Le système catalytique H_2O_2/MoO_4^{2-} en microémulsions triphasiques à base de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ s'est avéré particulièrement efficace pour l'oxydation de sulfures aromatiques. Cependant, le système s'est avéré inefficace pour l'oxydation du dibenzothiophène.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Le dibenzothiophène et ses dérivés sont des composés soufrés présents dans les carburants pétroliers, source majeure de SO_x qui contribuent à la pollution de l'air et aux pluies acides.[209, 230] L'oxydation de ce type de composé est un des challenges actuels puisque les techniques classiques de désulfuration des carburants permettent difficilement de les supprimer et que simultanément les teneurs en soufre autorisées sont de plus en plus basses et exigent une désulfuration poussée des gazoles.[210, 230] L'hydrodésulfuration (HDS) est le procédé conventionnel utilisé actuellement pour la réduction des composés organo-soufrés dans les distillats pétroliers intermédiaires, précurseurs notamment du gazole. Ce procédé est un traitement à l'hydrogène en présence de catalyseur sous hautes pression et température (3-5 MPa, 360 °C) qui convertit les composés soufrés en H_2S.[209, 231] Si cette technique est particulièrement efficace pour la conversion des sulfures aliphatiques et acycliques, l'encombrement stérique du DBT et de ses dérivés abaissent la réactivité de ces composés face à l'HDS (figure 92)[231] et des conditions opératoires sévères sont requises pour les éliminer.[230]

Parmi les procédés de désulfuration poussée rapportés dans la littérature, on trouve entre autres l'adsorption sélective, l'extraction par liquides ioniques, les biodésulfurations et les désulfurations oxydantes (ODS pour *oxydative desulfurization*).[209] Grâce à des temps de réaction courts, une efficacité importante et une bonne sélectivité pour des conditions réactionnelles ambiantes, l'ODS associée à l'extraction des sulfones produites est vue comme la méthode la plus prometteuse, alternative à l'HDS.[210]

Les études portées sur l'ODS ont employé divers agents oxydants, comme NO_2, *tert*-butyl-hydroperoxyde et H_2O_2.[209] Pour les ODS avec H_2O_2, les systèmes efficaces sont généralement obtenus en présence d'un catalyseur à base de métaux de transition et en milieux acides.[209] Quelques exemples de systèmes catalytiques rencontrés dans la littérature pour l'oxydation du DBT et de ses dérivés sont présentés en annexe 3.

L'oxydation de ce type de substrat nécessite généralement un excès d'oxydant et/ou une température supérieure à l'ambiante. De plus, l'oxydation du DBT mène à la formation exclusive de sulfone ($DBTO_2$). Dans la littérature, très peu d'articles rapportent la préparation du sulfoxide de DBT (DBTO) par oxydation du DBT.[232] Parmi les systèmes catalytiques efficaces pour l'oxydation du DBT par H_2O_2, beaucoup sont des catalyseurs à base de tungstène et de molybdène. Trakarnpruk *et al.*, qui ont étudié une série de polyoxométallates en tant que catalyseur pour l'ODS de dérivés pétroliers et comparé l'efficacité des phosphomolybdates et phosphotungstates, ont mis en évidence que les catalyseurs à base de tungstates sont les plus efficaces pour l'ODS.[233]

Les procédés pour l'ODS ne doivent pas seulement permettre une oxydation efficace du DBT et de ses dérivés, ils doivent également permettre une séparation des produits formés et une récupération du gazole aisées. Dans leur étude, Al-Shahrani et ses collaborateurs mettent en avant un procédé biphasique sans solvant additionnel où les sulfones formées sont séparées de la fraction gazole par extraction au méthanol.[209]

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

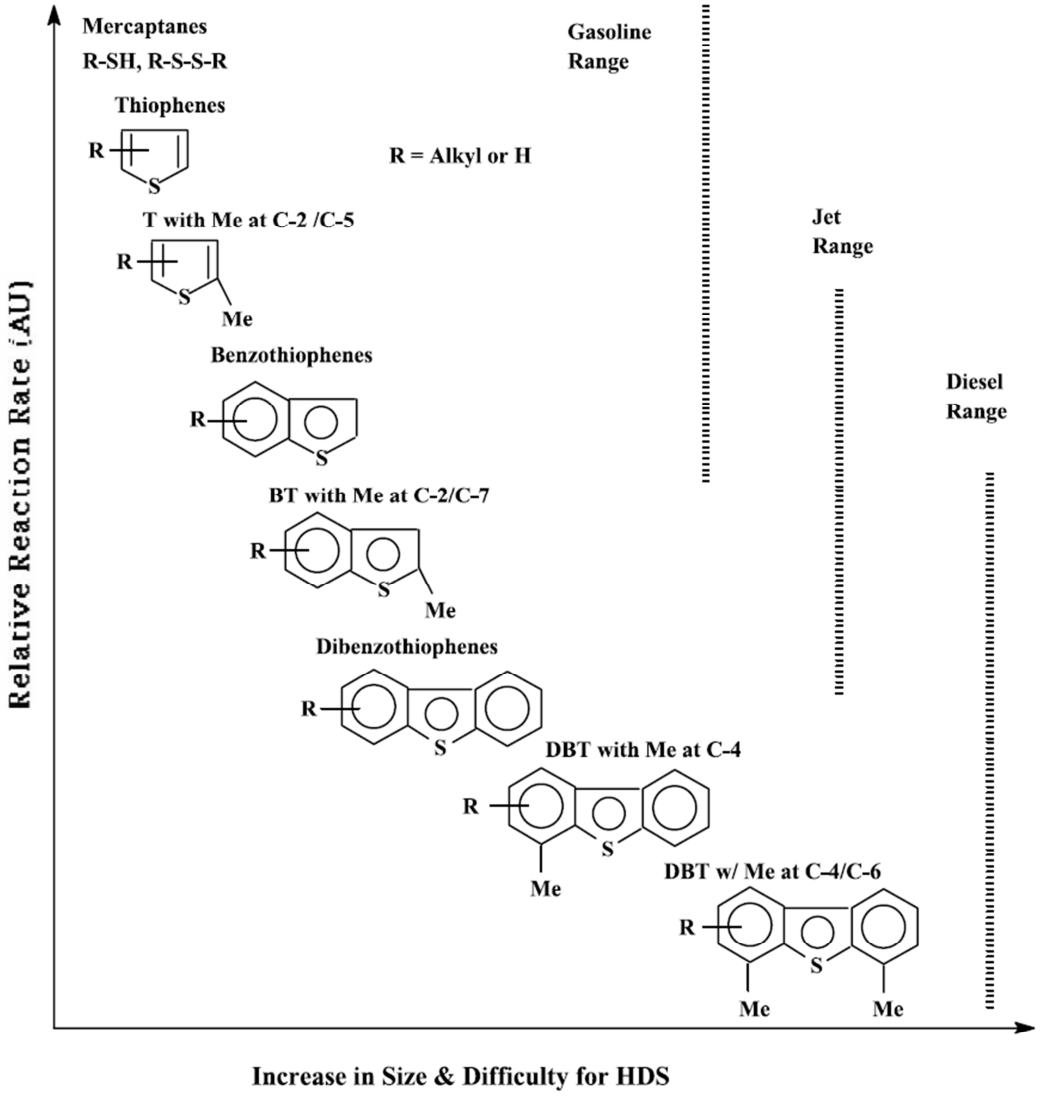


Figure 92. *Extrait de la référence 231 : réactivité de divers composés organo-soufrés vis-à-vis de l'HDS.*

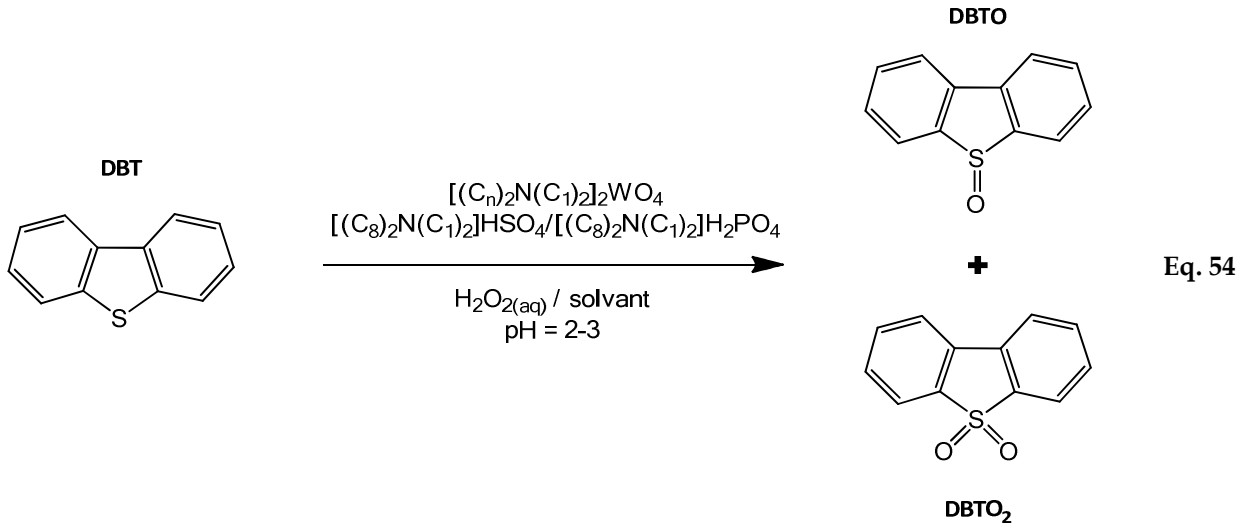
D'un point de vue mécanisme, Sato *et al.* qui ont oxydé le DBT par catalyse par transfert de phase en combinant l'utilisation d'un catalyseur Na_2WO_4, d'un acide phosphonique C_6H_5-PO_3H_2 et d'un ammonium quaternaire hydrophobe acide $[(C_8)_3NC_1]HSO_4$, ont établi un mécanisme réactionnel faisant intervenir un complexe de bis(peroxo)tungsten, transporté en phase organique via l'ammonium quaternaire. [220] Dans ces conditions, la fonction sulfure est très réactive, et la présence du ligand phénylphosphate entraîne une augmentation importante de l'électrophilie du bis(peroxo)tungstate qui devient plus électrophile que H_2O_2.[4, 220] Ils parviennent dans ces conditions relativement douces à oxyder proprement et efficacement plusieurs sulfures dont le DBT.

C'est dans ce contexte que nous avons choisi d'étudier l'oxydation du DBT en systèmes triphasiques acides, en combinant l'action de tensioactifs catalytiques à base de tungstate, $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ et $[(C_{10})_2N(C_1)_2]_2WO_4$, et de tensioactifs à contre-ions acides, $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$ et $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

2.3.2 - Oxydation du DBT en microémulsions oxydantes acides



Eq. 54

L'efficacité des microémulsions oxydantes acides a été étudiée pour l'oxydation du DBT afin de développer un procédé pour la désulfuration oxydante du gazole. Divers paramètres et leurs effets en terme de conversion et sélectivité ont été étudiés (concentration en H_2O_2, solvant, système de Winsor, composition du mélange de tensioactifs). Pour toutes ces expériences, le rapport volumique eau/solvant est fixé à 1, la réaction est effectuée à 25 °C et le pH du milieu pendant la réaction est le pH naturel du mélange de tensioactifs, soit pH ≈ 2-3.

Au vu des résultats rassemblés dans le tableau 53, le mélange de tensioactifs utilisé semble particulièrement efficace pour l'oxydation du DBT par H_2O_2.

Pour des quantités de H_2O_2 nettement inférieures à la plupart des systèmes d'ODS rencontrés dans la littérature, les conversions et rendements sont élevés pour un temps de réaction très court (15 min). Ainsi, pour un rapport molaire H_2O_2/DBT de seulement 1,5, la conversion est supérieure à 95 % et conduit à la formation d'un mélange DBTO/DBTO$_2$. Si le rapport molaire H_2O_2/DBT est abaissée à 1, la conversion n'est pas totale, mais tout de même élevée (73 %) et avec une plus grande proportion de DBTO, produit difficile à obtenir par ODS.[232]

Tableau 53. *Oxydation du DBT dans le système eau/AcOtBu/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$. Conditions : [DBT] = 0,2 M, T = 25 °C, Δt = 15 min, mélange de tensioactifs : $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ (30mM) / $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ (120mM) / $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$ (30mM).*

entrée	$[H_2O_2]$ (M) [équiv. / DBT]	Conversion (%)	Sélectivité	
			DBTO (%)	DBTO$_2$ (%)
1	0,5 [2,5]	100	0	100
2	0,3 [1,5]	96	47	53
3	0,2 [1]	73	67	33

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

D'un point de vue pratique, les produits formés (DBTO et $DBTO_2$) précipitent à plus de 95 %, ce qui rend leur élimination très aisée. Cependant, l'addition du substrat au mélange réactionnel induit la modification du type de Winsor formé par le système. Sans DBT, les systèmes correspondants sont triphasiques (voir chapitre 2) et avec DBT, les systèmes pendant et après réaction sont de type Winsor I. Nous avons par conséquent modifié le système, trop hydrophile, en faisant varier les paramètres susceptibles d'augmenter l'affinité entre le mélange de tensioactifs et la phase organique afin de retrouver un système triphasique (tableau 54).

Tableau 54. *Oxydation du DBT dans le système $H_2O_{2(aq)}$ (0,3M)/AcOtBu/$[(C_n)_2N(C_1)_2]_mX$. Conditions : Δt = 15 min, T = 25 °C, [DBT] = 0,2M, mélange de tensioactifs : $[(C_n)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ (30mM) avec n = 8 ou 10 / $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ (120mM) / $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$ (X mM).*

entrée	n	$[[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4]$ (mM)	Winsor final	Conversion (%)	Sélectivité	
					DBTO (%)	$DBTO_2$ (%)
1	8	30	I	96	47	53
2	10	30	I	94	53	47
3[a]	10	30	I	90	38	62
4	10	0	III	17	100	0
5	10	7	III	96	54	46

[a]*solvant = toluène*

L'allongement de la partie hydrophobe du tensioactif catalytique, de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ à $[(C_{10})_2N(C_1)_2]_2WO_4$ (entrée 2), ne permet pas de retrouver un système triphasique et ne modifie pas significativement l'efficacité de l'oxydation du DBT. Le même comportement physique est observé lorsque AcO*t*Bu est remplacé par le toluène (entrée 3), et la conversion est sensiblement diminuée sans doute à cause de la plus grande proportion de $DBTO_2$ formée. Nous avions remarqué, lors de l'étude du comportement physicochimique des systèmes eau/solvant/tensioactif pour les mélanges $[(C_n)_2N(C_1)_2]_2WO_4$/$[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$/ $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$, que la quantité de $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$ introduite influence fortement le type de système formé. Nous avons donc examiné l'oxydation du DBS en l'absence de $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$ (entrée 4) et avec une quantité réduite (entrée 5). Le système sans $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$ est nettement moins efficace que les systèmes précédents, avec seulement 17 % de conversion pour le même temps de réaction, mais avec une sélectivité totale en sulfoxyde. Par contre, lorsqu'une faible quantité de $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$ est maintenue, le système catalytique semble garder toute son efficacité, avec une conversion, une sélectivité et un rendement isolé sensiblement égaux aux précédentes oxydations, et le mélange réactionnel reste triphasique pendant et après la réaction.

Cette dernière expérience permet d'oxyder une quantité importante de DBT avec un système triphasique, idéal d'un point de vue pratique : précipitation quasi totale des produits d'oxydation et récupération aisée du mélange de tensioactifs en phase microémulsion.

D'un point de vue mécanisme, plusieurs intermédiaires réactionnels peuvent être envisagés d'après la littérature pour le système catalytique utilisé.[220, 234-238] Un examen complémentaire du système est nécessaire pour identifier la/les espèce(s) intermédiaire(s) mise(s) en jeu et établir le mécanisme réactionnel de l'oxydation du DBT dans les conditions étudiées.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

L'application du système catalytique pour la désulfuration oxydante de carburants a été simulée à partir d'un mélange d'hydrocarbures (tétrahydronaphthalène (30%) /décahydronaphthalène (40%) /dodécane (30%) en volumes) contenant 0,4 M de DBT. Pour ces expériences, la phase organique est constituée du mélange à désulfurer et d'AcO*t*Bu) avec un rapport volumique 1/3, soit une concentration en DBT dans le système de 0,05M. L'eau oxygénée est ajoutée avec un rapport molaire H_2O_2/DBT de 3. Le mélange de tensioactifs est constitué de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ (30 mM), $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ (120 mM) et $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$ (30 mM). Pour toutes les expériences, 100% du DBT contenu est converti en sulfone avec une précipitation de plus de 95% de $DBTO_2$ formée. L'efficacité du système est donc validée dans ces conditions. Cependant, la présence d'hydrocarbures en phase organique modifie fortement sa polarité globale et les systèmes de microémulsion obtenus sont de type Winsor I. L'utilisation d'un solvant plus polaire, AcOBu, ou l'allongement de la partie hydrophobe du tensioactif catalytique, n'ont pas permis pas de retrouver un système triphasique. Par ailleurs, lors des expérimentations, la perte du système triphasique était observée dès l'ajout de la première goutte du mélange d'hydrocarbures.

Les systèmes de microémulsion biphasiques de type Winsor I ne sont cependant pas incompatibles avec l'ODS. En effet, la précipitation quasi totale de $DBTO_2$ permet se séparer aisément les produits formés de la phase organique. Ensuite, la récupération du gazole désulfuré pourrait être obtenue après simple séparation de la phase organique suivie d'une évaporation du solvant. Seul le recyclage du mélange de tensioactifs n'est pas aussi facilité que dans le cas de systèmes triphasiques. Il est néanmoins possible d'envisager des solutions alternatives permettant une réutilisation de la phase aqueuse. Par exemple, pour une concentration en H_2O_2 plus élevée, le recyclage du système consisterait simplement en l'ajout d'une nouvelle fraction de phase organique AcO*t*Bu/gazole, sans ajout complémentaire de H_2O_2. La concentration en H_2O_2 devra donc dans ce cas être calculée en fonction du nombre de cycles souhaités. Dans cette configuration, le nombre de cycles d'oxydation peut encore être augmenté en intégrant au procédé une étape de recyclage du mélange de tensioactifs consistant en l'obtention d'un système triphasique par ajout d'AcO*t*Bu pur suivi de la séparation de la phase microémulsion. Le procédé d'ODS serait réamorcé par ajout d'une solution fraîche de H_2O_2 concentrée et d'une nouvelle fraction AcO*t*Bu/gazole à cette phase microémulsion, contenant le mélange de tensioactifs. Un schéma du protocole proposé est présenté en figure 93.

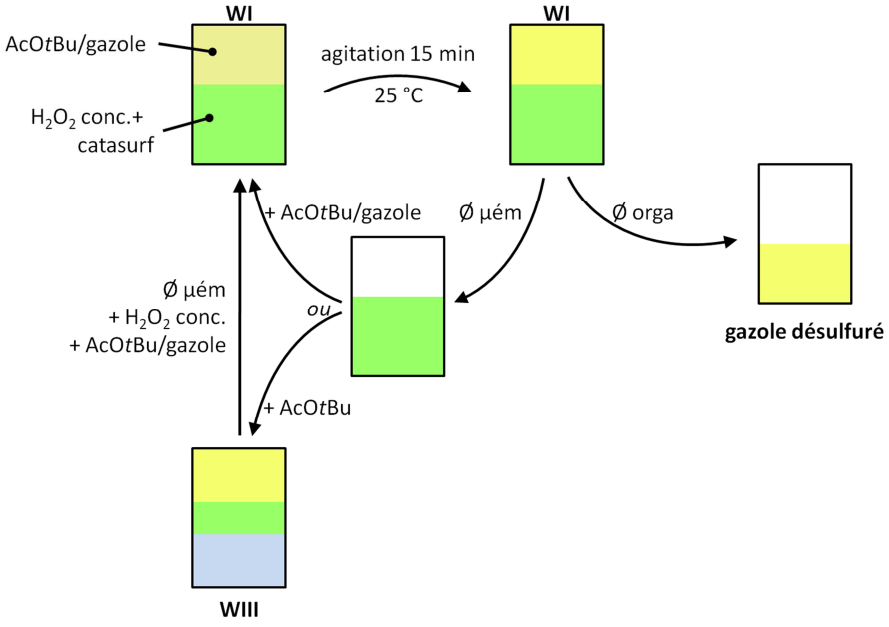


Figure 93. *Protocole proposé pour l'ODS de gazole en système de microémulsion polyphasique.*

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

3. Oxydation des oléfines

3.1- Etat de l'art

L'oxydation des hydrocarbures insaturés avec H_2O_2 en tant qu'oxydant terminal est une réaction très documentée qui couvre une grande diversité de milieux et de systèmes catalytiques.[212, 236, 239-240] Les oxydations accessibles à partir des systèmes H_2O_2/catasurfs développés dans le cadre de ce travail de thèse concernent deux grands types d'oxydations : d'une part, les oxydations impliquant l'oxygène singulet généré chimiquement par le système H_2O_2/MoO_4^{2-}, d'autre part, l'époxydation, pouvant mener au clivage de la liaison C=C selon les conditions expérimentales.

Dans sa thèse sur les microémulsions oxydantes triphasiques à base de molybdates d'ammonium quaternaires amphiphiles, Borde a étudié l'oxydation de composés organiques riches en électrons par $^1O_2$ issu de la décomposition catalytique de H_2O_2 par $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$.[11] Il a notamment réalisé la peroxydation de nombreux alcènes à l'échelle préparative en milieu triphasique à 25 °C, ce qui a permis de valider l'intérêt d'un système de microémulsion triphasique à base de catasurf. Afin d'étendre les domaines d'application des catasurfs, nous nous sommes intéressés à l'époxydation et au clivage oxydant des oléfines.

L'époxydation d'alcène est une des étapes clés dans la fonctionnalisation d'hydrocarbures. Si l'utilisation de peracides et hydroperoxydes organiques permet de réaliser facilement à l'échelle industrielle l'époxydation de nombreux composés, leur décomposition entraîne la formation de sous-produits (acides et alcools) qui sont autant de déchets à traiter.[237, 239] Il y a donc une forte demande pour le développement de méthodes d'époxydation économiquement et écologiquement plus favorables. Dans ce contexte, l'utilisation de H_2O_2 est une option intéressante puisque c'est un réactif facilement accessible, de relativement faible coût et dont le seul sous-produit est l'eau.

Peu de systèmes d'époxydation par H_2O_2 sans catalyseur sont décrits dans la littérature.[241] Wahlen et ses collaborateurs ont toutefois mis en évidence l'activation électrophile de H_2O_2 par les alcools acides (e.g. phénol) illustrée par l'époxydation efficace de divers alcènes, cycliques et aliphatiques, dans le phénol sans apport de catalyseur.[242] Les systèmes d'époxydation employant H_2O_2 en association avec divers catalyseurs font l'objet de très nombreuses études. Par exemple, dans le cas de catalyseurs non métalliques, Adam *et al.* recensent pas moins de 45 systèmes catalytiques différents pour l'époxydation d'alcène par H_2O_2 catalysée par des cétones.[243] Lane et Burgess ont quant à eux passé en revue les catalyseurs métalliques pour l'époxydation d'alcènes par H_2O_2 et dénombrent 15 catégories de catalyseurs (tableau 55) après l'examen de près de 200 articles.[236]

Les systèmes catalytiques à base de peroxomolybdates pour ce type de réaction conduisent généralement à de faibles sélectivités pour des quantités de catalyseur relativement importante et sous conditions opératoires sévères,[236] leur utilisation n'est de ce fait pas aussi répandue que celle des peroxotungstates.[212]

Dans la catégorie des catalyseurs à base de peroxotungstate, les systèmes dérivés d'acide tungstique (H_2WO_4), de phosphate et d'un agent de transfert de type ammonium ou phosphonium sont parmi les plus importants.[236] Ils sont, la plupart du temps, formés *in situ*, mais des complexes du type $(R_4N)_3\{PO_4(WO(O_2)_2)_4\}$, possédant de remarquables propriétés catalytiques, ont été isolés et caractérisés par Venturello et ses collaborateurs.[236, 244] Ce type de catalyseurs profite d'une chimie favorisant le transfert d'oxygène plutôt que la dismutation de H_2O_2 ce qui leur confère une efficacité plus importante que la plupart des autres catalyseurs d'époxydation.[236] De nombreux systèmes catalyseurs d'époxydation, constitués de dérivés de tungstène ou de phosphotungstène éventuellement associés à un ammonium quaternaire, dérivent de cet anion de Venturello, $\{PO_4(WO(O_2)_2)_4\}^{3-}$.[212, 235-236, 239-240] Il a par ailleurs été

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

démontré que cet anion est également l'espèce active issu de l'action de H_2O_2 sur $H_3PW_{12}O_{40}$ pour l'époxydation d'alcènes à partir des conditions de Ishii.[235, 238] D'autre part, il a également été démontré que l'anion $[W_2O_3((O_2)_4(H_2O)_2]^{2-}$ est une espèce active pour l'époxydation d'oléfines, cependant moins actif que ses homologues phosphorés.[235] Enfin, il est important de citer l'effet de synergie observé par Mahha *et al.* lors de l'utilisation conjointe d'ions phosphate et sulfate pour l'oxydation du cyclooctène à partir du système $WO_3.H_2O/H_2O_2$-H_2O-H_3O^+.[238] Un aperçu de la diversité de ces systèmes à base de peroxotungstates et de H_2O_2 est présenté en annexe 3.

Tableau 55. *Différentes catégories de catalyseurs métalliques pour l'époxydation d'alcènes par H_2O_2 selon Lane et Burgess.*[236]

	Catégories	*exemples*
Systèmes hétérogènes	Zéolites et hydrotalcites	$Mg_{10}Al_2(OH)_{24}CO_3$
	Catalyseurs « homogènes » sur support solide	*Complexes Mn^{III}-porphyrin sur silice*
Oxydes métalliques solubles	Polyoxometallates	$(R_4N)_6SiW_{10}Fe(OH_2)_2O_{38}$
	Peroxotungstates	$Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$
	Peroxomolybdates	$[(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O]$
	Méthyltrioxorhenium	$MeReO_3$
	Autres oxydes métalliques	$[Nb(O_2)_4]^{3-}$
Oxydes métalliques générés in situ	Dérivés de sélénium et d'arsenic	$PhAsO_3H_2$
	Sels simples de métaux	$MnSO_4$
Complexes de coordination	Porphyrines de manganèse	
	Porphyrines de fer	
	Complexes de Salen-Manganèse	
	Complexes de 1,4,7-triazacyclononane (TACN)	
	Complexes de pyridyleamine-Manganèse et pyridyleamine-Fer	
	Autres complexes de coordination *(Pt, Ru)*	

Deux mécanismes ont été évoqués pour l'époxydation des alcènes à partir de complexes de diperoxotungstates (figure 94) : [241]

- l'un, suggéré par Mimoun, où une coordination se crée entre le centre métallique et la double liaison, suivi d'une cycloinsertion et de la formation d'un métalladioxolane ;

- l'autre, avancé par Sharpless, dans lequel l'atome d'oxygène est directement transféré du peroxyde métallique à l'oléfine via un état de transition (*TS4*).

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

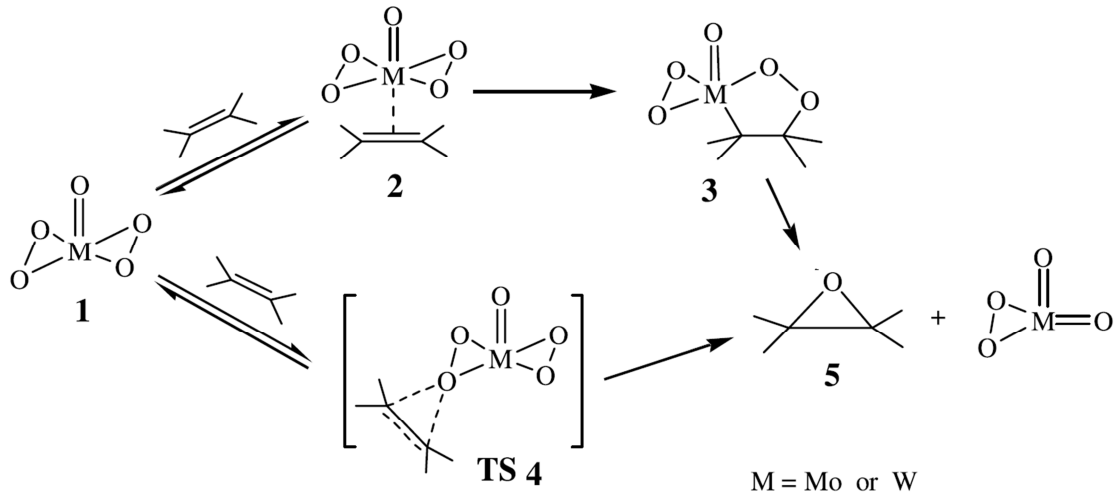


Figure 94. *Extrait de la référence 241 : mécanismes d'époxydation des oléfines par les diperoxométallates selon Mimoun et Sharpless.*

De récentes études mettent en évidence une attaque nucléophile des électrons π de l'alcène sur l'orbitale σ* de la liaison peroxo, et confirment donc le mécanisme proposé par Sharpless.[241]

Ce type de catalyseur est particulièrement efficace et peut, sous certaines conditions de concentration en H_2O_2 notamment, conduire à la formation d'acides carboxyliques ou d'aldéhydes par clivage oxydant de la double liaison. Quelques exemples de ces systèmes décrits dans la littérature sont rassemblés en annexe 3.

3.2- Epoxydation en milieu acide par $H_2O_2/[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$

3.2.1 - Oxydations comparatives du cyclooctène

Eq. 55

L'époxydation du cyclooctène, un substrat modèle des réactions d'époxydation, a été réalisée dans différents milieux réactionnels contenant le système catalytique amphiphile $[(C_n)_2N(C_1)_2]_2WO_4/[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4/ [(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$ afin d'étudier les paramètres pouvant influencer la conversion, les produits formés et le temps de réaction. Pour toutes les expériences, le rapport volumique eau/solvant a été fixé à 1. Dans tous les cas la sélectivité par rapport à l'époxyde, l'époxycyclooctane, était de 100%.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

En l'absence d'ions $H_2PO_4^-$, on note qu'aucune conversion du substrat n'est observée (tableau 56, entrée 1). Ils sont donc nécessaires pour la formation de l'intermédiaire peroxydé responsable de l'époxydation. L'efficacité d'intermédiaires phosphoperoxotungstates pour l'oxydation catalytique par H_2O_2 en phase liquide est bien documentée (annexe 3) et deux principaux intermédiaires sont généralement admis lors de l'époxydation d'alcènes, $[PO_4\{W_2O_2(\mu\text{-}O_2)_2(O_2)_2\}_2]^{3-}$ et $[HPO_4\{W_2O_2(\mu\text{-}O_2)_2(O_2)_2\}]^{2-}$, notamment formés dans les conditions de Venturello et dans les conditions d'Ishii.[245] Par ailleurs, Mahha e*t al.* ont récemment rapporté un effet de synergie lors de l'utilisation conjointe d'ions phosphate et sulfate pour des systèmes catalytiques à base de $WO_3.H_2O$ en présence d'un ammonium quaternaire CTP.[238] Ils démontrent par RMN ^{31}P que ces conditions, i.e. présence des ions phosphates et sulfates, entraînent uniquement la formation de l'ion $[PO_4\{W_2O_2(\mu\text{-}O_2)_2(O_2)_2\}_2]^{3-}$.

D'après les travaux décrits dans la littérature, la réaction nécessite un milieu acide. Pour une valeur de pH de 6 (tableau 56, entrée 2), la réaction est très vite limitée, avec seulement 15% de conversion obtenus dès 30 min de réaction. Lorsque le pH est abaissé à 2 (tableau 56, entrée 3), pour un même rapport molaire H_2O_2/cyclooctène fixé à 1,5, près de 90% du substrat introduit est converti en 30 min. Après 2 h de réaction, la conversion maximale est atteinte et est quasiment totale. Un excès plus important de H_2O_2 (tableau 56, entrée 4) ne permet pas d'accélérer la cinétique de la réaction, avec des conversions à 30 min et 2 h sensiblement égales pour 1,5 et 5 équivalents de H_2O_2 par rapport au substrat. L'effet de la température sur la cinétique de la réaction est par contre fortement prononcé, avec 2 h de réaction nécessaires pour convertir 90% du substrat à 25 °C (tableau 56, entrée 5) contre seulement 30 min à 50 °C.

Tableau 56. *Oxydation du cyclooctène (0,1 M) dans le système eau/toluène/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$. Composition du mélange de tensioactifs : $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ (58 mM) / $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ (114 ou 228 mM) / $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$ (0 ou 60 mM).*

entrée	$[H_2PO_4^-]$ (mM)	$[HSO_4^-]$ (mM)	pH	$[H_2O_2]$ (M)	T (°C)	Conversion (%)		
						30 min	2 h	4 h
1	**0**	228	2	0,15	50	0	0	0
2	60	**114**	**6**	0,15	50	15	15	15
3	60	228	2	0,15	50	89	98	98
4	60	228	2	**0,5**	50	85	100	100
5	60	228	2	0,5	**25**	32	91	100

Pour des quantités de tensioactifs et de catalyseur réduites d'un facteur 2 (partie expérimentale), le système catalytique reste très efficace et l'époxydation totale de 0,1 M de cyclooctène est obtenue en moins de 2h. La cinétique de la réaction semble cependant sensiblement affectée par la diminution de la quantité de catalyseur, puisque la conversion après 30 min de réaction est légèrement plus faible pour 29 mM de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ que pour 58 mM. La réaction effectuée dans les mêmes conditions mais à 25°C nécessite entre 3h et 4h de réaction pour atteindre une conversion quasi totale du cyclooctène.

Si le mélange $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$/$[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$/$[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$ convient à l'époxydation du cyclooctène dans des conditions douces et en un temps de réaction raisonnable, les systèmes décrits ci-dessus souffrent cependant d'un problème de comportement de phase. En effet, les systèmes

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

H_2O_2/(solvant+substrat)/tensioactifs étudiés, qui conduisent à des systèmes triphasiques en l'absence de substrat, sont biphasiques (Winsor I) pour toutes les expériences, au début et à la fin de la réaction. La présence du substrat et/ou du produit, combinée aux variations de concentration en H_2O_2, perturbe donc l'équilibre entre les affinités du mélange de tensioactifs pour les phases organique et aqueuse.

L'affinité des tensioactifs pour la phase aqueuse est trop prononcée, puisque le système de microémulsion observé est de type Winsor I. Remplacer le tensioactif catalytique par son homologue à chaînes décyles, sensiblement plus hydrophobe, a permis d'obtenir à nouveau un système triphasique en début de réaction (partie expérimentale). Cependant, l'époxydation du substrat, en abaissant la concentration en H_2O_2 dans le système entraîne une perturbation du comportement de phase du mélange qui devient à nouveau Winsor I. Le même phénomène de déstabilisation du système par le produit de la réaction avait été observé dans le cas de l'oxydation du DBT dans un système similaire (partie 2.3.2) et le problème a été résolu en abaissant la concentration en $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$, sans effet négatif sur la conversion. De la même manière, diminuer par un facteur 2 la concentration en $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$ a permis de retrouver un système de type Winsor III en début et en fin de réaction dans le cas de l'époxydation du cyclooctène, sans effet indésirable sur la conversion et le temps de réaction.

L'époxydation de 0,1 M de cyclooctène a donc été réalisée sélectivement et quantitativement dans un système de microémulsion oxydante triphasique à base de $[(C_{10})_2N(C_1)_2]_2WO_4$/$[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$/ $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$ à 25 °C, en présence d'un léger excès de H_2O_2 (1,5 équiv.) et avec une conversion quasi totale du substrat en 4h (figure 95).

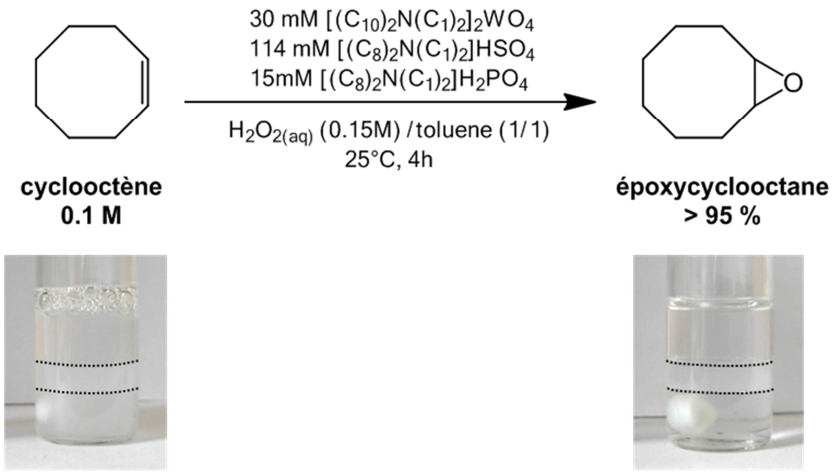


Figure 95. *Oxydation du cyclooctène (0,1 M) dans le système de microémulsion oxydante triphasique à base de catasurfs.*

3.2.2 - Epoxydation du β-citronellol et du cyclohexène

Ce système catalytique a également été appliqué à l'oxydation de deux autres substrats : le β-citronellol et le cyclohexène.

Dans le cas du β-citronellol, 95% du substrat introduit (0,1M) est converti après seulement 30 min de réaction à 50 °C. Cependant, le produit formé dans ce cas est le diol et non l'époxyde qui est hydrolysé par le milieu (figure 96). De plus, le système, triphasique en début de réaction, est biphasique (Winsor I) en fin de réaction. Le système de microémulsion oxydante proposé est donc particulièrement sensible aux faibles variations de composition du milieu.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

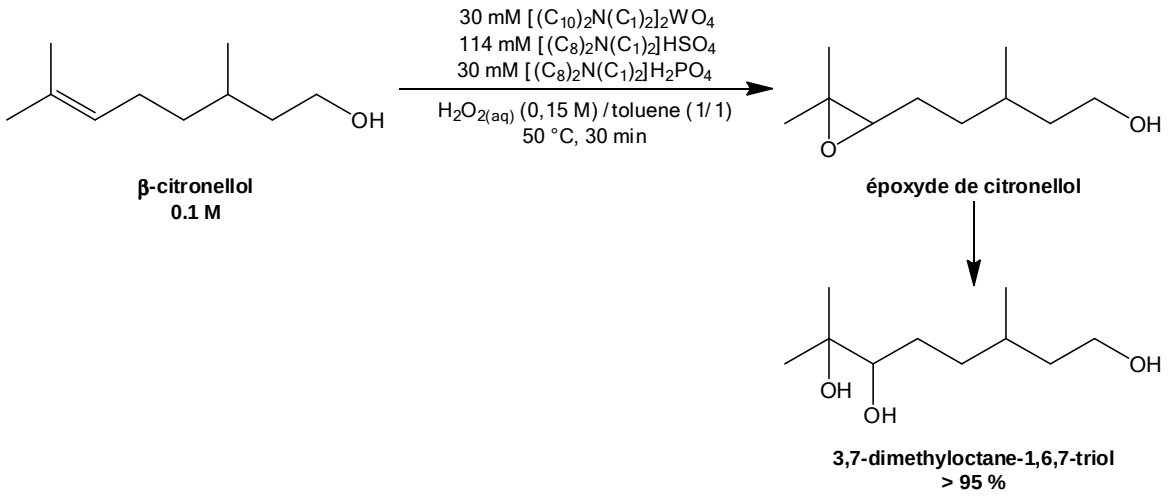


Figure 96. *Oxydation du β-citronellol (0,1 M) dans le système de microémulsion oxydante triphasique à base de catasurfs.*

Dans le cas de l'oxydation du cyclohexène, des conditions expérimentales semblables ont permis la conversion quasi totale du substrat à 50°C et en 8h (figure 97), mais le système souffre ici aussi d'une déstabilisation du comportement de phase et le système après réaction est de type Winsor I.

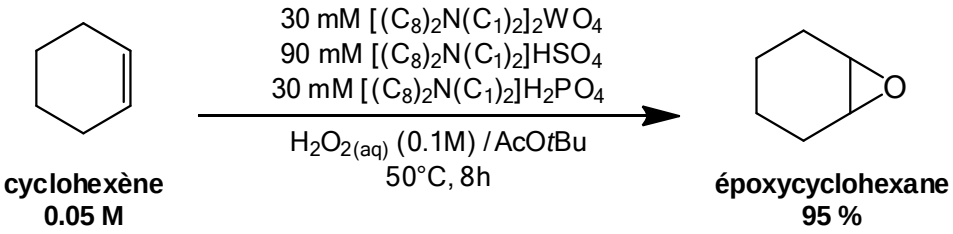


Figure 97. *Oxydation du cyclohexène (0,05 M) dans le système de microémulsion oxydante à base de catasurfs*

Des systèmes catalytiques similaires décrits dans la littérature rapportent l'oxydation du cyclohexène en acide adipique en présence de quantités de H_2O_2 plus importantes.[246-252] Il est donc possible d'envisager, pour de futurs travaux, l'application des systèmes de microémulsion oxydante acide pour la préparation d'acide adipique à partir de cyclohexène en milieu triphasique, puisque le mécanisme généralement admis fait intervenir divers intermédiaires, dont l'époxyde (figure 98).

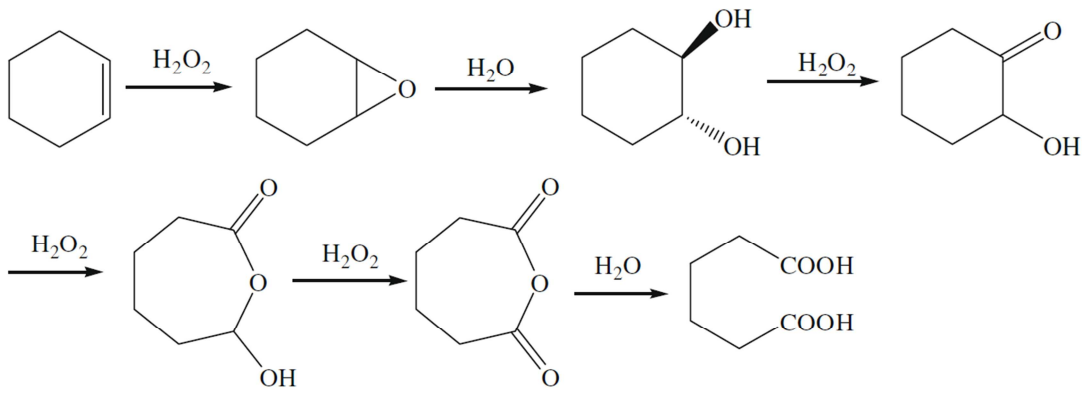


Figure 98. *Extrait de la référence 251: mécanisme d'oxydation du cyclohexène en acide adipique par H_2O_2.*

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

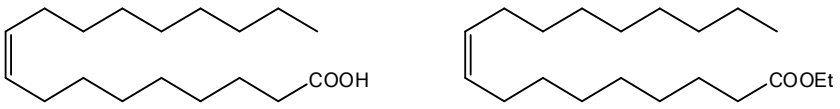
Pour résumer, le concept de microémulsions triphasiques oxydantes acides a été appliqué avec succès à l'époxydation d'oléfines (cycloalcènes, β-citronellol. L'efficacité du système, en termes de conversion, sélectivité et temps de réaction, est comparable aux systèmes rapportés dans la littérature, avec un traitement du milieu réactionnel ultra simplifié grâce à la ségrégation des différents constituants du mélange dans les trois phases du système. Cependant, le système est sensible et est rapidement déstabilisé par la présence du substrat et/ou des produits de la réaction. Il est donc essentiel d'ajuster les paramètres de formulation (solvant, partie amphiphile du catasurf, quantité de $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$) selon le substrat à oxyder.

3.3- Clivage oxydant de dérivés de l'acide oléique en systèmes de microémulsion oxydante acides

Les travaux présentés dans cette partie ont été réalisés dans les laboratoires de DSM Inovative Synthesis (Geleen, The Neederlands), à l'occasion d'une collaboration avec M. Paul ALSTERS.

Les voies de synthèses à partir de composés organiques gras insaturés font l'objet d'une grande attention.[239] En effet, le traitement des huiles végétales par des réactions industrielles simples conduit à l'obtention de nombreux composés gras insaturés, avec des puretés suffisamment élevées pour que ces dérivés soient utilisables pour la synthèse de composés chimiquement purs.[239] Le développement de nouvelles voies de synthèse éco-compatibles faisant intervenir ces composés gras insaturés est donc un des challenges industriels actuels.

Nous nous intéressons ici à l'application du concept de catasurfs et de microémulsions triphasiques oxydantes pour le clivage de composés gras insaturés en aldéhydes via une perhydrolyse de l'époxyde. Les composés concernés sont l'acide oléique et l'oléate d'éthyle.



acide oléique **oléate d'éthyle**

Le mécanisme de clivage envisagé ici (figure 99) implique trois étapes faisant intervenir deux intermédiaires : l'époxyde et le β-hydroxyhydroperoxyde (noté HHP).

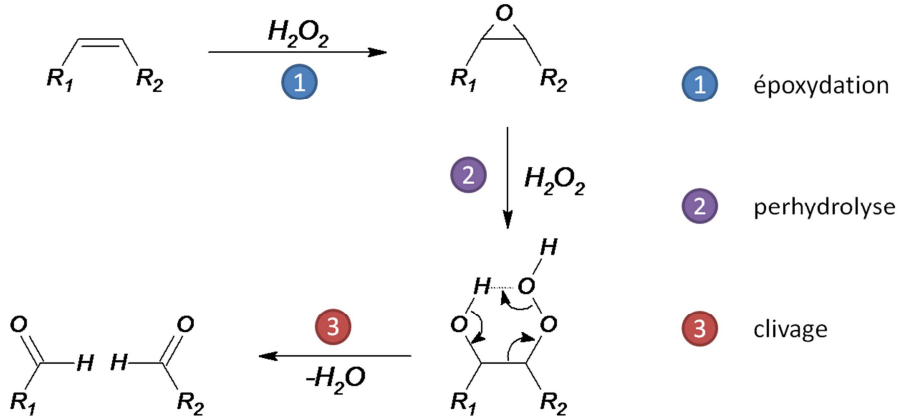


Figure 99. *Mécanisme général du clivage de la fonction alcène en aldéhydes via l'intermédiaire HHP.*[253-254]

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

3.3.1 - Epoxydation des dérivés de l'acide oléique

L'époxydation est la première étape du mécanisme de clivage envisagé. Les substrats ont donc été oxydés en systèmes triphasiques à base de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ et de tensioactifs acides ($[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ et $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$, pH = 2). D'après les conditions réactionnelles des systèmes rencontrés dans la littérature, nous avons choisi de mener les réactions à 100°C, ordre de température permettant d'observer l'oxydation des substrats en quelques heures[253, 255-256] contre plus de 24 h à température ambiante.[257] Pour des raisons pratiques et de sécurité, le mode de chauffage choisi est un chauffage par micro-onde, permettant de travailler en tube clos résistant à une pression de 10 bars avec une régulation automatique de la température. Les résultats obtenus, en termes de conversion et sélectivité, après 1 h de réaction sont rassemblés dans le tableau 57.

Tableau 57. *Epoxydation de l'oléate d'éthyle et de l'acide oléique dans le système $H_2O_{2(aq)}$ (35%)/toluène/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$, réactions menées pendant 1 h à 100 °C (chauffage par micro-ondes) avec 0,2 M de substrat. Composition du mélange de tensioactifs : $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ (10 mM) / $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ (40 mM) / $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$ (5 mM).*

entrée	substrat	Winsor initial	Winsor final	Conversion (%)	Sélectivité en époxyde (%)
1	Acide oléique	III	II	100	85
2	Oléate d'éthyle	III	III	40	100

Le système amphiphile catalytique à base de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$, $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ et $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$, permet l'époxydation efficace des composés gras insaturés. On remarque d'après ces résultats que, dans les mêmes conditions, la fonction terminale du substrat influence fortement l'efficacité de la réaction, avec une conversion totale de l'acide oléique contre seulement 40% de conversion pour l'oléate d'éthyle et une sélectivité envers l'époxyde variable. Dans le cas de l'époxydation de l'acide oléique, on obtient une sélectivité de 85% d'époxyde accompagnée de la formation de diol (≈ 10 %) et d'autres sous-produits résultant probablement d'une oligomérisation des époxydes et/ou diols.[255] D'autre part, la conversion totale de l'acide oléique en acide 9,10-époxystéarique entraîne une transition de phase Winsor III → Winsor II, due à la formation de diol qui apporte une hydrophilie non négligeable et abaisse l'EACN global de la phase organique. D'un point de vue pratique, si un système Winsor I permet de conserver la récupération aisée du produit dans la phase organique, les systèmes Winsor II sont plus problématiques puisque, dans ce cas, le produit formé réside dans la phase microémulsion avec le tensioactif. L'époxydation de l'acide oléique en système triphasique nécessitera un ajustement de la formulation du milieu réactionnel (solvant d'EACN plus élevé, composition du mélange de tensioactifs différente).

3.3.2 - Perhydrolyse du 9,10-époxystéarate d'éthyle

La perhydrolyse des époxydes est une réaction relativement peu décrite dans la littérature.[237, 253, 258-259] Antonelli *et al.*, dans leur étude sur le clivage oxydant des alcènes en acides carboxyliques par le système catalytique $H_2O_2/\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$, ont mis en évidence deux mécanismes réactionnels principaux pour cette réaction : l'hydrolyse et la perhydrolyse de l'époxyde formé par la première oxydation du substrat (figure 100).[237] Il apparaît de leurs résultats que le mécanisme de perhydrolyse est plus marqué lors de l'oxydation d'alcènes aliphatiques longs que lors de l'oxydation de cyclo- et aryl- alcènes. De plus, il est important de rappeler que le mécanisme de perhydrolyse est d'autant plus favorisé que la quantité d'eau dans le système est faible.[258]

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

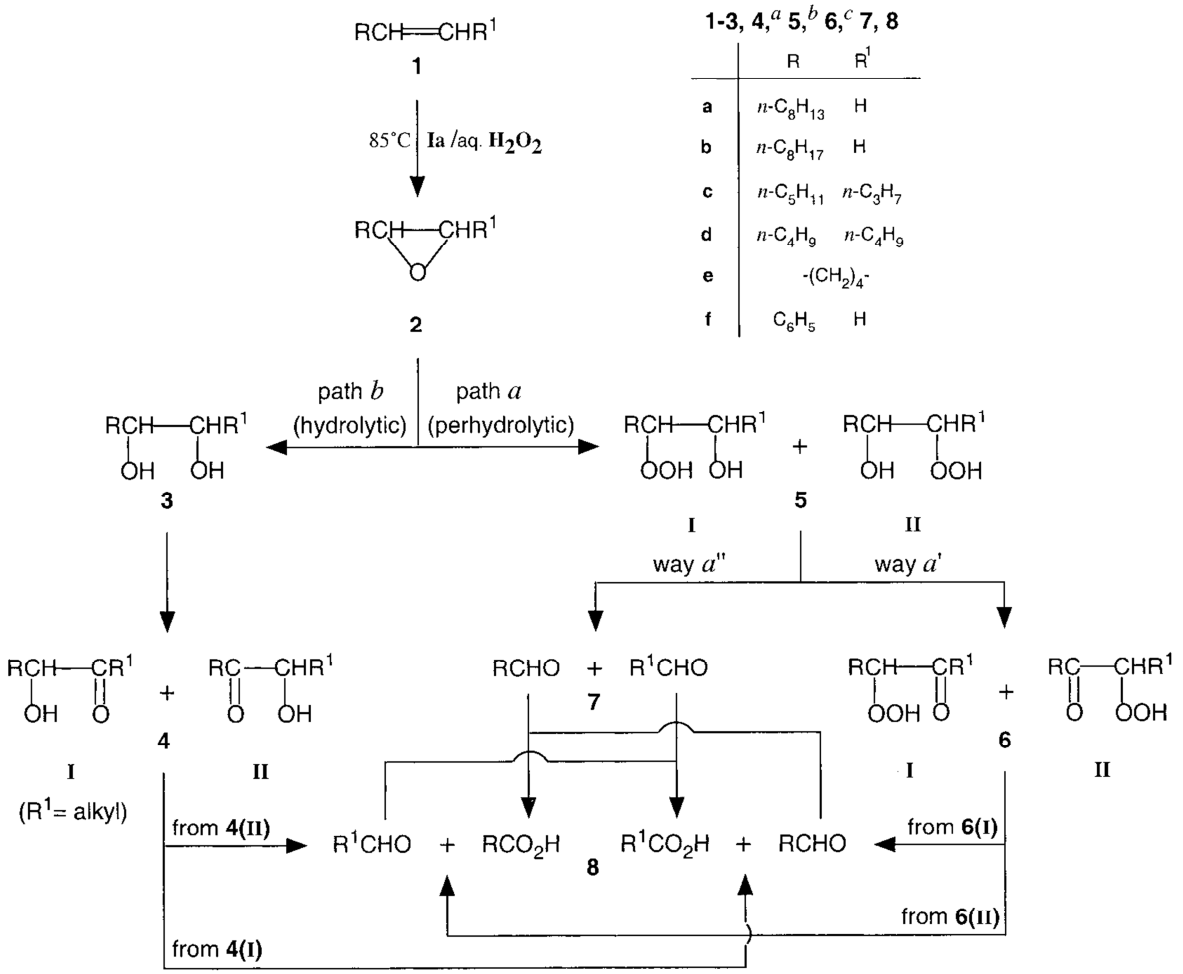


Figure 100. *Extrait de la référence 237 : Mécanismes parallèles d'hydrolyse et de perhydrolyse des époxydes.*

Nous avons réalisé la perhydrolyse de l'époxyde de l'oléate d'éthyle en systèmes de microémulsion à base de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$/$[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$/ $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$ et étudié les effets de la concentration en H_2O_2 et du temps de réaction sur la réaction (tableau 58).

Tableau 58. *Perhydrolyse du 9,10-époxystéarate d'éthyle (0,2M) à 100°C (micro-ondes) dans le système $H_2O_{2(aq)}$ /solvant/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$. Composition du mélange de tensioactifs : $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ (10 mM) / $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ (40 mM) / $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$ (5 mM). Milieu réactionnel acidifié à pH=1 par ajout de H_2SO_4.*

entrée	$[H_2O_2]$ (%)	$t_{réaction}$ (min)	Winsor initial	Winsor final	Conversion (%)	Sélectivité	
						HHP[d] (%)	Diol (%)
1[a]	50	40	III	II	85	20	10
2[b]		5	I	III	65	20	10
3[c]	70	15	I	III	100	40	20
4[a]		40	III	II	100	30	10

Solvant : [a]toluène, [b]pseudo-cumène, [c]p-xylène
[d]HHP = hydroxyhydroperoxyde

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Les conditions expérimentales étudiées conduisent à la perhydrolyse partielle du substrat, la conversion du substrat étant favorisée par une concentration élevée en H_2O_2 (tableau 58, entrées 1 et 4). Si la vitesse de la réaction est élevée, avec une conversion totale en moins de 15 min à 100 °C, on note toutefois que la quantité de HHP formé reste très limitée avec une sélectivité maximale de 40% atteinte après 15 min de réaction. Dans tous les cas étudiés, la perhydrolyse est concurrencée par l'hydrolyse de l'époxyde avec un rapport diol/HHP de 1/2. Enfin, prolonger le temps de réaction entraîne une diminution de la concentration en HHP (tableau 58, entrées 3 et 4), perte qui peut être due soit à la déshydratation de la molécule, soit à une réaction secondaire. Ces réactions concurrentes rendent donc la préparation de l'intermédiaire HHP particulièrement délicate. De plus, ici encore, l'oxydation du substrat induit une transition Winsor III → Winsor II en fin de réaction. Il est nécessaire de commencer la réaction dans un système de type Winsor I pour obtenir un système triphasique en fin de réaction (tableau 58, entrées 2 et 3).

Nous avons ensuite évalué le clivage du HHP à haute température. Après séparation des phases du mélange réactionnel biphasique obtenu à l'entrée 3 (tableau 58), la phase organique, exempte de tensioactif puisque le système est de type Winsor I, a été exposée à une température de 115 °C pendant 15 min (chauffage par micro-ondes). L'analyse du milieu après ce traitement montre une conversion totale du HHP avec une sélectivité en aldéhydes (nonanal et 9-oxononanoate d'éthyle) de l'ordre de 25%, le diol et les autres produits présents n'étant pas affectés par le traitement.

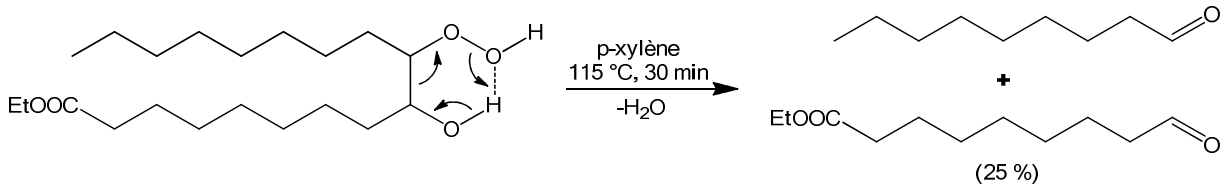


Figure 101. *Clivage de l'hydroxyhydroperoxystearate d'éthyle.*

3.3.3 - Clivage oxydant de dérivés de l'acide oléique

Le clivage oxydant monotope de l'acide oléique et de l'oléate d'éthyle en systèmes de microémulsion oxydante à base de catasurfs a été examiné. Le tableau 59 rassemble les conditions expérimentales et les résultats obtenus pour les différents substrats.

Tableau 59. *Oxydation de l'oléate d'éthyle et de l'acide oléique dans le système $H_2O_{2(aq)}$ (70%)/toluène/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$, pendant 30min à 100 °C (chauffage par micro-ondes) avec 0,2M de substrat. Composition du mélange de tensioactifs : $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ (10 mM) / $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ (40 mM) / $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$ (5 mM). Milieu réactionnel acidifié à pH = 1 par ajout de H_2SO_4.*

entrée	Substrat	Winsor initial	Winsor final	Conversion (%)	Produits formés
1	Oléate d'éthyle	III	II	95	Epoxyde (8%) HHP (49%) Diol (17%) Autres
2	Acide oléique	III	III	95	HHP (10%) Diol (16%) Acides carboxyliques (n.d.) Autres
3[a]	Acide oléique	I	III	100	Epoxyde (70%) HHP (25%) Diol (5%)

[a]*sans H_2SO_4, pH = 2.*

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Dans tous les cas, la conversion du substrat est quasi totale, par contre, la composition des produits formés diffère nettement. L'oxydation de l'oléate d'éthyle semble être plus lente avec la formation d'époxyde, de diol et de HHP, tandis que l'oxydation de l'acide oléique conduit au clivage partiel des composés en acides carboxyliques. La présence de HHP résiduel dans le milieu suggère un mécanisme de clivage des alcènes en aldéhydes selon le mécanisme évoqué précédemment, suivi d'une suroxydation rapide des aldéhydes en acides carboxyliques provoquée par la forte concentration en H_2O_2 du milieu (figure 102). Il n'est pas non plus exclu que la formation des acides carboxyliques soit également due à un mécanisme d'oxydations successives faisant intervenir le diol, similaire au mécanisme évoqué pour l'oxydation du cyclohexène en acide adipique (partie 3.2.2).

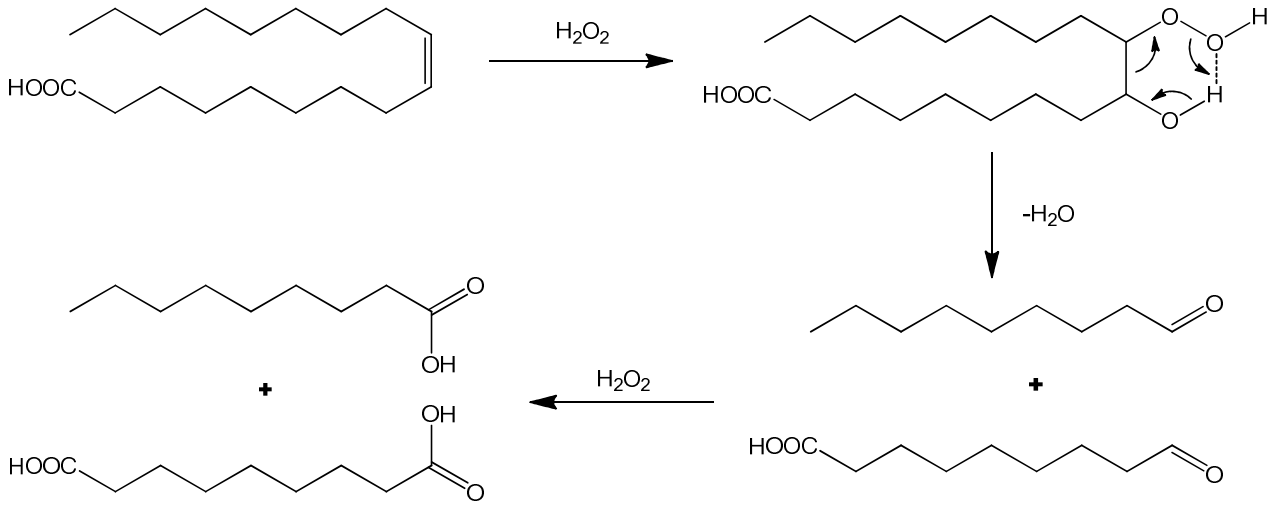


Figure 102. *Mécanisme de clivage proposé pour la formation d'acides carboxyliques à partir de l'acide oléique dans le système Winsor III $H_2O_{2(aq)}$ (70%) /toluène/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$ (X = WO_4^{2-}/$H_2PO_4^-$/HSO_4^-).*

On remarque (entrée 3, tableau 59) que la réaction conduite en milieu moins acide (pH = 2) ne permet pas d'observer le clivage de l'acide oléique. Dans ces conditions, les produits formés sont exclusivement l'époxyde, le diol et le HHP. Par ailleurs, ces conditions, plus douces, semblent favoriser le mécanisme de perhydrolyse de l'époxyde plutôt que son hydrolyse, avec un rapport molaire diol/HHP de 1/5. Si augmenter le temps de réaction permet d'augmenter la conversion de l'époxyde tout en maintenant le rapport diol/HHP à 1/5, alors ces conditions pourraient permettre la préparation d'une solution organique de HHP plus concentrée et contenant moins de sous-produits que celle obtenue précédemment, convenable pour le clivage du HHP en aldéhydes.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Conclusions

Le concept de microémulsions oxydantes à base de tensioactifs catalytiques équilibrés a déjà été appliqué avec succès en 2008 pour l'oxydation de substrats organiques par l'oxygène singulet formé chimiquement par le système $H_2O_2/[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$. Dans ce travail de thèse, nous nous sommes appliqués à étendre le concept à d'autres réactions d'oxydation faisant intervenir divers intermédiaires peroxydés issu de l'action de l'eau oxygénée sur les tensioactifs catalytiques.

L'étude de l'oxydation des sulfures en système de microémulsion triphasique à base de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ a notamment permis de mettre en évidence la dualité du mécanisme, avec l'intervention concurrente de deux peroxomolybdates : $MoO(O_2)_3^{2-}$ et $Mo(O_2)_4^{2-}$. Le suivi de la formation de $^1O_2$ lors de ces oxydations indique que les deux mécanismes sont indissociables, avec d'une part une oxydation des sulfures par $Mo(O_2)_4^{2-}$ très rapide qui engendre la formation de $MoO(O_2)_3^{2-}$ dans le milieu donc la formation de $^1O_2$, et d'autre part l'oxydation par $^1O_2$ nécessitant un ajout de H_2O_2 suffisant pour observer la formation de $MoO(O_2)_3^{2-}$ en équilibre cependant avec $Mo(O_2)_4^{2-}$. Si les deux mécanismes conduisent à la formation de sulfoxyde et de sulfone, les expériences menées indiquent que le mécanisme par $^1O_2$ génère une proportion plus faible de sulfone. De plus, en comparaison avec les oxydations en milieu homogène (méthanol), la compartimentation des réactifs dans la microémulsion favorise la contribution du mécanisme par $^1O_2$ vis-à-vis de l'oxydation par $Mo(O_2)_4^{2-}$.

Le système à base de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ en milieu alcalin, bien que particulièrement efficace pour l'oxydation des sulfures, a toutefois montré ses limites dans le cas de l'oxydation du dibenzonthiophène, un composé notamment présent dans les carburants pétroliers et connu pour être difficile à oxyder. L'utilisation d'une combinaison appropriée de tensioactifs catalytiques ($[(C_n)_2N(C_1)_2]_2WO_4$) et acides ($[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ et $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$) a permis d'oxyder efficacement et rapidement ce substrat en microémulsions oxydantes. Ce système catalytique est présenté comme une solution intéressante pour la désulfuration oxydante de gazole en système de microémulsion.

Enfin, les systèmes de microémulsion oxydante triphasiques acides à base de $[(C_n)_2N(C_1)_2]_2WO_4$, de $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ et de $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$ ont également été appliqués avec succès à l'époxydation d'alcènes (cyclooctène, cyclohexène, β-citronellol, acide oléique, oléate d'éthyle), avec une sélectivité et une efficacité comparable aux systèmes d'époxydation rapportés dans la littérature. D'autre part, l'examen du clivage oxydant de l'acide oléique et de l'oléate d'éthyle a été examiné en présence de H_2O_2 concentrée (70%) et à pH acide (pH = 1), et les résultats encourageants suggèrent un mécanisme de clivage via la perhydrolyse de l'époxyde.

D'autre part, l'oxydation des différents substrats a mis en évidence que la connaissance approfondie du comportement de phase des catasurfs en fonction des différentes contraintes de l'environnement est essentielle pour la formulation du système approprié. En effet, la présence du substrat et des produits d'oxydation tout comme l'évolution de la concentration en H_2O_2 peuvent engendrer des modifications importantes et variables de la polarité globale du milieu et donc du comportement de phase du système : de Winsor III à Winsor I comme dans le cas de l'époxydation du cyclooctène, ou de Winsor III à Winsor II comme dans le cas de l'époxydation de l'acide oléique. Dans le premier cas, la consommation d'H_2O_2 entraîne une diminution du degré d'oxydation des intermédiaires peroxotungstates formés, et conduit à un système trop hydrophile en fin de réaction, soit un système Winsor I. Tandis que dans le cas de l'époxydation de l'acide oléique, la formation d'une faible proportion de diol (≈ 10 %), composé très polaire, induit une diminution significative de l'EACN global de la phase organique et, par conséquent, la formation d'un système Winsor II. Pour remédier à ces changements, il a été nécessaire d'identifier les

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

modifications à apporter au système pour maintenir le système triphasique et, pour ce faire, la compréhension des phénomènes physicochimiques mis en jeu, présentée dans le second chapitre de ce mémoire, a permis de déterminer les facteurs les plus influents (effet de contre-ion, de solvant, de longueur des chaînes alkyles du tensioactif) et de les utiliser à bon escient.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Partie expérimentale

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

1. Matériel et techniques d'analyses

La formation de $Mo(O_2)_4^{2-}$ a été suivie par spectroscopie UV-Visible avec un Varian Cary 50 Probe sur toute la largeur de la gamme de longueur d'onde de 800 à 200 nm. Les cuvettes utilisées sont des cuves quartz Hellman 100 QS 10 mm. L'acquisition des spectres est effectuée en soustrayant automatique la ligne de base, préalablement définie. La ligne de base est le milieu dilué sans le substrat.

La formation de $^1O_2$ a été suivie par détection de la luminescence IR à 1270 nm à l'aide d'un montage constitué d'un détecteur au germanium de chez Edinburgh Instrument. Le détecteur a été branché à une cellule close, hermétique à toute lumière, thermostatée et munie d'un agitateur magnétique ou nous pouvions adapter des cuves de 10 et 1 mL. Le détecteur a été couplé à un amplificateur SR 830 DSP, d'un chopper SR 540 de chez Stanford Research, d'un amplificateur de voltage et de gain de chez Edinburgh Instrument. L'acquisition des données a été faite par le biais d'une table traçante Linseis et d'un ordinateur.

Les réactions d'oxydations ont été suivies par spectroscopie RMN ^1H sur un spectromètre Brucker AC à 300 MHz.

2. Oxydation des sulfures

L'ensemble des oxydations a été mené dans des tubes fermés de 4 mL et les milieux ont été agités à l'aide d'un barreau aimanté contrôlé par agitateur magnétique. Au cours de la réaction, les tubes ont été immergés dans un bain d'eau thermostaté à la température désirée.

- **Oxydation du DBS :**

Les étapes de la préparation des milieux réactionnels sont : dissolution de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ dans 1 ml d'eau, addition de 1 ml de solvant puis du DBS. Le milieu est placé sous vive agitation dans le bain thermostaté puis la quantité nécessaire de H_2O_2 est ajoutée au milieu réactionnel. La conversion et la sélectivité de la réaction sont mesurées par analyse RMN ^1H du milieu réactionnel agité (100 µl de mélange dans 500 µl de CD_3OD) après décoloration du milieu. La répartition des produits a été déterminée par analyse RMN ^1H des différentes phases du système (3 phases liquides et précipité) après séparation. Les conditions expérimentales et la conversion des différentes réactions menées sont rassemblées dans le tableau 60.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Tableau 60. *Oxydation du DBS en W III eau/solvant/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ (0,05 M) à 25 °C.*

entrée	[DBS] (M)	[H_2O_2] (M)	Solvant	Δt (min)	Conversion (%)	Sélectivité DBSO (%)	Sélectivité $DBSO_2$ (%)	Répartition des produits
1	0,5	2 x 0,2	MTBE	20	100	70	30	**95% précipité** 5% phase org.
2	0,5	2 x 0,2	p-xylène	20	95	68	32	**95% précipité** 5% phase org.
3	0,2	1 x 0,4	MTBE	10	100	63	37	**82% précipité** 18% phase org.
4	0,2	2 x 0,2	MTBE	20	100	70	30	**95% précipité** 5% phase org.
5	0,2	4 x 0,1	MTBE	20	95	72	28	**86% précipité** 14% phase org.
6	0,2	0,4	MTBE	10	100	63	37	**82% précipité** 18% phase org.
7	0,5	1	AcO*t*Bu	10	100	28	72	**95% précipité** 5% phase org.
8	0,5	2	AcO*t*Bu	10	100	0	100	**95% précipité** 5% phase org.
9	0,5	1	AcO*t*Bu	10	100	28	72	**95% précipité** 5% phase org.
10	0,5	0,5	AcO*t*Bu	10	63	73	27	**95% précipité** 5% phase org.

- **Oxydation du DPS :**

Les étapes de la préparation des milieux réactionnels sont : dissolution de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ dans 1 ml d'eau, addition de 1 ml de solvant puis du DPS. Le milieu est placé sous vive agitation dans le bain thermostaté puis la quantité nécessaire de H_2O_2 est ajoutée au milieu réactionnel. La conversion et la sélectivité de la réaction sont mesurées par analyse RMN ^1H du milieu réactionnel agité (100 µl de mélange dans 500 µl de CD_3OD) après décoloration du milieu. La répartition des produits a été déterminée par analyse RMN ^1H des différentes phases du système (3 phases liquides et précipité) après séparation. Les conditions expérimentales et la conversion des différentes réactions menées sont rassemblées dans le tableau 61.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Tableau 61. *Oxydation du DPS en W III eau/solvant/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ (0,05 M) à 25 °C.*

entrée	[DPS] (M)	[H_2O_2] (M)	Solvant	Δt (min)	Conversion (%)	Sélectivité DPSO (%)	Sélectivité $DPSO_2$ (%)	Répartition des produits
1	0,2	7 x 0,2	MTBE	3,5	10	65	35	n.d.
2	0,2	14 x 0,2	MTBE	7	30	26	74	n.d.
3	0,2	23 x 0,2	MTBE	11,5	50	18	82	n.d.
4	0,2	53 x 0,2	MTBE	26,5	100	5	95	**95% précipité** 5% phase org.
5	0,5	1	AcO*t*Bu	30	30	n.d.	n.d.	n.d.
6	0,5	3	AcO*t*Bu	90	98	< 1	> 99	**77% précipité** 23% phase org.
7	0,5	4	AcO*t*Bu	90	99	< 1	> 99	**79% précipité** 21% phase org.

- **Oxydation du thioanisole :**

Les étapes de la préparation des milieux réactionnels sont : dissolution de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ dans 1 ml d'eau, addition de 1 ml de solvant puis du thioanisole. Le milieu est placé sous vive agitation dans le bain thermostaté puis la quantité nécessaire de H_2O_2 est ajoutée au milieu réactionnel. La conversion et la sélectivité de la réaction sont mesurées par analyse RMN ^1H du milieu réactionnel agité (100 µl de mélange dans 500 µl de CD_3OD) après décoloration du milieu. La répartition des produits a été déterminée par analyse RMN ^1H des différentes phases du système (3 phases liquides et précipité) après séparation. Les conditions expérimentales et la conversion des différentes réactions menées sont rassemblées dans le tableau 62.

Tableau 62. *Oxydation de PhSMe en Winsor III eau/solvant/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$. Conditions : T = 25 °C, $[[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4]$ = 0,05 M, solvant = AcOtBu ou toluène.*

entrée	[PhSMe] (M)	[H_2O_2] (M)	Δt (min)	Conversion (%)	Sélectivité DBSO (%)	Sélectivité $DBSO_2$ (%)	Répartition des produits
1	0,1	0,2	30	10	60	40	n.d.
2	0,1	0,6	30	70	25	75	n.d.
3	0,1	1	30	100	< 1	> 99	n.d.
4	0,5	1	10	64	n.d.	n.d.	n.d.
5	0,5	2	15	100	< 1	> 99	**99% phase org.**

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

- **Oxydation du DBT :**

L'ensemble des oxydations du DBT par le système catalytique $[(C_n)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ / $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ / $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$ a été mené dans des tubes fermés de 4 mL et les milieux ont été agités à l'aide d'un barreau aimanté contrôlé par agitateur magnétique. Au cours de la réaction, les tubes ont été immergés dans un bain d'eau thermostaté à 25 °C. Les étapes de la préparation des milieux réactionnels sont : dissolution de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ dans 0,5 ml de H_2O_2, dissolution de $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ et $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$ dans 0,5 ml de H_2O_2, mélange des deux solutions aqueuses obtenues, addition de 1 ml de solvant puis du DBT. Le milieu est placé sous vive agitation dans le bain thermostaté. La conversion de la réaction est suivie par analyse RMN ^1H du milieu réactionnel agité (100 µl de mélange dans 500 µl de CD_3OD). Les conditions expérimentales et la conversion des différentes réactions menées sont rassemblées dans le tableau 63.

Tableau 63. *Oxydation du DBT dans le système eau/AcOtBu/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$. Conditions : T = 25 °C, temps de réaction = 15 min, [DBT] = 0,2 M, mélange de tensioactifs : $[(C_n)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ (30mM) / $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ (120mM) / $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$ (X mM).*

entrée	$[H_2O_2]$ (M)	n de $[(C_n)_2N(C_1)_2]_2WO_4$	$[H_2PO_4^{2-}]$ (mM)	Winsor final	Conv. (%)	Sélectivité DBTO (%)	Sélectivité $DBTO_2$ (%)	Rdt isolé *(DBTO+$DBTO_2$)*
1	0,5	8	30	I	100	0	100	> 95 % (précipité)
2	0,3	8	30	I	96	47	53	> 95% (précipité)
3	0,2	8	30	I	73	67	33	> 95% (précipité)
4	0,3	10	30	I	94	53	47	> 95% (précipité)
5	0,3	10	30	I	90	38	62	> 95% (précipité)
6	0,3	10	0	III	17	100	0	n.d.
7	0,3	10	7	III	96	54	46	> 95% (précipité)

Pour les expériences simulant la désulfuration oxydante d'un mélange d'hydrocarbures (tétrahydronaphthalène (30%) /décahydronaphthalène (40%) /dodécane (30%) en volumes) contenant 0,4 M de DBT, les oxydations ont été menées dans des tubes fermés de 4 mL et les milieux ont été agités à l'aide d'un barreau aimanté contrôlé par agitateur magnétique. Au cours de la réaction, les tubes ont été immergés dans un bain d'eau thermostaté à 25 °C. Les étapes de la préparation des milieux réactionnels sont : dissolution de 47 mg de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ ou 54 mg de $[(C_{10})_2N(C_1)_2]_2WO_4$ dans 0,5 ml de H_2O_2 (0,15 M), dissolution de 88 mg de $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ et 22 mg de $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$ dans 0,5 ml de H_2O_2 (0,15 M), mélange des deux solutions aqueuses obtenues, addition de 0,75 ml de solvant puis 0,25 ml du mélange d'hydrocarbures contenant le DBT. Le milieu est placé sous vive agitation dans le bain thermostaté. La conversion de la réaction est suivie par analyse RMN ^1H du milieu réactionnel agité (100 µl de mélange dans 500 µl de CD_3OD). Les conditions expérimentales et la conversion des différentes réactions menées sont rassemblées dans le tableau 64.

© 2011 Tous droits réservés. http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Tableau 64. *Désulfuration oxydante d'un mélange d'hydrocarbures contenant du DBT ("gazole") en système $H_2O_{2(aq)}$ (0,15 M)/solvant/$[(C_n)_2N(C_1)_2]_mX$. Conditions : temps de réaction : 15 min, T = 25 °C, [DBS] = 0,05M, mélange de tensioactifs : $[(C_n)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ (30mM) avec n = 8 ou 10 / $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ (120mM) / $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$ (30mM).*

entrée	n	Winsor final	Conversion (%)	Sélectivité DBTO (%)	Sélectivité $DBTO_2$ (%)	Rdt isolé *(DBTO+$DBTO_2$)*
1	8	I	100	0	100	> 95 % (précipité)
2	8	I	100	0	100	> 95% (précipité)
3	10	I	100	0	100	> 95% (précipité)

3. Oxydation des alcènes

- **Epoxydation du cyclooctène :**

L'ensemble des oxydations a été mené dans des tubes fermés de 4 mL et les milieux ont été agités à l'aide d'un barreau aimanté contrôlé par agitateur magnétique. Au cours de la réaction, les tubes ont été immergés dans un bain d'eau thermostaté à la température désirée. Les étapes de la préparation des milieux réactionnels sont : dissolution de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ dans 0,5 ml de H_2O_2 (X M), dissolution de $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ et $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$ dans 0,5 ml de H_2O_2 (X M), mélange des deux solutions aqueuses obtenues, addition de 1 ml de solvant puis du cyclooctène. Le milieu est placé sous vive agitation dans le bain thermostaté. La conversion de la réaction est suivie par analyse RMN ^1H du milieu réactionnel agité (100 µl de mélange dans 500 µl de CD_3OD) après 30 min, 2 h et 4 h de réaction. Les conditions expérimentales et la conversion des différentes réactions menées sont rassemblées dans les tableaux 65 et 66. Le pH du milieu a été mesuré à l'aide de papier pH

Tableau 65. *Oxydation du cyclooctène (0,1 M) dans le système eau/toluène/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$.*

entrée	Mélange de tensioactifs	pH	$[H_2O_2]$ (M)	T (°C)	Conversion (%) 30 min	2 h	4 h
1	58 mM $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ 228 mM $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$	2	0,15	50	0	0	0
2	58 mM $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ 114 mM $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ 60 mM $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$	6	0,15	50	15	15	15
3	58 mM $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ 228 mM $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ 60 mM $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$	2	0,15	50	89	98	98
4	58 mM $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ 228 mM $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ 60 mM $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$	2	0,5	50	85	100	100
5	58 mM $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ 228 mM $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ 60 mM $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$	2	0,5	25	32	91	100

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Tableau 66. *Oxydation du cyclooctène (0,1 M) dans le système eau/toluène/$[(C_n)_2N(C_1)_2]_mX$. Conditions : $[H_2O_2]$ = 0,15 M, pH = 2*

entrée	Mélange de tensioactifs	T (°C)	Winsor initial	Winsor final	Conversion (%)		
					30 min	2 h	4 h
1	58 mM $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ 228 mM $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ 60 mM $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$	50	I	I	89	98	98
2	29 mM $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ 114 mM $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ 30 mM $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$	50	I	I	65	100	100
3	29 mM $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ 114 mM $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ 30 mM $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$	25	I	I	21	86 [a]	97
4	29 mM $[(C_{10})_2N(C_1)_2]_2WO_4$ 114 mM $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ 30 mM $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$	25	III	I	21	88 [a]	98
5	29 mM $[(C_{10})_2N(C_1)_2]_2WO_4$ 114 mM $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ 15 mM $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$	25	III	III	20	84 [a]	97

[a] *après 3h de réaction*

- **Epoxydation du β-citronellol :**

L'oxydation a été menée dans des tubes fermés de 4 mL et les milieux ont été agités à l'aide d'un barreau aimanté contrôlé par agitateur magnétique. Au cours de la réaction, les tubes ont été immergés dans un bain d'eau thermostaté à 50 °C. Les étapes de la préparation des milieux réactionnels sont : dissolution de 54 mg de $[(C_{10})_2N(C_1)_2]_2WO_4$ dans 0,5 ml de H_2O_2 (0,15 M), dissolution de 88 mg de $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ et 22 mg de $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$ dans 0,5 ml de H_2O_2 (0,15 M), mélange des deux solutions aqueuses obtenues, addition de 1 ml de toluène puis de 0,1 M de β-citronellol. Le milieu triphasique est placé sous vive agitation dans le bain thermostaté. La conversion de la réaction est suivie par analyse RMN ^1H du milieu réactionnel agité (100 µl de mélange dans 500 µl de CD_3OD). Après 30 min, plus de 95 % du substrat est consommé et l'analyse RMN indique que le produit d'oxydation est exclusivement le diol correspondant. Le système en fin de réaction est de type WI.

- **Epoxydation du cyclohexène :**

L'oxydation a été menée dans des tubes fermés de 4 mL et les milieux ont été agités à l'aide d'un barreau aimanté contrôlé par agitateur magnétique. Au cours de la réaction, les tubes ont été immergés dans un bain d'eau thermostaté à 50 °C. Les étapes de la préparation des milieux réactionnels sont : dissolution de 54 mg de $[(C_{10})_2N(C_1)_2]_2WO_4$ dans 0,5 ml de H_2O_2 (0,15 M), dissolution de 88 mg de $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ et 22 mg de $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$ dans 0,5 ml de H_2O_2 (0,15 M), mélange des deux solutions aqueuses obtenues, addition de 1 ml de toluène puis de 0,1 M de cyclohexène. Le milieu triphasique est placé sous vive agitation dans le bain thermostaté. La conversion de la réaction est suivie par analyse RMN ^1H du milieu réactionnel agité (100 µl de mélange dans 500 µl de CD_3OD). Après 8 h de réaction, plus de 95 % du substrat est consommé et l'analyse RMN indique que le produit d'oxydation est exclusivement l'époxycyclohexane. Le système en fin de réaction est de type WI.

© 2011 Tous droits réservés. http://doc.univ-lille1.fr

- **Epoxydation de l'acide oléique et de l'oléate d'éthyle :**

Les oxydations ont été menées en tubes scellés avec un chauffage du milieu réactionnel par micro-ondes (Initiator Sixty de chez Biotage), pendant 1 h, sous agitation par barreau aimanté. Les étapes de la préparation des milieux réactionnels sont : dissolution de 16 mg de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ dans 0,5 ml de H_2O_2 (35 %), dissolution de 29 mg de $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ et 4 mg de $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$ dans 0,5 ml de H_2O_2 (35%), mélange des deux solutions aqueuses obtenues, addition de 1 ml de toluène puis de 0,2 M de substrat. Après réaction, on effectue une analyse RMN ^1H du milieu réactionnel agité (100 µl de mélange dans 500 µl de CD_3OD). Les résultats et la conversion des différentes réactions menées sont rassemblés en tableau 67.

Tableau 67. *Epoxydation de l'oléate d'éthyle et de l'acide oléique dans le système $H_2O_{2(aq)}$ (35%)/toluène/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$, réactions menées pendant 1h à 100°C (chauffage par micro-ondes) avec 0,2M de substrat. Composition du mélange de tensioactifs : $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ (10 mM) / $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ (40 mM) / $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$ (5 mM).*

entrée	substrat	Winsor initial	Winsor final	Conversion (%)	Sélectivité en époxyde (%)
1	Acide oléique	III	II	100	85
2	Oléate d'éthyle	III	III	40	100

- **Perhydrolyse du 9,10-époxystéarate d'éthyle :**

Les oxydations ont été menées en tubes scellés avec un chauffage du milieu réactionnel par micro-ondes (Initiator Sixty de chez Biotage), sous agitation par barreau aimanté. Les étapes de la préparation des milieux réactionnels sont : dissolution de 16 mg $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ dans 0,5 ml de H_2O_2, dissolution de 29 mg $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ et 4 mg $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$ dans 0,5 ml de H_2O_2, mélange des deux solutions aqueuses obtenues, addition de 50 µl d'une solution aqueuse de H_2SO_4 (10% en masse), addition de 1 ml de solvant puis de 0,2 M de 9,10-époxystéarate d'éthyle. Après réaction, l'analyse RMN ^1H du milieu réactionnel agité (100 µl de mélange dans 500 µl de CD_3OD) est effectuée. Les conditions expérimentales et la conversion des différentes réactions menées sont rassemblées en tableau 68.

Tableau 68. *Perhydrolyse du 9,10-époxystéarate d'éthyle (0,2M) à 100°C (micro-ondes) dans le système $H_2O_{2(aq)}$ /solvant/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$. Composition du mélange de tensioactifs : $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ (10 mM) / $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ (40 mM) / $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$ (5 mM). Milieu réactionnel acidifié à pH=1 par ajout de H_2SO_4.*

entrée	$[H_2O_2]$ (%)	$t_{réaction}$ (min)	Winsor initial	Winsor final	Conversion (%)	Sélectivité	
						HHP (%)	Diol (%)
1[a]	50	40	III	II	85	20	10
2[b]	70	5	I	III	65	20	10
3[c]		15	I	III	100	40	20
4[a]		40	III	II	100	30	10

Solvant : [a]toluène, [b]pseudo-cumène, [c]p-xylène

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

La phase organique du milieu réactionnel de l'entrée 3 a été prélevée et placée sous micro-ondes à 115 °C pendant 15 min afin de favoriser le clivage de l'hydroxyhydroperoxyde (contenu à 0,08 M dans la phase organique). L'analyse RMN ^{1}H du milieu réactionnel (100 µl de mélange dans 500 µl de $CDCl_3$) indique la conversion totale du HHP avec une sélectivité en aldéhydes (nonanal et 9-oxononanoate d'éthyle) de 25 %.

- **Clivage oxydant de l'acide oléique et de l'oléate d'éthyle :**

Les oxydations ont été menées en tubes scellés avec un chauffage du milieu réactionnel par micro-ondes (Initiator Sixty de chez Biotage), pendant 30 min à 100 °C, sous agitation par barreau aimanté. Les étapes de la préparation des milieux réactionnels sont : dissolution de 16 mg de C8C8WO4 dans 0,5 ml de H2O2
(17 M), dissolution de 29 mg de C8C8HSO4 et de 4 mg de C8C8H2PO4 dans 0,5 ml de H2O2 (17 M), mélange des deux solutions aqueuses obtenues, addition de 50 µl d'une solution aqueuse de H2SO4 (10% en masse), addition de 1 ml de solvant puis de 0,2 M de substrat. Après réaction, l'analyse RMN ^{1}H du milieu réactionnel agité (100 µl de mélange dans 500 µl de CD_3OD) est effectuée. Les conditions expérimentales et la conversion des différentes réactions menées sont rassemblées en tableau 69.

Tableau 69. *Oxydation de l'oléate d'éthyle et de l'acide oléique dans le système $H_2O_{2(aq)}$ (70%)/toluène/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$, pendant 30min à 100°C (chauffage par micro-ondes) avec 0,2M de substrat. Milieu réactionnel acidifié à pH=1 par ajout de H_2SO_4.*

entrée	Substrat	Winsor initial	Winsor final	Conversion (%)	Produits formés
1	Oléate d'éthyle	III	II	95	Epoxyde (8%) HHP (49%) Diol (17%) Autres
2	Acide oléique	III	III	95	HHP (10%) Diol (16%) Acides carboxyliques (n.d.) Autres
3[a]	Acide oléique	I	III	100	Epoxyde (70%) HHP (25%) Diol (5%)

[a]*sans H_2SO_4, pH = 2.*

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Conclusion Générale

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

L'objectif de ces travaux de thèse était de développer et caractériser des systèmes de microémulsion triphasiques à base de tensioactifs catalytiques équilibrés, nommés catasurfs, pour la conception de milieux réactionnels applicables à l'oxydation de substrats organiques par H_2O_2. Ces travaux ont été guidés par la volonté d'identifier et de comprendre les différents phénomènes mis en jeu dans le comportement physicochimique des catasurfs pendant le déroulement de la réaction. Dans un premier temps, la caractérisation physicochimique des systèmes binaires tensioactif/eau et l'étude du comportement de phase des systèmes ternaires eau/solvant/tensioactif ont permis de discerner les divers leviers permettant de contrôler le rapport hydrophile/hydrophobe apparent des tensioactifs catalytiques et de mesurer l'importance relative des phénomènes impliqués. Dans un second temps, l'efficacité de ces milieux réactionnels triphasiques a été évaluée vis-à-vis de l'oxydation de deux types de substrats, les sulfures et les alcènes.

L'examen des propriétés physicochimiques en solution aqueuse d'une série de sels de diméthyldioctylammonium, $\mathbf{[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX}$ (avec X^{m-} = $W_2O_{11}^{2-}$, ReO_4^-, ClO_4^-, I^-, SCN^-, salicylate, NO_3^-, WO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, SO_4^{2-}, HSO_4^-, F^-, acétate, Cl^-, HCO_3^-, $CH_3SO_3^-$, Br^-), a mis en évidence l'importance de la force de la liaison ionique entre l'ammonium et son contre-ion sur le caractère hydrophile/hydrophobe du tensioactif. Ces effets sont essentiellement dus aux différences de polarisabilité et d'hydratation des anions. Les ions ammonium, volumineux et peu chargés forment des paires d'ions fortes avec les anions peu chargés et très polarisables (e.g. ReO_4^-, I^-, SCN^-). Au contraire, les ions fortement chargés et/ou faiblement polarisables sont peu liés aux ammonium et les sels correspondant sont fortement solubles en phase aqueuse. La mesure de plusieurs caractéristiques (solubilité dans l'eau, déplacements chimiques en RMN ^1H et ^{13}C, température de Krafft, CMC) nous a permis d'établir un classement des tensioactifs d'après leur contre-ion et d'étendre ainsi la classique série d'anions de Hofmeister aux anions catalytiques étudiés (figure 103).

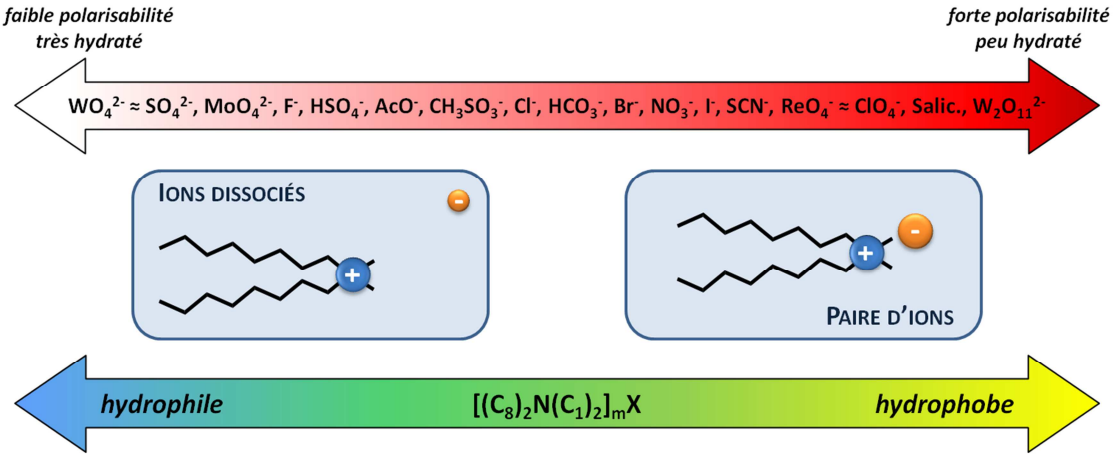


Figure 103. *Classement des anions et incidence sur le caractère hydrophile/hydrophobe des $[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$.*

La construction de diagrammes de fish à 25 °C pour les systèmes eau/solvant/tensioactif nous a permis de démontrer l'effet de contre-ion sur le comportement de phase des $[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$. De la même manière qu'en solution aqueuse, l'augmentation de la force de la liaison ionique, en diminuant la surface de la tête polaire, augmente le paramètre d'empilement effectif et, par conséquent, amplifie le caractère hydrophobe du tensioactif. Le paramètre d'empilement effectif s'est également avéré très sensible aux modifications apportées à la partie apolaire du tensioactif (longueur ou nombre de chaînes alkyles) et aux changements de solvants. Les leviers influençant le comportement de phase des ammonium quaternaires

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

étudiés et leur incidence sur le paramètre d'empilement et le caractère amphiphile, c'est-à-dire la capacité du tensioactif à se placer préférentiellement à l'interface eau/solvant, sont résumés dans le tableau 70.

Tableau 70. *Effets induits par une modification du système eau/solvant/tensioactif sur le paramètre d'empilement et le caractère amphiphile des ammonium quaternaires étudiés.*

Modification du système	P_{eff}	Caractère amphiphile
↗ Nombre de chaînes alkyles	↗↗↗	↘
↗ Longueur de chaînes alkyles	↗↗	↘
↗ Affinité ammonium/contre-ion	↗	↘
↗ Pénétration du solvant	↗	→
↘ Solubilité du tensioactif dans le solvant	→	↗↗

L'ajout d'eau oxygénée à un mélange eau/solvant/**$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$** modifie radicalement le comportement de phase du système : la peroxydation du contre-ion molybdate entraîne une forte augmentation de l'hydrophobie globale du système et de nombreux systèmes triphasiques se forment en présence de H_2O_2 avec divers solvants. Afin de mieux comprendre comment s'opère la transition entre le comportement très hydrophile de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$** et le comportement très hydrophobe de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2Mo(O_2)_4$**, nous avons déterminé le comportement de phase de systèmes eau/solvant/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ avec le degré de peroxydation de l'ion molybdate et construit les diagrammes de Gibbs de ces systèmes pour des quantités variables de H_2O_2. Il ressort de ces résultats que l'augmentation du degré de peroxydation de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ induit une diminution de l'affinité du tensioactif peroxydé pour la phase aqueuse, commune à tous les systèmes, et une augmentation de son affinité pour la phase organique, variable selon le solvant choisi. Pour ces systèmes, les **peroxomolybdates $MoO_n(O_2)_{4-n}^{2-}$** formés sont des anions dont la polarisabilité et l'affinité pour l'ammonium augmentent avec le degré de peroxydation, ce qui augmente le paramètre d'empilement effectif du tensioactif (figure 104).

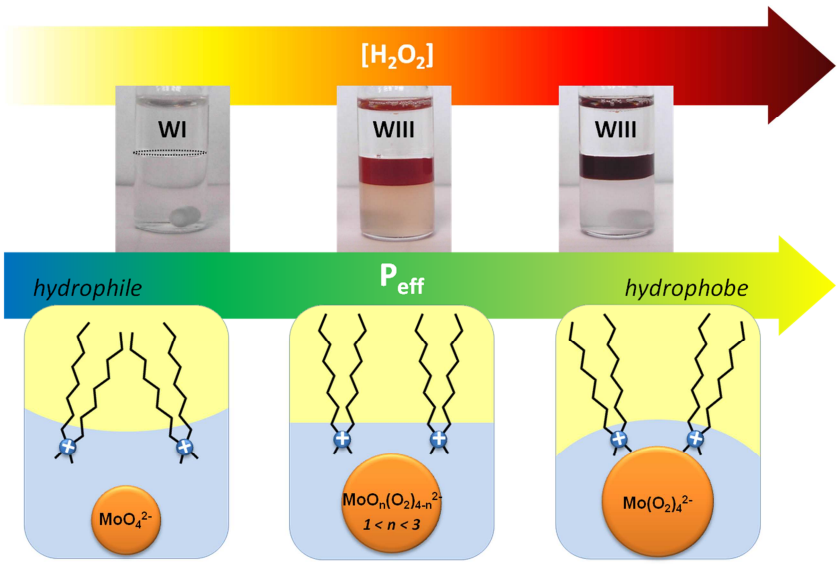


Figure 104. *Evolution du paramètre d'empilement effectif en fonction de la peroxydation de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$. Exemple du système H_2O_2/toluène/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$.*

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Enfin, le comportement de phase de **$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$** en association avec des ammonium quaternaires acides**, $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$** et **$[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$**, a été examiné et plusieurs combinaisons appropriées des différents tensioactifs ont permis de formuler des systèmes triphasiques peroxydés et acides (pH ≤ 4) pour divers solvants (aromatiques et acétates d'alkyles).

D'autre part, des systèmes mixtes ammonium quaternaire/alcool polyéthoxylés ont été examinés, en solution aqueuse et en système eau/solvant/tensioactifs, afin de développer des systèmes de microémulsion à base de catasurf sensibles à la température. En solution aqueuse, l'exploitation thermodynamique des mesures de cmc a mis en évidence des interactions attractives entre les 2 tensioactifs qui entraînent leur comicellisation. En présence d'eau et de solvant, l'association des deux tensioactifs produit un effet de synergie sur l'efficacité du système dès l'addition d'une faible quantité d'ammonium quaternaire. Ce phénomène, attribué à une rigidification de l'interface eau/solvant au sein de la microémulsion et à l'introduction de charges électriques au film interfacial, s'accompagne d'un déplacement du fish vers de plus hautes température dû à la modification du rapport hydrophile/hydrophobe du film interfacial, déplacement amplifié à mesure que la quantité en tensioactif cationique augmente. L'effet de synergie est également soumis aux effets de solvant, qui modifie la répartition des tensioactifs dans les phases du système, et aux effets de contre-ions, qui déterminent l'augmentation d'efficacité du système en modifiant l'ionisation du film interfacial. Les systèmes mixtes $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4/C_8E_4$ ont permis la formulation de microémulsions monophasiques avec le cyclohexane avec et sans H_2O_2, et la formulation de systèmes triphasiques avec le toluène, qui deviennent Winsor II après ajout de H_2O_2 (tableau 71)

Tableau 71. *Effet de l'ajout de H_2O_2 sur le comportement de phase en fonction de la température de différents systèmes eau/solvant/C_8E_4/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ (δ = 10).*

solvant	% mass. de tensioactifs	Comportement de phase		
		sans H_2O_2	avec 30 éq. H_2O_2 /MoO_4^{2-}	après décomposition
cyclohexane	8	WIV de 36,7 °C à 41,5 °C	WIV à env. 30-35 °C	WIV de 34,8 °C à 40,7 °C
toluène	6	WIII de 6,8 °C à 9,5 °C	WII de 5 °C à 80 °C	WIII de 7,4 °C à 8,9 °C

Le concept de microémulsions oxydantes à base de tensioactifs catalytiques équilibrés a déjà été appliqué avec succès en 2008 pour l'oxydation de substrats organiques par l'oxygène singulet formé chimiquement par le système $H_2O_2/[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$.[11] En plus d'une bonne efficacité pour l'oxydation de substrats organique (même peu réactifs) par $^1O_2$, les avantages pratiques de ce concept sont : i) une facilité de mise en œuvre avec seulement 3 constituants, ii) une récupération aisée des produits d'oxydation et du catalyseur, iii) une insensibilité à la dilution, iv) une séparation instantanée des phases et v) la solubilisation de composés très hydrophobes.

Nous avons donc élargi le domaine d'application des systèmes de microémulsion oxydante triphasiques à d'autres types de réaction d'oxydation. Tout d'abord, nous avons examiné l'oxydation de sulfures par le système catalytique $H_2O_2/[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ en milieu alcalin. La réaction s'opère selon deux mécanismes simultanés faisant intervenir deux des peroxomolybdates formés dans ces conditions : $MoO(O_2)_3^{2-}$ qui interagit avec les sulfures via la formation d'oxygène singulet, et $Mo(O_2)_4^{2-}$ qui oxyde sulfure et sulfoxyde selon un transfert direct d'oxygène. Si les deux mécanismes conduisent à la formation

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

de sulfoxyde et de sulfone, les expériences indiquent que le mécanisme par $^1O_2$ génère une proportion plus faible de sulfone. De plus, en comparaison avec les oxydations en milieu homogène (méthanol), la compartimentation des réactifs dans la microémulsion favorise la contribution du mécanisme par $^1O_2$ vis-à-vis de l'oxydation par $Mo(O_2)_4^{2-}$. Si le système à base de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ permet d'oxyder efficacement des sulfures relativement réactifs comme le dibenzylsulfure, le diphénylsulfure ou le thioanisole, il a cependant échoué lors de l'oxydation du dibenzothiophène, un composé connu pour être difficile à oxyder. L'utilisation d'une combinaison appropriée de tensioactifs catalytiques ($[(C_n)_2N(C_1)_2]_2WO_4$) et acides ($[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ et $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$) a permis d'oxyder efficacement et rapidement ce substrat. Par ailleurs, ce système catalytique peut être envisagé comme une solution intéressante pour la désulfuration oxydante de gazole en système de microémulsion.

Enfin, les microémulsions oxydantes acides ont également été appliquées avec succès à l'époxydation et au clivage oxydant d'oléfines. Les systèmes triphasiques à base de catasurfs apportent pour cette application un intérêt majeur d'un point de vue pratique, avec un traitement du milieu réactionnel ultra simplifié grâce à la ségrégation des différents constituants du mélange dans les trois phases du système. D'autre part, l'oxydation des différents alcènes souligne la nécessité de connaître les leviers permettant d'ajuster le comportement de phase des catasurfs pour la formulation du système approprié. En effet, la présence du substrat et des produits d'oxydation engendre dans certains cas des modifications importantes de la polarité globale du milieu et donc du comportement de phase du système : de Winsor III à Winsor I comme dans le cas de l'époxydation du cyclooctène, ou de Winsor III à Winsor II comme dans le cas de l'époxydation de l'acide oléique. Le maintien du système triphasique a été obtenu en ajustant les paramètres du système (effet de contre-ion, de solvant, de longueur des chaînes alkyles du tensioactif) selon la dérive hydrophile ou hydrophobe du système.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Références Bibliographiques

1. **Green Chemistry: Principles and Practice.**
Anastas, P.; Eghbali, N., *Chemical Society Reviews* **2010,** *39* (1), 301-312.

2. **The atom economy: a search for synthetic efficiency.**
Trost, B. M., *Science (Washington, D. C., 1883-)* **1991,** *254* (Copyright (C) 2010 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), 1471-7.

3. **Striving for catalytically green processes in the 21st century.**
Armor, J. N., *Applied Catalysis A: General* **1999,** *189* (2), 153-162.

4. **Green oxidation with aqueous hydrogen peroxide.**
Noyori, R.; Aoki, M.; Sato, K., *Chemical Communications* **2003,** (16), 1977-1986.

5. **Phénol. Acétone. alpha-Méthylstyrène.**
Mathieu, J.-M., *Tech. Ing., Traité Génie des Procédés* **2002**, J6490/1-J6490/8.

6. **Chimie organique industrielle.**
Weissermel, K.; Arpe, H.-J., De Boeck: 2000.

7. **Preparative Oxidation of Organic Compounds in Microemulsions with Singlet Oxygen Generated Chemically by the Sodium Molybdate/Hydrogen Peroxide System1.**
Aubry, J.-M.; Bouttemy, S., *J. Am. Chem. Soc.* **1997,** *119* (23), 5286-5294.

8. **Singlet oxygen generation from H2O2/MoO42-: peroxidation of hydrophobic substrates in pure organic solvents.**
Nardello, V.; Bogaert, S.; Alsters, P. L.; Aubry, J.-M., *Tetrahedron Letters* **2002,** *43* (48), 8731-8734.

9. **Convenient singlet oxygenation in multiphase microemulsion systems.**
Caron, L.; Nardello, V.; Alsters, P. L.; Aubry, J.-M., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006,** *251* (1-2), 194-199.

10. **Oxidation in Three-Liquid-Phase Microemulsion Systems Using "Balanced Catalytic Surfactants".**
Nardello-Rataj, V. r.; Caron, L.; Borde, C. d.; Aubry, J.-M., *Journal of the American Chemical Society* **2008,** *130* (45), 14914-14915.

11. **Microémulsions oxydantes triphasiques à base de molybdates d'ammonium quaternaire amphiphiles.**
Borde, C. Université Lille 1 - Sciences et Technologies, 2008.

12. **Tensioactifs et oléagineux (publication ADEME - ref 4237).**
ADEME, 2001.

13. **Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry.**
Holmberg, K., John Wiley & Sons, LTD: 2002; Vol. 1.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

14. **Advances in quaternary ammonium biocides.**
Schaeufele, P., *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1984,** *61* (2), 387-389.

15. **Formulation des détergents - Produits d'entretien des articles textiles.**
Nardello-Rataj, V.; Ho Tan Taï, L., *Techniques de l'Ingénieur* **2006,** *J2280*.

16. **Phase Transfer Catalysis, Fundamentals, Applications and Industrial Perspectives.**
Starks, C. M.; Liotta, C. L.; Halpern, M., Chapman & Hall: 1994.

17. **Phase-transfer catalysis. I. Heterogeneous reactions involving anion transfer by quaternary ammonium and phosphonium salts.**
Starks, C. M., *Journal of the American Chemical Society* **1971,** *93* (1), 195-199.

18. **Phase transfer catalysis in organic synthesis.**
Weber, W. P.; Gokel, G. W., Springer-Verlag: Berlin ; New York :, 1977.

19. **Quaternary Ammonium Salts - Their use in Phase-Transfer Catalysis.**
Jones, R. A., Academic Press: London, 2001.

20. **Self-organization of double-chained and pseudodouble-chained surfactants: counterion and geometry effects.**
Marques, E. F.; Regev, O.; Khan, A.; Lindman, B., *Advances in Colloid and Interface Science* **2003,** *100-102*, 83-104.

21. **Microémulsions oxydantes polyphasiques : synthèse et utilisation de catalyseurs amphiphiles optimaux.**
Caron, L. Université des Sciences et Technologies de Lille, 2005.

22. **90Mo NMR and kinetic studies of peroxomolybdic intermediates involved in the catalytic disproportionation of hydrogen peroxide by molybdate ions.**
Nardello, V.; Marko, J.; Vermeersch, G.; Aubry, J. M., *Inorganic Chemistry* **1995,** *34* (20), 4950-4957.

23. **The present state of affairs with Hofmeister effects.**
Kunz, W.; Lo Nostro, P.; Ninham, B. W., *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2004,** *9* (1-2), 1-18.

24. **Multiple Equilibria in the Complexation of Dibenzylimidazolium Bromide Salts by Cyclodextrins: Toward Controlled Self-Assembly.**
Leclercq, L. c.; Schmitzer, A. R., *The Journal of Physical Chemistry B* **2008,** *112* (35), 11064-11070.

25. **Ions from the Hofmeister series and osmolytes: effects on proteins in solution and in the crystallization process.**
Collins, K. D., *Methods (San Diego, CA, U. S.)* **2004,** *34* (Copyright (C) 2010 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), 300-311.

26. **Anion specificity influencing morphology in catanionic surfactant mixtures with an excess of cationic surfactant.**
Vlachy, N.; Drechsler, M.; Touraud, D.; Kunz, W., *C. R. Chim.* **2009,** *12* (Copyright (C) 2010 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), 30-37.

27. **Hofmeister anion effects on surfactant self-assembly and the formation of mesoporous solids.**

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Leontidis, E., *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2002,** *7* (1-2), 81-91.

28. **The Hofmeister effect and the behaviour of water at interfaces.**
Collins, K. D.; Washabaugh, M. W., *Quarterly Reviews of Biophysics* **1985,** *18* (04), 323-422.

29. **Interactions between macromolecules and ions: the Hofmeister series.**
Zhang, Y.; Cremer, P. S., *Current Opinion in Chemical Biology* **2006,** *10* (6), 658-663.

30. **Counterion lyotropy and micelle formation.**
Underwood, A. L.; Anacker, E. W., *Journal of Colloid and Interface Science* **1987,** *117* (1), 242-250.

31. **Micelle formation of detergent molecules in aqueous media. 2. Role of free salicylate ions on viscoelastic properties of aqueous cetyltrimethylammonium bromide-sodium salicylate solutions.**
Shikata, T.; Hirata, H.; Kotaka, T., *Langmuir* **1988,** *4* (2), 354-359.

32. **Counterion Effects in Aqueous Solutions of Cationic Surfactants: Electromotive Force Measurements and Thermodynamic Model.**
Gaillon, L.; Lelièvre, J.; Gaboriaud, R., *Journal of Colloid and Interface Science* **1999,** *213* (2), 287-297.

33. **Evaluation of Electrostatic Potential Induced by Anion-Dominated Partition into Zwitterionic Micelles and Origin of Selectivity in Anion Uptake.**
Iso, K.; Okada, T., *Langmuir* **2000,** *16* (24), 9199-9204.

34. **Theory of Ionic Hydration: Insights from Molecular Dynamics Simulations and Experiment.**
Babu, C. S.; Lim, C., *The Journal of Physical Chemistry B* **1999,** *103* (37), 7958-7968.

35. **Thermodynamics of solvation of ions. Part 5.—Gibbs free energy of hydration at 298.15 K.**
Yizhak, M., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1991,** *87* (18), 2995-2999.

36. **Ions in water: Characterizing the forces that control chemical processes and biological structure.**
Collins, K. D.; Neilson, G. W.; Enderby, J. E., *Biophysical Chemistry* **2007,** *128* (2-3), 95-104.

37. **Theory of micelle formation in aqueous solutions.**
Tanford, C., *The Journal of Physical Chemistry* **1974,** *78* (24), 2469-2479.

38. **Cationic Surfactant - Physical chemistry.**
Rubingh, D. N.; Holland, P. M., Dekker: 1991; Vol. 37.

39. **Surfactants and Interfacial Phenomena.**
Rosen, M. J., 3rd ed.; Wiley-Interscience: New-york, 2004.

40. **Effect of counterion on the size and charge of alkyltrimethylammonium halide micelles as a function of chain length and concentration as determined by small-angle neutron scattering.**
Berr, S.; Jones, R. R. M.; Johnson, J. S., *The Journal of Physical Chemistry* **1992,** *96* (13), 5611-5614.

41. **Aggregation behavior of quaternary salt based cationic surfactants.**
Mata, J.; Varade, D.; Bahadur, P., *Thermochimica Acta* **2005,** *428* (1-2), 147-155.

42. **Counterion specificity as the determinant of surfactant aggregation.**

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Brady, J. E.; Evans, D. F.; Warr, G. G.; Grieser, F.; Ninham, B. W., *The Journal of Physical Chemistry* **1986,** *90* (9), 1853-1859.

43. **Quantitative treatment of benzimidazole deprotonation equilibria in aqueous micellar solutions of cetyltrimethylammonium ion (CTAX, X- = Cl-, Br-, and NO3-) surfactants. 2. Effect of added salt.**
Romsted, L. S., *The Journal of Physical Chemistry* **1985,** *89* (23), 5113-5118.

44. **Counterion Effect in Acid Synthesis of Mesoporous Silica Materials.**
Lin, H.-P.; Kao, C.-P.; Mou, C.-Y.; Liu, S.-B., *The Journal of Physical Chemistry B* **2000,** *104* (33), 7885-7894.

45. **Counterions and micelles size. I. Light scattering by solutions od Dodecyltrimethylammonium salts.**
Anacker, E. W.; Ghose, H. M., *The Journal of Physical Chemistry* **1963,** *67* (8), 1713-1716.

46. **Calorimetric and counterion binding studies of the interactions between micelles and ions. Observation of lyotropic series.**
Larsen, J. W.; Magid, L. J., *Journal of the American Chemical Society* **1974,** *96* (18), 5774-5782.

47. **Ionization degrees and critical micelle concentrations of hexadecyltrimethylammonium and tetradecyltrimethylammonium micelles with different counterions.**
Sepulveda, L.; Cortes, J., *The Journal of Physical Chemistry* **1985,** *89* (24), 5322-5324.

48. **Effect of the nature of counterions on the sphere-to-rod transition in cetyltrimethylammonium micelles.**
Gamboa, C.; Rios, H.; Sepulveda, L., *The Journal of Physical Chemistry* **1989,** *93* (14), 5540-5543.

49. **Colloidal Surfactants: Some Physicochemical Properties.**
Shinoda, K.; Nakagawa, T.; Tamamushi, B.-I.; Isemura, T., Academic press: New-York, London, 1963.

50. **Aggregation behavior of hexadecyltrimethylammonium surfactants with various counterions in aqueous solution.**
Jiang, N.; Li, P.; Wang, Y.; Wang, J.; Yan, H.; Thomas, R. K., *Journal of Colloid and Interface Science* **2005,** *286* (2), 755-760.

51. **Micellization of Cationic Gemini Surfactants with Various Counterions and Their Interaction with DNA in Aqueous Solution.**
Jiang, N.; Li, P.; Wang, Y.; Wang, J.; Yan, H.; Thomas, R. K., *The Journal of Physical Chemistry B* **2004,** *108* (39), 15385-15391.

52. **Enthalpies of micellization of the quaternary tetradecyl- and -cetyl ammonium salts.**
Paredes, S.; Tribout, M.; Sepulveda, L., *J. Phys. Chem.* **1984,** *88*, 1871-5.

53. **Properties of dilute aqueous solutions of double-chain surfactants, alkyldodecyldimethylammonium bromides with a change in the length of the alkyl chains.**
Hiramatsu, K.; Kameyama, K.; Ishiguro, R.; Mori, M.; Hayase, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003,** *76*, 1903-1910.

54. **Ultrasonic relaxation and carbon-13 NMR studies of dialkylmethylammonium chloride micelles.**
Lang, J., *The Journal of Physical Chemistry* **1982,** *86* (6), 992-998.

55. **Self-Diffusion NMR Studies of the Host−Guest Interaction between β-Cyclodextrin and Alkyltrimethylammonium Bromide Surfactants.**

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Cabaleiro-Lago, C.; Nilsson, M.; Söderman, O., *Langmuir* **2005,** *21* (25), 11637-11644.

56. **The effect of molecular structure on the surface properties of selected quaternary ammonium salts.**
Dopierala, K.; Prochaska, K., *Journal of Colloid and Interface Science* **2008,** *321* (1), 220-226.

57. **Interaction between halide ions and amphiphilic organic cations in aqueous solutions studied by nuclear quadrupole relaxation.**
Lindblom, G.; Lindman, B., *J. Phys. Chem.* **1973,** *77*, 2531-7.

58. **Influence of surfactants on the electroreduction of oxygen to hydrogen peroxide in acid and alkaline electrolytes.**
Gyenge, E. L.; Oloman, C. W., *Journal of Applied Electrochemistry* **2001,** *31* (2), 233-243.

59. **Stepwise Aggregation of Dimethyl-di-n-octylammonium Chloride in Aqueous Solutions: From Dimers to Vesicles.**
Leclercq, L. c.; Nardello-Rataj, V. r.; Turmine, M.; Azaroual, N.; Aubry, J.-M., *Langmuir* **2009,** *26* (3), 1716-1723.

60. **A potentiometric study of the adsorption of a cationic surfactant onto laponite in water-methanol and water-dimethylsulfoxide mixtures.**
Turmine, M.; Mayaffre, A.; Letellier, P., *Journal of Colloid and Interface Science* **2003,** *264* (1), 7-13.

61. **In-Line and In Situ Monitoring of Ionic Surfactant Dynamics in Latex Reactors Using Conductivity Measurements and Ion-Selective Electrodes.**
Santos, G. P.; Martins, C.; Fortuny, M.; Santos, A. F.; Turmine, M.; Graillat, C.; McKenna, T. F. L., *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2007,** *46* (5), 1465-1474.

62. **Electrochemical studies associated with micellization of cationic surfactants in ethylene glycol.**
Gharibi, H.; Palepu, R.; Bloor, D. M.; Hall, D. G.; Wyn-Jones, E., *Langmuir* **1992,** *8* (3), 782-787.

63. **Multiple Complexation of Didecyldimethylammonium Bromide and Cyclodextrins Deduced from Electromotive Force Measurements.**
Funasaki, N.; Neya, S., *Langmuir* **2000,** *16* (12), 5343-5346.

64. **Rheological behavior in the didodecyldimethylammonium bromide/water system.**
Soltero, J. F. A.; Bautista, F.; Pecina, E.; Puig, J. E.; Manero, O.; Proverbio, Z.; Schulz, P. C., *Colloid & Polymer Science* **2000,** *278* (1), 37-47.

65. **Electrochemical studies associated with the micellization of dodecyltrimethyl ammonium bromide (DOTAB) in aqueous solutions of ethanol and 1-propanol.**
Gharibi, H.; Razavizadeh, B. M.; Rafati, A. A., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1998,** *136* (1-2), 123-132.

66. **Electrostatic Binding among Equilibrating 2-D and 3-D Self-Assemblies.**
Menger, F. M.; Shi, L., *Journal of the American Chemical Society* **2009,** *131* (19), 6672-6673.

67. **Interactions of counterions with cationic micelles: relationships with ionization micellar degrees.**
Sepulveda, L.; Cortes, J.; Gamboa, C., *Contrib. Cient. Tecnol.* **1985**, 85-90.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

68. **Microemulsion formation and phase behavior of dialkydimethylammonium bromide surfactants.**
Warr, G. G.; Sen, R.; Evans, D. F.; Trend, J. E., *The Journal of Physical Chemistry* **1988,** *92* (3), 774-783.

69. Bognolo, G. In *Nonionic surfactants*, Dekker: 1997; pp 633-694.

70. **Tensioactifs non ioniques - Mise en oeuvre industrielle.**
Bognolo, G., *Techniques de l'Ingénieur* **2004,** *J2265*.

71. **Mixed micellization of octaoxyethylene monododecyl ether and n-alkyltrimethylammonium bromides.**
Carnero Ruiz, C.; Aguiar, J., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2003,** *224* (1-3), 221-230.

72. **Micellization and Adsorption Behavior of Binary Surfactant Mixtures.**
Hassan, P. A.; Bhagwat, S. S.; Manohar, C., *Langmuir* **1995,** *11* (2), 470-473.

73. **Self-Aggregation of a Cationic−Nonionic Surfactant Mixture in Aqueous Media: Tensiometric, Conductometric, Density, Light Scattering, Potentiometric, and Fluorometric Studies.**
Sharma, K. S.; Patil, S. R.; Rakshit, A. K.; Glenn, K.; Doiron, M.; Palepu, R. M.; Hassan, P. A., *The Journal of Physical Chemistry B* **2004,** *108* (34), 12804-12812.

74. **A review of recent studies on aqueous binary mixed surfactant systems.**
Sugihara, G.; Nagadome, S.; Oh, S.-W.; Ko, J.-S., *J Oleo Sci* **2008,** *57* (Copyright (C) 2010 U.S. National Library of Medicine.), 61-92.

75. **A Unified Survey of Applicability of Theories of Mixed Adsorbed Film and Mixed Micellization.**
Chakraborty, T.; Ghosh, S., *Journal of Surfactants and Detergents* **2008,** *11* (4), 323-334.

76. **Different Theoretical Approaches for the Study of the Mixed Tetraethylene Glycol Mono-n-dodecyl Ether/Hexadecyltrimethylammonium Bromide Micelles.**
Rodenas, E.; Valiente, M.; del Sol Villafruela, M., *The Journal of Physical Chemistry B* **1999,** *103* (21), 4549-4554.

77. **Mixed micelle behavior of poly(ethylene glycol) alkyl ethers with series of monomeric cationic, phosphonium cationic, and zwitterionic surfactant.**
Singh Bakshi, M.; Kaur, G., *Colloid & Polymer Science* **2006,** *285* (1), 101-106.

78. **Electrolyte effect on mixed micelle and interfacial properties of binary mixtures of cationic and nonionic surfactants.**
Javadian, S.; Gharibi, H.; Bromand, Z.; Sohrabi, B., *Journal of Colloid and Interface Science* **2008,** *318* (2), 449-456.

79. **Mixed micellar aggregates of cationic and nonionic surfactants with short hydrophobic tails. An intradiffusion study.**
D'Errico, G.; Ortona, O.; Paduano, L.; Tedeschi, A.; Vitagliano, V., *Physical Chemistry Chemical Physics* **2002,** *4* (21), 5317-5324.

80. **Vesicle−Micelle Transition in Mixtures of Dioctadecyldimethylammonium Chloride and Bromide with Nonionic and Zwitterionic Surfactants.**
Feitosa, E.; Bonassi, N. M.; Loh, W., *Langmuir* **2006,** *22* (10), 4512-4517.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

81. **Spontaneous Formation of Nanovesicles in Mixtures of Nonionic and Dialkyl Chain Cationic Surfactants Studied by Surface Tension and SANS†.**
Grillo, I.; Penfold, J.; Tucker, I.; Cousin, F., *Langmuir* **2009,** *25* (7), 3932-3943.

82. **Monomer−Aggregate Exchange Rates in Dialkyl Chain Cationic−Nonionic Surfactant Mixtures.**
Tucker, I.; Penfold, J.; Thomas, R. K.; Grillo, I., *Langmuir* **2009,** *25* (5), 2661-2666.

83. **Spontaneous Formation of Nanovesicles in Mixtures of Nonionic and Dialkyl Chain Cationic Surfactants Studied by Surface Tension and SANS†.**
Grillo, I.; Penfold, J.; Tucker, I.; Cousin, F., *Langmuir* **2008,** *25* (7), 3932-3943.

84. **Dynamic behavior in hexadecyloctyldimethylammonium bromide/alkane/water microemulsions.**
Blum, F. D.; Evans, D. F.; Nanagara, B.; Warr, G. G., *Langmuir* **1988,** *4* (6), 1257-1261.

85. **General thermodynamic analysis of the dissolution of non-polar molecules into water. Origin of hydrophobicity.**
Costas, M.; Kronberg, B.; Silveston, R., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994,** *90*, 1513-22.

86. **Understanding the hydrophobic effect.**
Kronberg, B.; Castas, M.; Silvestonti, R., *Journal of Dispersion Science and Technology* **1994,** *15* (3), 333 - 351.

87. **Thermodynamics of the hydrophobic effect in surfactant solutions - micellization and adsorption.**
Kronberg, B.; Costas, M.; Silveston, R., *Pure Appl. Chem.* **1995,** *67*, 897-902.

88. **Micellization of mixed nonionic surface active agents.**
Clint, J. H., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1975,** *71*, 1327-34.

89. **Solution Chemistry of Surfactants, Vol. 1 by Mittal, K. L. (Editor).**
Rubingh, D. N., Plenum Press: 1979.

90. **Regular Solutions.**
Hildebrand, J. H.; Scott, R. L., Prentice-Hall: 1962; p 180 pp.

91. **Influence of ionic strength and composition on the size of mixed micelles of sodium dodecyl sulfate and Triton X-100.**
Dubin, P. L.; Principi, J. M.; Smith, B. A.; Fallon, M. A., *Journal of Colloid and Interface Science* **1989,** *127* (2), 558-565.

92. **Light scattering and electrophoretic studies of mixed micelles of ionic and nonionic surfactants.**
Tokiwa, F.; Aigami, K., *Kolloid-Z. Z. Polym.* **1970,** *239*, 687-91.

93. **Study of the cloud point of $C_{12}E_n$ nonionic surfactants: effect of additives.**
Sharma, K. S.; Patil, S. R.; Rakshit, A. K., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2003,** *219* (1-3), 67-74.

94. **A new purification technique for alkyl polyglycol ethers and miscibility gaps for water-CiEj.**
Schubert, K. V.; Strey, R.; Kahlweit, M., *Journal of Colloid and Interface Science* **1991,** *141* (1), 21-29.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

95. **The Phase Behavior and Microstructure of Efficient Cationic-Nonionic Microemulsions.**
Silas, J. A.; Kaler, E. W., *Journal of Colloid and Interface Science* **2001,** *243* (1), 248-254.

96. **Effect of Didodecyldimethylammonium Bromide on the Phase Behavior of Nonionic Surfactant–Silicone Oil Microemulsions.**
Silas, J. A.; Kaler, E. W.; Hill, R. M., *Langmuir* **2001,** *17*, 4534-4539.

97. **The mechanism of clouding in triton X-100: The effect of additives.**
Valaulikar, B. S.; Manohar, C., *Journal of Colloid and Interface Science* **1985,** *108* (2), 403-406.

98. **Mixed micelles of some anionic-anionic, cationic-cationic, and ionic-nonionic surfactants in aqueous media.**
Vora, S.; George, A.; Desai, H.; Bahadur, P., *Journal of Surfactants and Detergents* **1999,** *2* (2), 213-221.

99. **A Simple Thermodynamic Analysis of the Stability of Ionic/Nonionic Mixed Micelles.**
Maeda, H., *Journal of Colloid and Interface Science* **1995,** *172* (1), 98-105.

100. **Synergism in Binary Mixture of Surfactants: 11. Mixtures Containing Mono- and Disulfonated Alkyl- and Dialkyldiphenylethers.**
Rosen, M. J.; Zhu, Z. H.; Gao, T., *Journal of Colloid and Interface Science* **1993,** *157* (1), 254-259.

101. **Interfacial and Micellization Behaviors of Binary and Ternary Mixtures of Amphiphiles (Tween-20, Brij-35, and Sodium Dodecyl Sulfate) in Aqueous Medium.**
Ghosh, S.; Moulik, S. P., *Journal of Colloid and Interface Science* **1998,** *208* (2), 357-366.

102. **Surfactants and Polymers in Aqueous Solution.**
Jonsson, B.; Lindman, B.; Holmberg, K.; Kronberg, B., Wiley: 1998; p 438 pp.

103. **Cationic surfactants in mixed surfactant systems.**
Holland, P. M.; Rubingh, D. N., *Surfactant Sci. Ser.* **1991,** *37*, 141-87.

104. **Soft Matter Physics.**
Daoud, M.; Williams, C. E.; Editors, Springer: 1999; p 330 pp. (appox.).

105. **Microemulsions with Alkyldimethyl Phosphine Oxides and Alkyldiethyl Phosphine Oxides.**
Tessendorf, R.; Strey, R.; Stubenrauch, C., *Langmuir* **2008,** *24*, 11390-11398.

106. Strey, R. http://strey.pc.uni-koeln.de/310.html.

107. **Bidimensional Analysis of the Phase Behavior of a Well-Defined Surfactant (C10E4)/Oil (n-Octane)/Water−Temperature System.**
Pizzino, A.; Molinier, V. r.; Catté, M.; Salager, J.-L.; Aubry, J.-M., *The Journal of Physical Chemistry B* **2009,** *113* (50), 16142-16150.

108. **Critical phenomena in a surfactant/water/oil system. Basic study on the correlation between solubilization, microemulsion, and ultralow interfacial tensions.**
Kunieda, H.; Friberg, S. E., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981,** *54*, 1010-14.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

109. **On microemulsion phase behavior and the monomeric solubility of surfactant.**
Burauer, S.; Sachert, T.; Sottmann, T.; Strey, R., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999,** *1*, 4299-4306.

110. **Classement absolu des huiles et des amphiphiles par la méthode de la formulation optimale - Application à une nouvelle classe d'hydrotropes monoglycérylés.**
Queste, S. Université Lille 1 - Sciences et Technologies, 2006.

111. **Classification of surface active agents by HLB.**
Griffin, W. C., *Journal of the Society of Cosmetic Chemistry* **1949,** *1*, 311-326.

112. **Calculation of HLB values of nonionic surfactants.**
Griffin, W. C., *Journal of the Society of Cosmetic Chemistry* **1954,** *5*, 249-256.

113. **Formulation des microémulsions par la méthode du HLD.**
Salager, J.-L.; Anton, R.; Anderez, J. M.; Aubry, J.-M., *Tech. Ing., Traité Génie des Procédés* **2006,** *41*, J2157/1-J2158/20.

114. **Solvent Properties of Amphiphilic Compounds.**
Winsor, P. A., Butterworths Sci. Pubs.: Londres, 1954; p 207

115. **Partitioning of Ethoxylated Octylphenol Surfactants in Microemulsion−Oil−Water Systems: Influence of Temperature and Relation between Partitioning Coefficient and Physicochemical Formulation.**
Salager, J.-L.; Marquez, N.; Graciaa, A.; Lachaise, J., *Langmuir* **2000,** *16* (13), 5534-5539.

116. **Handbook of Detergents, Part A : Properties. Chapitre 8.**
Broze, G.; Salager, J.-L., CRC Press, USA: New York, 1999.

117. Salager, J.-L.; Anton, R., **Ionic Microemulsions**. In *Handbook of Microemulsion Science and Technology*, Kumar, P.; Mittal, K. L., Eds. Marcel Dekker: New York - Basel, 1999.

118. **Catalytic surfactants for ring-opening metathesis polymerization and ring-closing metathesis in non-degassed micellar solutions.**
Mingotaud, A.-F.; Krämer, M.; Mingotaud, C., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2007,** *263* (1-2), 39-47.

119. **Million-Fold Acceleration of a Diels−Alder Reaction due to Combined Lewis Acid and Micellar Catalysis in Water.**
Otto, S.; Engberts, J. B. F. N.; Kwak, J. C. T., *Journal of the American Chemical Society* **1998,** *120* (37), 9517-9525.

120. **Organic Synthesis Inside Particles in Water: Lewis Acid−Surfactant-Combined Catalysts for Organic Reactions in Water Using Colloidal Dispersions as Reaction Media.**
Manabe, K.; Mori, Y.; Wakabayashi, T.; Nagayama, S.; Kobayashi, S., *Journal of the American Chemical Society* **2000,** *122* (30), 7202-7207.

121. **Synthetic reactions using organometallics in water. Aldol and allylation reactions catalyzed by Lewis acid-surfactant-combined catalysts/Brønsted acids systems.**
Manabe, K.; Mori, Y.; Nagayama, S.; Odashima, K.; Kobayashi, S., *Inorganica Chimica Acta* **1999,** *296* (1), 158-163.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

122. **Development of Novel Lewis Acid Catalysts for Selective Organic Reactions in Aqueous Media.**
Kobayashi, S.; Manabe, K., *Accounts of Chemical Research* **2002,** *35* (4), 209-217.

123. **Supramolecular catalytic systems based on bolaform pyrimidinic surfactants: the counterion effect.**
Zakharova, L. Y.; Syakaev, V. V.; Voronin, M. A.; Semenov, V. E.; Valeeva, F. G.; Giniyatullin, R. K.; Latypov, S. K.; Reznik, V. S.; Konovalov, A. I., *Mendeleev Communications* **2010,** *20* (2), 116-118.

124. **Dehydration Reactions in Water. Surfactant-Type Brønsted Acid-Catalyzed Direct Esterification of Carboxylic Acids with Alcohols in an Emulsion System.**
Manabe, K.; Sun, X.-M.; Kobayashi, S., *Journal of the American Chemical Society* **2001,** *123* (41), 10101-10102.

125. **Quaternary ammonium decatungstate catalyst for oxidation of alcohols.**
Guo, M.-L., *Green Chemistry* **2004,** *6* (6), 271-273.

126. **Catalytic epoxidation by heteropolyoxoperoxo complexes: from novel precursors or catalysts to a mechanistic approach.**
Salles, L.; Piquemal, J.-Y.; Thouvenot, R.; Minot, C.; Brégeault, J.-M., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1997,** *117* (1-3), 375-387.

127. **Bicarbonate Surfoxidants: Micellar Oxidations of Aryl Sulfides with Bicarbonate-Activated Hydrogen Peroxide.**
Yao, H.; Richardson, D. E., *Journal of the American Chemical Society* **2003,** *125* (20), 6211-6221.

128. **Facile Synthesis of Bis(indolyl)methanes catalyzed by Ferric Dodecyl Sulfonate [Fe(DS)₃] in Water at Room Temperature.**
Wang, S.-Y.; Ji, S.-J., *Synthetic Communications: An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry* **2008,** *38* (8), 1291 - 1298.

129. **Efficient Catalysis of a Diels−Alder Reaction by Metallo-Vesicles in Aqueous Solution.**
Rispens, T.; Engberts, J. B. F. N., *Organic Letters* **2001,** *3* (6), 941-943.

130. **Pictet-Spengler reactions catalyzed by Brønsted acid-surfactant-combined catalyst in water or aqueous media.**
Saito, A.; Numaguchi, J.; Hanzawa, Y., *Tetrahedron Letters* **2007,** *48* (5), 835-839.

131. **Polyoxometalate-catalysed epoxidation of 1-octene with hydrogen peroxide in microemulsions coupled with ultrafiltration.**
Lambert, A.; Plucinski, P.; Kozhevnikov, I. V., *Chemical Communications* **2003,** (6), 714-715.

132. **A QSPR Model for the Prediction of the "Fish-Tail" Temperature of CiE4/Water/Polar Hydrocarbon Oil Systems.**
Bouton, F. o.; Durand, M.; Nardello-Rataj, V. r.; Borosy, A. P.; Quellet, C.; Aubry, J.-M., *Langmuir* **2010,** *26* (11), 7962-7970.

133. **Phase Behavior of Ternary Systems of the Type H2O-Oil-Nonionic Amphiphile (Microemulsions).**
Kahlweit, M.; Strey, R., *Angewandte Chemie International Edition in English* **1985,** *24* (8), 654-668.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

134. **A survey of the phases and the metastable phases in the ternary systems of divalent metal [bis -2-ethylhexyl]-sulphosuccinate/iso-octane/water.**
Garza, C.; Delgado, J.; Castillo, R., *Journal of Physics: Condensed Matter* **2002,** *14* (19), 4805-4814.

135. **General patterns of the phase behavior of mixtures of water, nonpolar solvents, amphiphiles, and electrolytes. 2.**
Kahlweit, M.; Strey, R.; Schomaecker, R.; Haase, D., *Langmuir* **1989,** *5* (2), 305-315.

136. **Three-component ionic microemulsions.**
Angel, L. R.; Evans, D. F.; Ninham, B. W., *The Journal of Physical Chemistry* **1983,** *87* (4), 538-540.

137. **The EACN scale for oil classification revisited thanks to fish diagrams.**
Queste, S.; Salager, J. L.; Strey, R.; Aubry, J. M., *Journal of Colloid and Interface Science* **2007,** *312* (1), 98-107.

138. **Microemulsions: Background, New Concepts, Applications, Perspectives.**
Stubenrauch, C., Wiley-VCH: New-York, 2008.

139. **Properties and structure of three-component ionic microemulsions.**
Chen, S. J.; Evans, D. F.; Ninham, B. W., *The Journal of Physical Chemistry* **1984,** *88* (8), 1631-1634.

140. **Thermodynamics of Microemulsion Formation.**
Mukherjee, K.; Mukherjee, D. C.; Moulik, S. P., *Journal of Colloid and Interface Science* **1997,** *187* (2), 327-333.

141. **Microemulsions in the Didodecyldimethylammonium Sulfate (Bromide)/Hydrocarbon/Water System. Microstructure and Specific Counterion Effects.**
Nydén, M.; Söderman, O.; Hansson, P., *Langmuir* **2001,** *17* (22), 6794-6803.

142. **Counterion and co-ion specificity in ionic microemulsions.**
Chen, V.; Evans, D. F.; Ninham, B. W., *The Journal of Physical Chemistry* **1987,** *91* (7), 1823-1826.

143. **Ternary water in oil microemulsions made of cationic surfactants, water, and aromatic solvents. 1. Water solubility studies.**
Jada, A.; Lang, J.; Zana, R., *The Journal of Physical Chemistry* **1990,** *94* (1), 381-387.

144. **Mixing of Alkanes with Surfactant Monolayers in Microemulsions.**
Eastoe, J.; Hetherington, K. J.; Sharpe, D.; Dong, J.; Heenan, R. K.; Steytler, D., *Langmuir* **1996,** *12* (16), 3876-3880.

145. Fontell, K.; Jansson, M., The relation between the cubic phase and the neighbouring solution phase in systems of di(alkyl)dimethylammonium bromide-hydrocarbon-water. In *Trends in Colloid and Interface Science II*, Degiorgio, V., Ed. Springer Berlin / Heidelberg: 1988; Vol. 76, pp 169-175.

146. **SANS studies of the microstructure of a three-componnent microemulsion.**
Samseth, J.; Chen, S. H.; Litster, J. D.; Huang, J. S., *Journal of Applied Crystallography* **1988,** *21* (6), 835-839.

147. **Microemulsions and emulsions in DDAB/W/oil systems.**

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Olla, M.; Monduzzi, M.; Ambrosone, L., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1999,** *160* (1), 23-36.

148. **Role of oils and other factors in microemulsion design.**
Ninham, B. W.; Chen, S. J.; Evans, D. F., *The Journal of Physical Chemistry* **1984,** *88* (24), 5855-5857.

149. **Ternary water-in-oil microemulsions consisting of cationic surfactants and aromatic solvents.**
Verrall, R. E.; Milioto, S.; Zana, R., *The Journal of Physical Chemistry* **1988,** *92* (13), 3939-3943.

150. **Phase boundaries for ternary microemulsions: predictions of a geometric model.**
Hyde, S. T.; Ninham, B. W.; Zemb, T., *The Journal of Physical Chemistry* **1989,** *93* (4), 1464-1471.

151. **Dark singlet oxygenation of organic substrates in single-phase and multiphase microemulsion systems.**
Aubry, J.-M.; Adam, W.; Alsters, P. L.; Borde, C.; Queste, S.; Marko, J.; Nardello, V., *Tetrahedron* **2006,** *62* (46), 10753-10761.

152. **183W NMR Study of Peroxotungstates Involved in the Disproportionation of Hydrogen Peroxide into Singlet Oxygen (1O2, 1Δg) Catalyzed by Sodium Tungstate in Neutral and Alkaline Water.**
Nardello, V.; Marko, J.; Vermeersch, G.; Aubry, J. M., *Inorganic Chemistry* **1998,** *37* (21), 5418-5423.

153. **Oxygen-17 NMR study of aqueous peroxotungstates.**
Howarth, O. W., *Dalton Transactions* **2004,** (3), 476-481.

154. **Mixing of nonionic surfactants at water-oil interfaces in microemulsions.**
Kunieda, H.; Yamagata, M., *Langmuir* **1993,** *9* (12), 3345-3351.

155. **Interfacial Compositions and Phase Structures in Mixed Surfactant Microemulsions.**
Bumajdad, A.; Eastoe, J.; Griffiths, P.; Steytler, D. C.; Heenan, R. K.; Lu, J. R.; Timmins, P., *Langmuir* **1999,** *15* (16), 5271-5278.

156. **Microemulsions with Mixtures of Nonionic and Ionic Amphiphiles.**
Kahlweit, M.; Faulhaber, B.; Busse, G., *Langmuir* **1994,** *10* (8), 2528-2532.

157. **Phase behavior of quinary systems: tracing the three-phase body.**
Kahlweit, M.; Strey, R., *The Journal of Physical Chemistry* **1987,** *91* (6), 1553-1557.

158. **Effect of Alkyl Sulfates on the Phase Behavior and Microstructure of Alkyl Polyglucoside Microemulsions.**
Ryan, L. D.; Kaler, E. W., *The Journal of Physical Chemistry B* **1998,** *102* (39), 7549-7556.

159. **Effect of Temperature on the Phase Behavior of Ionic-Nonionic Microemulsions.**
Aramaki, K.; Ozawa, K.; Kunieda, H., *Journal of Colloid and Interface Science* **1997,** *196* (1), 74-78.

160. **Temperature Insensitive Microemulsions.**
Binks, B. P.; Fletcher, P. D. I.; Taylor, D. J. F., *Langmuir* **1997,** *13* (26), 7030-7038.

161. **Microemulsions Stabilized by Ionic/Nonionic Surfactant Mixtures. Effect of Partitioning of the Nonionic Surfactant into the Oil.**
Binks, B. P.; Fletcher, P. D. I.; Taylor, D. J. F., *Langmuir* **1998,** *14* (18), 5324-5326.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

162. **Water/oil microemulsions from binary ionic-nonionic surfactants.**
Eicke, H. F.; Meier, W.; Hammerich, H., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1996,** *118* (1-2), 141-148.

163. **A Surfactant-Water-Oil System with Weakly Charged Films.**
Fukuda, K.; Olsson, U.; Wuerz, U., *Langmuir* **1994,** *10* (9), 3222-3229.

164. **Formation of Microemulsions in Mixed Ionic–Nonionic Surfactant Systems.**
Kunieda, H.; Ozawa, K.; Aramaki, K.; Nakano, A.; Solans, C., *Langmuir* **1998,** *14* (2), 260-263.

165. **Bilayer phases in aqueous mixtures of dodecylpentaoxyethylene glycol monoether (C12E5) and sodium decyl sulfonate (C10SO3Na).**
Douglas, C. B.; Kaler, E. W., *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1994,** *90* (3), 471-477.

166. **Mixtures of Nonionic and Ionic Surfactants. The Effect of Counterion Binding in Mixtures of Tetradecyldimethylamine Oxide and Tetradecyltrimethylammonium Bromide.**
Gorski, N.; Gradzielski, M.; Hoffmann, H., *Langmuir* **1994,** *10* (8), 2594-2603.

167. **Influence of Charges on Structure and Dynamics of an O/W Microemulsion. Effect of Admixing Ionic Surfactants.**
Gradzielski, M.; Hoffmann, H., *The Journal of Physical Chemistry* **1994,** *98* (10), 2613-2623.

168. **Effect of Ionic Surfactants on Nonionic Bilayers: Bending Elasticity of Weakly Charged Membranes.**
Schomaecker, R.; Strey, R., *The Journal of Physical Chemistry* **1994,** *98* (14), 3908-3912.

169. **Effect of oil chain length and electrolytes on water solubilization in alcohol-free pharmaceutical microemulsions.**
Johnson, K. A.; Shah, D. O., *Journal of Colloid and Interface Science* **1985,** *107* (1), 269-271.

170. **Correlation between the Mixing Ratio of Surfactants and the Water/Oil Ratio in Middle Microemulsions in Water/Mixed Surfactant/Hydrocarbon Systems.**
Yamaguchi, S., *Langmuir* **1998,** *14* (25), 7183-7188.

171. **Evidence for Synergism in Nonionic Surfactant Mixtures: Enhancement of Solubilization in Water-in-Oil Microemulsions.**
Huibers, P. D. T.; Shah, D. O., *Langmuir* **1997,** *13* (21), 5762-5765.

172. **Über das Phasenverhalten ternärer Systeme des Typs H_2O-Öl-Nichtionisches Tensid.**
Kahlweit, M.; Leßner, E.; Strey, R., *Colloid & Polymer Science* **1983,** *261* (11), 954-964.

173. **Ultralow interfacial tensions in water-n-alkane-surfactant systems.**
Sottmann, T.; Strey, R., *J. Chem. Phys.* **1997,** *106* (Copyright (C) 2010 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), 8606-8615.

174. **A small-angle neutron scattering study of nonionic surfactant molecules at the water-oil interface: area per molecule, microemulsion domain size, and rigidity.**
Sottmann, T.; Strey, R.; Chen, S. H., *J. Chem. Phys.* **1997,** *106* (Copyright (C) 2010 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), 6483-6491.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

175. **Evidence of corresponding states in ternary microemulsions of water-alkane-CiEj.**
Sottmann, T.; Strey, R., *J. Phys.: Condens. Matter* **1996,** *8* (Copyright (C) 2010 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), A39-A48.

176. **Water-nonionic surfactant systems, and the effect of additives.**
Strey, R., *Ber. Bunsen-Ges.* **1996,** *100* (Copyright (C) 2010 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), 182-9.

177. **Properties of the three-phase bodies in water-oil-nonionic amphiphile mixtures.**
Kahlweit, M.; Strey, R.; Haase, D.; Firman, P., *Langmuir* **1988,** *4* (Copyright (C) 2010 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), 785-90.

178. **Nano-emulsion formulation using spontaneous emulsification: solvent, oil and surfactant optimisation.**
Bouchemal, K.; Briancon, S.; Perrier, E.; Fessi, H., *Int. J. Pharm.* **2004,** *280* (Copyright (C) 2010 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), 241-251.

179. **Styrene polymerization in three-component cationic microemulsions.**
Perez-Luna, V. H.; Puig, J. E.; Castano, V. M.; Rodriguez, B. E.; Murthy, A. K.; Kaler, E. W., *Langmuir* **1990,** *6* (6), 1040-1044.

180. **Organic reactivity in microemulsion systems.**
Menger, F. M.; Elrington, A. R., *Journal of the American Chemical Society* **1991,** *113* (25), 9621-9624.

181. **Oxidation of alkanes with hydrogen peroxide catalysed by iron salts or iron oxide colloids in reverse microemulsions.**
Larpent, C.; Patin, H., *Journal of Molecular Catalysis* **1992,** *72* (3), 315-329.

182. **Microemulsions as reaction medium for surfactant synthesis.**
Gutfelt, S.; Kizling, J.; Holmberg, K., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1997,** *128* (1-3), 265-271.

183. **Polyoxometalate-catalysed epoxidation of propylene with hydrogen peroxide: microemulsion versus biphasic process.**
Kaur, J.; Kozhevnikov, I. V., *Catalysis Communications* **2004,** *5* (11), 709-713.

184. **Locus-Specific Microemulsion Catalysts for Sulfur Mustard (HD) Chemical Warfare Agent Decontamination.**
Fallis, I. A.; Griffiths, P. C.; Cosgrove, T.; Dreiss, C. A.; Govan, N.; Heenan, R. K.; Holden, I.; Jenkins, R. L.; Mitchell, S. J.; Notman, S.; Platts, J. A.; Riches, J.; Tatchell, T., *Journal of the American Chemical Society* **2009,** *131* (28), 9746-9755.

185. **Nonionic microemulsions with chlorinated hydrocarbons for catalysis.**
Egger, H.; Sottmann, T.; Strey, R.; Valero, C.; Berkessel, A., *Tenside, Surfactants, Detergents* **2002,** *39* (2), 17-22.

186. **Synthesis and Characterization of Hydrophobic, Approtically-Dispersible, Silver Nanoparticles in Winsor II Type Microemulsions.**
Manna, A.; Kulkarni, B. D.; Bandyopadhyay, K.; Vijayamohanan, K., *Chem. Mater.* **1997,** *9* (Copyright (C) 2010 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), 3032-3036.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

187. **A Nucleophilic Substitution Reaction Performed in Different Types of Self-Assembly Structures.**
Häger, M.; Olsson, U.; Holmberg, K., *Langmuir* **2004,** *20* (15), 6107-6115.

188. **Chemical and enzymatic ester hydrolysis in a Winsor I system.**
Lif, A.; Holmberg, K., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1997,** *129-130*, 273-277.

189. **Use of a middle phase microemulsion for enzymatic lipid hydrolysis.**
Sonesson, C.; Holmberg, K., *Journal of Colloid and Interface Science* **1991,** *141* (1), 239-244.

190. **Characterization of lecithin-based microemulsions used as media for a cholesterol oxidase-catalyzed reaction.**
Backlund, S.; Rantala, M.; Molander, O., *Colloid & Polymer Science* **1994,** *272* (9), 1098-1103.

191. **Enzymatic esterification and phase behavior in ionic microemulsions with different alcohols.**
Backlund, S.; Eriksson, F.; Karlsson, S.; Lundsten, G., *Colloid & Polymer Science* **1995,** *273* (6), 533-538.

192. **A ring-opening reaction performed in microemulsions.**
Anderson, K.; Kizling, J.; Holmberg, K.; Byströom, S., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1998,** *144* (1-3), 259-266.

193. **Triphasic liquid systems: generation and segregation of catalytically active Pd nanoparticles in an ammonium-based catalyst-philic phase.**
Perosa, A.; Tundo, P.; Selva, M.; Canton, P., *Chemical Communications* **2006,** (43), 4480-4482.

194. **Multi-phase equilibrium microemulsions and synthesis of hierarchically structured calcium carbonate through microemulsion-based routes.**
Liu, L.; Fan, D.; Mao, H.; Fang, X.; Hao, J., *Journal of Colloid and Interface Science* **2007,** *306* (1), 154-160.

195. **Dehydration Reactions in Water. Surfactant-Type Bronsted Acid-Catalyzed Direct Esterification of Carboxylic Acids with Alcohols in an Emulsion System.**
Manabe, K.; Sun, X.-M.; Kobayashi, S., *Journal of the American Chemical Society* **2001,** *123* (41), 10101-10102.

196. **Search for singlet oxygen in the decomposition of hydrogen peroxide by mineral compounds in aqueous solutions.**
Aubry, J. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1985,** *107* (21), 5844-5849.

197. **A process for the singlet oxygen oxidation of alkenes in a multiphase microemulsions.**
DSM Fine Chemicals Austria Nfg G.m.b.H. & Co K.-G., A. AT 413099, 2005.

198. **Continuous process for singlet oxygenation of hydrophobic substrates in microemulsion using a pervaporation membrane.**
Caron, L.; Nardello, V.; Mugge, J.; Hoving, E.; Alsters, P. L.; Aubry, J.-M., *Journal of Colloid and Interface Science* **2005,** *282* (2), 478-485.

199. **Olefin oxidation by the system H2O2/MoO2-4: competition between epoxidation and peroxidation.**
Nardello, V.; Bouttemy, S.; Aubry, J.-M., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1997,** *117* (1-3), 439-447.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

200. **Reactivity, Chemoselectivity, and Diastereoselectivity of the Oxyfunctionalization of Chiral Allylic Alcohols and Derivatives in Microemulsions: Comparison of the Chemical Oxidation by the Hydrogen Peroxide/Sodium Molybdate System with the Photooxygenation.**
Nardello, V.; Caron, L.; Aubry, J.-M.; Bouttemy, S.; Wirth, T.; Saha-Möller Chantu, R.; Adam, W., *J. Am. Chem. Soc.* **2004,** *126* (34), 10692-10700.

201. **The oxidation of sulphide in aqueous solutions.**
Lefers, J. B.; Koetsier, W. T.; Van Swaaij, W. P. M., *The Chemical Engineering Journal* **1978,** *15* (2), 111-120.

202. **The Oxidation of Thioanisole by Peroxomolybdate in Micelles of Cetylpyridinium Chloride.**
Chiarini, M.; Gillitt, N. D.; Bunton, C. A., *Langmuir* **2002,** *18* (10), 3836-3842.

203. **Oxidation of Thioanisole by Peroxomolybdate in Assemblies of Cetylpyridinium Chloride and Methyltri-n-octylammonium Chloride.**
Chiarini, M.; Cerichelli, G.; Foroudian, H. J.; Gillitt, N. D.; Yunes, S. F.; Bunton, C. A., *Langmuir* **2004,** *20* (13), 5201-5208.

204. **Decontamination chimique. II. Oxydation de composés soufrés en milieu micellaire: rôle de la lipophilie des substrats.**
Gonzaga, F.; Segues, B.; Perez, É.; Rico-Lattesh, I.; Lattes, A., *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry* **1998,** *1* (3), 209-216.

205. **The role of lipophilicity in oxidation of mustard gas analogues from micellar solutions.**
Gonzaga, F.; Perez, E.; Rico-Lattes, I.; Lattes, A., *Langmuir* **1999,** *15* (Copyright (C) 2010 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), 8328-8331.

206. **New microemulsions for oxidative decontamination of mustard gas analogues and polymer-thickened half-mustard.**
Gonzaga, F.; Perez, E.; Rico-Lattes, I.; Lattes, A., *New Journal of Chemistry* **2001,** *25* (1), 151-155.

207. **Application of organized molecular systems for decomposition of chemical warfare agents.**
Lattes, A.; Rico-Lattes, I.; Perez, E.; Krutikov, V. I.; Hamada, B., *Ross. Khim. Zh.* **2007,** *51* (Copyright (C) 2010 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), 36-43.

208. **Metal-Free Chemoselective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides by Hydrogen Peroxide Catalyzed by in situ Generated Dodecyl Hydrogen Sulfate in the Absence of Organic Co-Solvents.**
Firouzabadi, H.; Iranpoor, N.; Jafari, A. A.; Riazymontazer, E., *Advanced Synthesis & Catalysis* **2006,** *348* (4-5), 434-438.

209. **Desulfurization of diesel via the H2O2 oxidation of aromatic sulfides to sulfones using a tungstate catalyst.**
Al-Shahrani, F.; Xiao, T.; Llewellyn, S. A.; Barri, S.; Jiang, Z.; Shi, H.; Martinie, G.; Green, M. L. H., *Applied Catalysis B: Environmental* **2007,** *73* (3-4), 311-316.

210. **Oxidative Desulfurization of Non-hydrotreated Kerosene Using Hydrogen Peroxide and Acetic Acid.**
Dehkordi, A. M.; Sobati, M. A.; Nazem, M. A., *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2009,** *17* (5), 869-874.

211. **Oxidation of sulfides to sulfoxides. Part 2: Oxidation by hydrogen peroxide.**

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Kaczorowska, K.; Kolarska, Z.; Mitka, K.; Kowalski, P., *Tetrahedron* **2005,** *61* (35), 8315-8327.

212. **Modern Oxidation Methods.**
Baeckvall, J.-E.; Editor, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2004; p 336 pp.

213. **Oxidation of sulfides in petroleum diesel fraction with hydrogen peroxide catalyzed by molybdenum compounds.**
Samatov, P.; Dzhemilev, U.; Sharipov, A., *Petroleum Chemistry* **2006,** *46* (6), 439-441.

214. **An advantageous tetrameric titanium alkoxide/ionic liquid as a recyclable catalyst system for the selective oxidation of sulfides to sulfones.**
Venkat Reddy, C.; Verkade, J. G., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2007,** *272* (1-2), 233-240.

215. **WO3 Nanoparticles on MCM-48 as a Highly Selective and Versatile Heterogeneous Catalyst for the Oxidation of Olefins, Sulfides, and Cyclic Ketones.**
Koo, D. H.; Kim, M.; Chang, S., *Organic Letters* **2005,** *7* (22), 5015-5018.

216. **Oxidative desulphurisation of oils via hydrogen peroxide and heteropolyanion catalysis.**
Collins, F. M.; Lucy, A. R.; Sharp, C., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1997,** *117* (1-3), 397-403.

217. **Sulfide oxidation with H2O2 catalyzed by manganese complex of N,N',N''-tris(2-hydroxypropyl)-1,4,7-triazacyclononane.**
Feng, X.-m.; Wang, Z.; Bian, N.-s.; Wang, Z.-l., *Inorganica Chimica Acta* **2007,** *360* (15), 4103-4110.

218. **Mononuclear diastereopure non-heme Fe(II) complexes of pentadentate ligands with pyrrolidinyl moieties: Structural studies, and alkene and sulfide oxidation.**
Gosiewska, S.; Lutz, M.; Spek, A. L.; Klein Gebbink, R. J. M., *Inorganica Chimica Acta* **2007,** *360* (1), 405-417.

219. **Self-Catalyzed Oxidation of Sulfides with Hydrogen Peroxide: A Green and Practical Process for the Synthesis of Sulfoxides.**
Shi, F.; Tse, M. K.; Kaiser, H. M.; Beller, M., *Advanced Synthesis & Catalysis* **2007,** *349* (16), 2425-2430.

220. **Oxidation of sulfides to sulfoxides and sulfones with 30% hydrogen peroxide under organic solvent- and halogen-free conditions.**
Sato, K.; Hyodo, M.; Aoki, M.; Zheng, X.-Q.; Noyori, R., *Tetrahedron* **2001,** *57* (13), 2469-2476.

221. **Molybdate/Peroxide Oxidation of Mustard in Microemulsions.**
Wagner, G. W.; Procell, L. R.; Yang, Y.-C.; Bunton, C. A., *Langmuir* **2001,** *17* (16), 4809-4811.

222. **The reaction of thioanisole with tetraperoxomolybdate ion in comicelles of Aliquat-336 and cetyl trimethylammonium mesylate.**
Yunes, S. J.; Gillitt, N. D.; Bunton, C. A., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2006,** *281* (1-3), 1-7.

223. **Oxidation of thioanisole by peroxomolybdate ions: direct oxygen transfer from tetraperoxomolybdate ion.**
Bunton, C. A.; Gillitt, N. D., *J. Phys. Org. Chem.* **2002,** *15* (1), 29-35.

224. **Persulfoxide: Key Intermediate in Reactions of Singlet Oxygen with Sulfides.**

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Clennan, E. L., *Accounts of Chemical Research* **2001,** *34* (11), 875-884.

225. **Reaction of Singlet Oxygen with Thioanisole in Ionic Liquids: a Solvent Induced Mechanistic Dichotomy.**
Baciocchi, E.; Chiappe, C.; Del, G. T.; Fasciani, C.; Lanzalunga, O.; Lapi, A.; Melai, B., *Org. Lett.* **2009,** *11* (Copyright (C) 2010 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), 1413-1416.

226. **Generation of singlet oxygen from hydrogen peroxide disproportionation catalyzed by molybdate ions.**
Boehme, K.; Brauer, H. D., *Inorganic Chemistry* **1992,** *31* (16), 3468-3471.

227. **Optimization of the chemical generation of singlet oxygen (1O2, 1Δg) from the hydrogen peroxide-lanthanum(iii) catalytic system using an improved NIR spectrometer.**
Pierlot, C.; Barbillat, J.; Nardello-Rataj, V.; Mathieu, D.; Sergent, M.; Marko, J.; Aubry, J.-M., *Photochem. Photobiol. Sci.* **2009,** *8* (Copyright (C) 2010 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), 1024-1031.

228. **Rate Constants for the Decay and Reactions of the Lowest Electronically Excited Singlet State of Molecular Oxygen in Solution. An Expanded and Revised Compilation.**
Wilkinson, F.; Helman, W. P.; Ross, A. B., *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1995,** *24* (2), 663-677.

229. **Advances in singlet oxygen chemistry.**
Clennan, E. L.; Pace, A., *Tetrahedron* **2005,** *61* (28), 6665-6691.

230. **Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel with H2O2 catalyzed under mild conditions by polymolybdates supported on Al2O3.**
García-Gutiérrez, J. L.; Fuentes, G. A.; Hernández-Terán, M. E.; Murrieta, F.; Navarrete, J.; Jiménez-Cruz, F., *Applied Catalysis A: General* **2006,** *305* (1), 15-20.

231. **An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel.**
Song, C., *Catalysis Today* **2003,** *86* (1-4), 211-263.

232. **Selective and mild oxidation of sulfides to sulfoxides or sulfones using H2O2 and Cp'Mo(CO)3Cl as catalysts.**
Gamelas, C. A.; Lourenço, T.; da Costa, A. P.; Simplício, A. L.; Royo, B.; Romão, C. C., *Tetrahedron Letters* **2008,** *49* (32), 4708-4712.

233. **Oxidative desulfurization of Gas oil by polyoxometalates catalysts.**
Trakarnpruk, W.; Rujiraworawut, K., *Fuel Processing Technology* **2009,** *90* (3), 411-414.

234. **A Practical Method for Alcohol Oxidation with Aqueous Hydrogen Peroxide under Organic Solvent- and Halide-Free Conditions.**
Sato, K.; Aoki, M.; Takagi, J.; Zimmermann, K.; Noyori, R., *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1999,** *72* (10), 2287-2306.

235. **Epoxidation of olefins with hydrogen peroxide catalyzed by polyoxometalates.**
Mizuno, N.; Yamaguchi, K.; Kamata, K., *Coordination Chemistry Reviews* **2005,** *249* (17-18), 1944-1956.

236. **Metal-Catalyzed Epoxidations of Alkenes with Hydrogen Peroxide.**
Lane, B. S.; Burgess, K., *Chemical Reviews* **2003,** *103* (7), 2457-2474.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

237. **Efficient Oxidative Cleavage of Olefins to Carboxylic Acids with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Methyltrioctylammonium Tetrakis(oxodiperoxotungsto)phosphate(3−) under Two-Phase Conditions. Synthetic Aspects and Investigation of the Reaction Course.**
Antonelli, E.; D'Aloisio, R.; Gambaro, M.; Fiorani, T.; Venturello, C., *The Journal of Organic Chemistry* **1998,** *63* (21), 7190-7206.

238. **Environmentally friendly epoxidation of olefins under phase-transfer catalysis conditions with hydrogen peroxide.**
Mahha, Y.; Salles, L.; Piquemal, J.-Y.; Briot, E.; Atlamsani, A.; Brégeault, J.-M., *Journal of Catalysis* **2007,** *249* (2), 338-348.

239. **New Syntheses with Oils and Fats as Renewable Raw Materials for the Chemical Industry.**
Biermann, U.; Friedt, W.; Lang, S.; Lühs, W.; Machmüller, G.; Metzger, J. O.; Rüsch gen. Klaas, M.; Schäfer, H. J.; Schneider, M. P., *Angewandte Chemie International Edition* **2000,** *39* (13), 2206-2224.

240. **Recent developments on the epoxidation of alkenes using hydrogen peroxide as an oxidant.**
Grigoropoulou, G.; Clark, J. H.; Elings, J. A., *Green Chemistry* **2003,** *5* (1), 1-7.

241. **Epoxidation of [alpha],[beta]-unsaturated acids catalyzed by tungstate (VI) or molybdate (VI) in aqueous solvents: a specific direct oxygen transfer mechanism.**
Shi, H.-c.; Wang, X.-y.; Hua, R.; Zhang, Z.-g.; Tang, J., *Tetrahedron* **2005,** *61* (5), 1297-1307.

242. **Activation of Hydrogen Peroxide through Hydrogen-Bonding Interaction with Acidic Alcohols: Epoxidation of Alkenes in Phenol.**
Wahlen, J.; De Vos, D. E.; Jacobs, P. A., *Organic Letters* **2003,** *5* (10), 1777-1780.

243. **Synthetic Applications of Nonmetal Catalysts for Homogeneous Oxidations.**
Adam, W.; Saha-Möller, C. R.; Ganeshpure, P. A., *Chemical Reviews* **2001,** *101* (11), 3499-3548.

244. **A Halide-Free Method for Olefin Epoxidation with 30% Hydrogen Peroxide.**
Sato, K.; Aoki, M.; Ogawa, M.; Hashimoto, T.; Panyella, D.; Noyori, R., *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1997,** *70* (4), 905-915.

245. **Transition-metal complexes for liquid-phase catalytic oxidation: some aspects of industrial reactions and of emerging technologies.**
Bregeault, J.-M., *Dalton Transactions* **2003,** (17), 3289-3302.

246. **A "green" route to adipic acid: direct oxidation of cyclohexenes with 30 percent hydrogen peroxide.**
Sato, K.; Aoki, M.; Noyori, R., *Science (Washington, D. C.)* **1998,** *281* (Copyright (C) 2010 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), 1646-1647.

247. **Clean synthesis of adipic acid by direct oxidation of cyclohexene with H2O2 over peroxytungstate-organic complex catalysts.**
Deng, Y.; Ma, Z.; Wang, K.; Chen, J., *Green Chemistry* **1999,** *1* (6), 275-276.

248. **Mechanistic Insights into the Conversion of Cyclohexene to Adipic Acid by H2O2 in the Presence of a TAPO-5 Catalyst.**

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Lee, S.-O.; Raja, R.; Harris, K. D. M.; Thomas, J. M.; Johnson, B. F. G.; Sankar, G., *Angewandte Chemie International Edition* **2003,** *42* (13), 1520-1523.

249. **Oxidation of cyclohexene into adipic acid in aqueous dispersions of mesoporous oxides with built-in catalytical sites.**
Bohstroem, Z.; Rico-Lattes, I.; Holmberg, K., *Green Chem.* **2010,** *12* (Copyright (C) 2010 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), 1861-1869.

250. **Synthesis of a reusable oxotungsten-containing SBA-15 mesoporous catalyst for the organic solvent-free conversion of cyclohexene to adipic acid.**
Cheng, C.-Y.; Lin, K.-J.; Prasad, M. R.; Fu, S.-J.; Chang, S.-Y.; Shyu, S.-G.; Sheu, H.-S.; Chen, C.-H.; Chuang, C.-H.; Lin, M.-T., *Catalysis Communications* **2007,** *8* (7), 1060-1064.

251. **Clean synthesis of adipic acid catalyzed by complexes derived from heteropoly acid and glycine.**
Ren, S.; Xie, Z.; Cao, L.; Xie, X.; Qin, G.; Wang, J., *Catalysis Communications* **2009,** *10* (5), 464-467.

252. **Recyclable process for sustainable adipic acid production in microemulsions.**
Blach, P.; Boestrom, Z.; Franceschi-Messant, S.; Lattes, A.; Perez, E.; Rico-Lattes, I., *Tetrahedron* **2010,** *66* (Copyright (C) 2010 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), 7124-7128.

253. **Oleic Acid Oxidation Using Hydrogen Peroxide in Conjunction with Transition Metal Catalysis.**
Turnwald, S. E.; Lorier, M. A.; Wright, L. J.; Mucalo, M. R., *Journal of Materials Science Letters* **1998,** *17* (15), 1305-1307.

254. **Oxidative cleavage of 1,2-diols to carboxylic acids by hydrogen peroxide.**
Venturello, C.; Ricci, M., *The Journal of Organic Chemistry* **1986,** *51* (9), 1599-1602.

255. **Catalytic oxidation of olefins and alcohols with hydrogen peroxide in a two-phase system giving mono- and dicarboxylic acids.**
Pai, Z.; Tolstikov, A.; Berdnikova, P.; Kustova, G.; Khlebnikova, T.; Selivanova, N.; Shangina, A.; Kostrovskii, V., *Russian Chemical Bulletin* **2005,** *54* (8), 1847-1854.

256. **Catalytic oxidation of fatty acids. II. Epoxidation and oxidative cleavage of unsaturated fatty acid esters containing additional functional groups.**
Khlebnikova, T.; Pai, Z.; Fedoseeva, L.; Mattsat, Y., *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **2009,** *98* (1), 9-17.

257. **Alkylated Polyethyleneimine/Polyoxometalate Synzymes as Catalysts for the Oxidation of Hydrophobic Substrates in Water with Hydrogen Peroxide.**
Haimov, A.; Cohen, H.; Neumann, R., *J. Am. Chem. Soc.* **2004,** *126* (38), 11762-11763.

258. **Facile Ring-Opening of Oxiranes by H2O2 Catalyzed by Phosphomolybdic Acid.**
Li, Y.; Hao, H.-D.; Wu, Y., *Organic Letters* **2009,** *11* (12), 2691-2694.

259. **Epoxidation reaction with anhydrous hydrogen peroxide.**
Mattucci, A. M.; Perrotti, E.; Santambrogio, A., *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications* **1970,** (18), 1198-1199.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Table des tableaux

Tableau 1. *Evolution des systèmes oxydants à base de H_2O_2/MoO_4^{2-} pour l'oxydation de substrats organiques par $^1O_2$.* 5
Tableau 2. *Sels de diméthyldioctylammonium et didécyldiméthylammonium synthétisés. Ext. = extraction, Ech. = échange d'ion* 12
Tableau 3. *Solubilité dans l'eau, température de fusion et température de Krafft des sels de dialkyldiméthylammonium $[(C_n)_2N(C_1)_2]_mX$ avec n = 8 ou 10.* 15
Tableau 4. *Volume (V), polarisabilité (a) et énergie libre d'hydratation (ΔG_{hydr}) calculés pour les différents anions.* [a] 21
Tableau 5. *Représentation des différents agrégats possibles en fonction du paramètre d'empilement.* 23
Tableau 6. *Nombre de références concernant les bromure et chlorure de tétrabutyl ammonium, dioctadécylammonium et hexadécyltriméthylammonium (base de données : Scifinder).* 24
Tableau 7. *Cmc et degré de liaison du contre-ion des sels d'hexadécyltriméthylammonium en fonction du contre-ion à 25 °C.* 25
Tableau 8. *Enthalpie standard de micellisation et degré de liaison du contre-ion pour les sels d'hexadécyltriméthylammonium avec différents contre-ions.* 26
Tableau 9. *Cmc des dialkyldiméthylammonium, $[(C_n)_2N(C_1)_2]X$ à 25 °C.* 26
Tableau 10. *Cmc à 25 °C des $[(C_8)_nN(C_1)_{4-n}]Br$, $[(C_8)_nN(C_1)_{4-n}]Cl$ et $[(C_8)_nN(C_1)_{4-n}]_2MoO_4$ avec n = 1 à 4.* 28
Tableau 11. *Cmc à 25°C des $[(C_x)_nN(C_1)_{4-n}]Br$ et $[(C_x)_nN(C_1)_{4-n}]_2MoO_4$ avec x = 4, 8 ou 16 et n = 1 à 4.* 28
Tableau 12. *Caractéristiques physico-chimiques des sels de diméthyldioctylammonium en solution aqueuse à 25°C, déterminées par tensiométrie.* 30
Tableau 13. *Caractéristiques physico-chimiques des sels de diméthyldioctylammonium en solution aqueuse à 25 °C, déterminées par conductivité.* 32
Tableau 14. *Caractéristiques physico-chimiques des sels de diméthyldioctylammonium en solution aqueuse à 25°C, déterminées par électrode spécifique aux diméthyldioctylammonium.* 34
Tableau 15. *Cmc déterminées par tensiométrie (cmc_γ) et par conductimétrie (cmc_κ), surface de la tête polaire (a_0), degrés d'association du contre-ion (β), concentrations d'agrégation critiques (cac_1 et cac_2) et constantes de dimérisation (K_d) déterminées grâce à l'électrode spécifique pour les différents sels de diméthyldioctylammonium à 25 °C.* 35
Tableau 16. *Caractéristiques (forme et taille) des aggrégats de $[(C_8)_2N(C_1)_2]Cl$ et $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ en solution aqueuse déterminées par diffusion de neutron à 25 °C.* 41
Tableau 17. *Exemples de systèmes mixtes tensioactif cationique/C_iE_j en solution aqueuse décrits dans la littérature.* 44
Tableau 18. *Cmc obtenues à 25 °C par conductimétrie, tensiométrie et DLS pour différentes fractions massiques en $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ en mélange avec C_8E_4.* 48
Tableau 19. *Diamètre hydrodynamique des micelles mixtes à 25°C déterminé par DLS pour différentes fractions massiques en $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ dans le mélange de tensioactifs.* 49
Tableau 20. *Paramètres physicochimiques des micelles mixtes $C_8E_4/[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ déterminés d'après la théorie des solutions régulières de Rubingh.* 52
Tableau 21. *Préparation des sels de diméthyldioctylammonium.* 60
Tableau 22. *Préparation des sels de didécyldiméthylammonium.* 62
Tableau 23. *Principales différences entre microémulsions et émulsions.* 75
Tableau 24. *Influence des différents paramètres de formulation sur les valeurs de HLD dans le cas de tensioactifs ioniques.*[113] 85
Tableau 25. *Exemples de tensioactifs catalytiques décrits dans la littérature.* 87
Tableau 26. *Systèmes de microémulsion obtenus pour les différents tensioactifs catalytiques équilibrés en fonction de la longueur des chaînes hydrophobes, n, et du solvant organique à 25°C et avec 5 % massique de tensioactif (repris d'après ref 10)* 91
Tableau 27. *EACN des 1-chloroalcanes (C_i-Cl) et a,ω-dichloroalcanes (Cl-C_i-Cl).*[110] 93

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Tableau 28. *Exemples de systèmes de microémulsion décrits dans la littérature pour les mélanges eau/solvant/tensioactif pour les alkyltriméthylammonium et les dialkyldiméthylammonium.* 95
Tableau 29. *Solubilités des $[(C_m)_nN(C_1)_{4-n}]_2MoO_4$ dans les solvants organiques courants.* 97
Tableau 30. *Paramètre d'empilement pour les $[(C_8)_nN^+(C_1)_{4-n}]$ avec n = 1 à 3 (estimation à partir des formules de Tanford et de la valeur de a obtenue pour $[(C_8)_2N^+(C_1)_2]$ en chapitre 1).* 98
Tableau 31. *PACN des $[(C_8)_nN(C_1)_{4-n}]_2MoO_4$ avec n = 1 à 4.* 100
Tableau 32. *Paramètres influençant P_{eff} et l'efficacité des systèmes ternaire à base de tensioactifs catalytique.* 105
Tableau 33. *Peroxotungstates formés par le système H_2O_2/WO_4^{2-} et leur domaine de formation (pH, $[H_2O_2]$). (D'après ref 152)* 110
Tableau 34. *Comportement de phase de mélanges eau/solvant/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ pour différents solvants, avec 0,35 M de H_2O_2 et sans H_2O_2. $[[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4]$= 0,07M, rapport volumique eau/solvant = 1, T = 25 °C.* 111
Tableau 35. *Comportement de phase de mélanges eau/solvant/$[(C_n)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ pour différents solvants, avec 0,3 M de H_2O_2 et sans H_2O_2. $[[(C_n)_2N(C_1)_2]_2WO_4]$= 0,06 M, rapport volumique eau/solvant = 1, T = 25 °C.* 119
Tableau 36. *Comportement de phase de mélanges $H_2O_{2(aq)}$ (0,3M)/solvant/$[(C_n)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ pour différents solvants en présence de $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$. $[[(C_n)_2N(C_1)_2]_2WO_4]$= 0,06M, rapport molaire $[HSO_4^-]/[WO_4^{2-}]$ = 1 à 4, rapport volumique eau/solvant = 1, T=25°C.* 121
Tableau 37. *Comportement de phase de mélanges $H_2O_{2(aq)}$ (0,3 M)/solvant/$[(C_n)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ pour différents solvants en présence de $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ et $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$. $[[(C_n)_2N(C_1)_2]_2WO_4]$= 0,06 M, rapport molaire $[HSO_4^-]/[WO_4^{2-}]$ = 2 ou 3, rapport molaire $[H_2PO_4^-]/[WO_4^{2-}]$ = 1 ou 2, rapport volumique eau/solvant = 1, T = 25 °C.* 122
Tableau 38. *Composition des phases et distribution des tensioactifs pour le système eau/toluène/C_8E_4/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ avec 6,25% massiques de tensioactifs (δ = 10) à 7,28 °C.* 132
Tableau 39. *Composition des phases et distribution des tensioactifs pour le système eau/toluène/C_8E_4/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ avec 6,17% massiques de tensioactifs (δ = 10) à 31,1 °C.* 133
Tableau 40. *Effet de l'ajout de H_2O_2 sur le comportement de phase en fonction de la température de différents systèmes eau/solvant/C_8E_4/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ (δ = 10).* 134
Tableau 41. *Exemples de réactions menées en systèmes de microémulsion.* 149
Tableau 42. *Avantages et inconvénients des milieux réactionnels développés pour la peroxydation de composés organiques par la source chimique de $^1O_2$, H_2O_2/MoO_4^{2-}.* 154
Tableau 43.*Exemples de systèmes pour l'oxydation de sulfures par H_2O_2 décrits dans la littérature (SO = sulfoxyde, SO_2 = sulfone).* 156
Tableau 44. *Constantes de réactivité globale (k_r+k_q) et chimique (k_r) dans le méthanol des sulfures étudiés relevées dans la littérature.* 165
Tableau 45. *Oxydation du DBS en Winsor III eau/solvant/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$. Conditions : T = 25 °C, $[[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4]$ = 0,05 M, [DBS] = 0,2M, $[H_2O_2]$ = 2x 0,2 M.* 166
Tableau 46. *Oxydation du DBS en Winsor III eau/MTBE/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$. Conditions : T = 25 °C, $[[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4]$ = 0,05 M, [DBS] = 0,2M.* 167
Tableau 47. *Oxydation du DBS en Winsor III eau/solvant/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$. Conditions : T = 25 °C, $[[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4]$ = 0,05 M, Δt = 10 min.* 168
Tableau 48. *Oxydation du DBS en Winsor III eau/AcOtBu/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$. Conditions : T = 25 °C, $[[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4]$ = 0,05 M,[S] = 0,5 M, Δt = 10 min.* 168
Tableau 49. *Oxydation du DPS en Winsor III eau/MTBE/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$. Conditions : T = 25 °C, [S] = 0,2 M, $[[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4]$ = 0,05 M.* 169
Tableau 50. *Oxydation du DPS en Winsor III eau/AcOtBu/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$. Conditions : T = 25 °C, $[[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4]$ = 0,05 M, [S] = 0,5 M.* 170
Tableau 51. *Oxydation de PhSMe en Winsor III eau/AcOtBu/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$. Conditions : T = 25 °C, $[[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4]$ = 0,05 M.* 171

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Tableau 52. *Oxydation de PhSMe par $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ en Winsor III (eau/AcOtBu/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$) et en milieu homogène dans MeOH. Conditions : T = 25 °C, [$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$] = 0,05 M, [H_2O_2] = 0,5 M.*.....177
Tableau 53. *Oxydation du DBT dans le système eau/AcOtBu/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$. Conditions : [DBT] = 0,2 M, T = 25 °C, Δt = 15 min, mélange de tensioactifs : $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ (30mM) / $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ (120mM) / $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$ (30mM).*.....180
Tableau 54. *Oxydation du DBT dans le système $H_2O_{2(aq)}$ (0,3M)/AcOtBu/$[(C_n)_2N(C_1)_2]_mX$. Conditions : Δt = 15 min, T = 25 °C, [DBT] = 0,2M, mélange de tensioactifs : $[(C_n)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ (30mM) avec n = 8 ou 10 / $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ (120mM) / $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$ (X mM).*.....181
Tableau 55. *Différentes catégories de catalyseurs métalliques pour l'époxydation d'alcènes par H_2O_2 selon Lane et Burgess.[236]*.....184
Tableau 56. *Oxydation du cyclooctène (0,1 M) dans le système eau/toluène/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$. Composition du mélange de tensioactifs : $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ (58 mM) / $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ (114 ou 228 mM) / $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$ (0 ou 60 mM)*.....186
Tableau 57. *Epoxydation de l'oléate d'éthyle et de l'acide oléique dans le système $H_2O_{2(aq)}$ (35%)/toluène/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$, réactions menées pendant 1 h à 100 °C (chauffage par micro-ondes) avec 0,2 M de substrat. Composition du mélange de tensioactifs : $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ (10 mM) / $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ (40 mM) / $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$ (5 mM).*.....190
Tableau 58. *Perhydrolyse du 9,10-époxystéarate d'éthyle (0,2M) à 100°C (micro-ondes) dans le système $H_2O_{2(aq)}$ /solvant/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$. Composition du mélange de tensioactifs : $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ (10 mM) / $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ (40 mM) / $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$ (5 mM). Milieu réactionnel acidifié à pH=1 par ajout de H_2SO_4.*
.....191
Tableau 59. *Oxydation de l'oléate d'éthyle et de l'acide oléique dans le système $H_2O_{2(aq)}$ (70%)/toluène/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$, pendant 30min à 100 °C (chauffage par micro-ondes) avec 0,2M de substrat. Composition du mélange de tensioactifs : $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ (10 mM) / $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ (40 mM) / $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$ (5 mM). Milieu réactionnel acidifié à pH = 1 par ajout de H_2SO_4.*.....192
Tableau 60. *Oxydation du DBS en W III eau/solvant/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ (0,05 M) à 25 °C.*.....200
Tableau 61. *Oxydation du DPS en W III eau/solvant/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ (0,05 M) à 25 °C.*.....201
Tableau 62. *Oxydation de PhSMe en Winsor III eau/solvant/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$. Conditions : T = 25 °C, [$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$] = 0,05 M, solvant = AcOtBu ou toluène.*.....201
Tableau 63. *Oxydation du DBT dans le système eau/AcOtBu/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$. Conditions : T = 25 °C, temps de réaction = 15 min, [DBT] = 0,2 M, mélange de tensioactifs : $[(C_n)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ (30mM) / $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ (120mM) / $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$ (X mM).*.....202
Tableau 64. *Désulfuration oxydante d'un mélange d'hydrocarbures contenant du DBT ("gazole") en système $H_2O_{2(aq)}$ (0,15 M)/solvant/$[(C_n)_2N(C_1)_2]_mX$. Conditions : temps de réaction : 15 min, T = 25 °C, [DBS] = 0,05M, mélange de tensioactifs : $[(C_n)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ (30mM) avec n = 8 ou 10 / $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ (120mM) / $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$ (30mM).*.....203
Tableau 65. *Oxydation du cyclooctène (0,1 M) dans le système eau/toluène/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$.*.....203
Tableau 66. *Oxydation du cyclooctène (0,1 M) dans le système eau/toluène/$[(C_n)_2N(C_1)_2]_mX$. Conditions : [H_2O_2] = 0,15 M, pH = 2*.....204
Tableau 67. *Epoxydation de l'oléate d'éthyle et de l'acide oléique dans le système $H_2O_{2(aq)}$ (35%)/toluène/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$, réactions menées pendant 1h à 100°C (chauffage par micro-ondes) avec 0,2M de substrat. Composition du mélange de tensioactifs : $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ (10 mM) / $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ (40 mM) / $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$ (5 mM).*.....205
Tableau 68. *Perhydrolyse du 9,10-époxystéarate d'éthyle (0,2M) à 100°C (micro-ondes) dans le système $H_2O_{2(aq)}$ /solvant/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$. Composition du mélange de tensioactifs : $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ (10 mM) / $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ (40 mM) / $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$ (5 mM). Milieu réactionnel acidifié à pH=1 par ajout de H_2SO_4.*
.....205

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Tableau 69. *Oxydation de l'oléate d'éthyle et de l'acide oléique dans le système $H_2O_{2(aq)}$ (70%)/toluène/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$, pendant 30min à 100°C (chauffage par micro-ondes) avec 0,2M de substrat. Milieu réactionnel acidifié à pH=1 par ajout de H_2SO_4.* 206
Tableau 70. *Effets induits par une modification du système eau/solvant/tensioactif sur le paramètre d'empilement et le caractère amphiphile des ammonium quaternaires étudiés.* 212
Tableau 71. *Effet de l'ajout de H_2O_2 sur le comportement de phase en fonction de la température de différents systèmes eau/solvant/C_8E_4/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ (δ = 10).* 213

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Table des figures

Figure 1. *Les douzes principes de la Chimie Verte.* 3
Figure 2. *Répartition des différentes classes de tensioactifs en Europe en 1999.*[12] 9
Figure 3. *Point de Krafft : intersection entre les courbes de solubilité et de cmc en fonction de la température. (Redessiné d'après la référence 13)* 14
Figure 4. *Spectres RMN ^1H de $[(C_8)_2N(C_1)_2]Br$, $[(C_8)_2N(C_1)_2]NO_3$ et $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ à 25 °C dans $CDCl_3$ (déplacements chimiques et attribution des pics détaillés en partie expérimentale).* 16
Figure 5. *Evolution des déplacements chimiques relatifs (RMN ^1H) des NCH_2 et NCH_3 représentée en fonction de la nature du contre-ion (100 mM, 25,0 °C; $CDCl_3$).* 17
Figure 6. *Spectres RMN ^{13}C de $[(C_8)_2N(C_1)_2]Cl$, $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ et $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ à 25 °C dans $CDCl_3$ (déplacements chimiques et attribution des pics détaillés en partie expérimentale).* 18
Figure 7. *Evolution du déplacement chimique relatif ($\Delta\delta = \delta_{NCH2}-\delta_{NCH3}$) en RMN ^{13}C en fonction de celui en RMN ^1H pour les différents contre-ions (100 mM, 25 °C, $CDCl_3$).* 18
Figure 8. *Série de Hofmeister des anions les plus communs, classés d'après leur capacité à stabiliser les protéines en solution aqueuse.*[27] 19
Figure 9. *Représentation schématique de l'hydratation des anions et de leur interaction avec les micelles d'ammonium quaternaires amphiphiles : A = anion très hydraté, B = anion faiblement hydraté et C = anion organique.*[27] 20
Figure 10. *Série de Hofmeister étendue aux anions catalytiques.* 22
Figure 11. *Evolution de ln(cmc) en fonction du degré d'ionisation des micelles, a, pour les différents sels d'hexadécyltriméthylammonium.* 25
Figure 12. *Evolution de la tension de surface en fonction de la concentration des solutions aqueuses de $[(C_8)_nN(C_1)_{4-n}]_2MoO_4$ à 25 °C.* 27
Figure 13. *Evolution de la tension de surface en fonction de la concentration des solutions aqueuses de $[(C_x)_nN(C_1)_{4-n}]_2MoO_4$ à 25 °C.* 29
Figure 14. *Evolution de la tension de surface en fonction de la concentration des solutions aqueuses de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$, $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ et $[(C_8)_2N(C_1)_2]Br$ à 25°C.* 31
Figure 15. *Evolution de la conductivité en fonction de la concentration des solutions aqueuses de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$, $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ et $[(C_8)_2N(C_1)_2]Br$ à 25°C.* 32
Figure 16. *Représentations schématiques des variations possibles de la fem en fonction de la concentration en $[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$: (⋯) comportement théorique ; (—) aggrégations successives avec A- Unimères, B- Dimères, C- Aggrégats de type 1, D- Aggrégats de type 2. (N.B. : toutes les transitions ne sont pas nécessairement observées)* 33
Figure 17. *Evolution de la fem déterminée par électrode spécifique en fonction de la concentration des solutions aqueuses de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$, $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ et $[(C_8)_2N(C_1)_2]Br$ à 25°C.* 34
Figure 18. *Extrait de la référence 59 : agrégats dominants de $[(C_8)_2N(C_1)_2]Cl$ en solution aqueuse en fonction de la concentration à 25 °C.* 36
Figure 19. *Ln(cmc) en fonction du degré de liaison du contre-ion à l'agrégat pour les contre-ions monovalents.* 37
Figure 20. *Spectres SANS de $[(C_8)_2N(C_1)_2]Cl$ (a) et $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ (b) dans D_2O en fonction de la concentration. L'intensité diffusée absolue (cm^{-1}) est tracée en fonction de q ($Å^{-1}$). Les courbes continues correspondent aux modélisations optimales. Les courbes pointillées sont obtenue pour une modélisation considérant des particules sphériques de diamètre 11 Å (taille des monomères pour $[(C_8)_2N(C_1)_2]Cl$ à 10 et 20 mM).Concentrations étudiées : $[(C_8)_2N(C_1)_2]Cl$ à 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100 et 300 mM ; $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ à 10, 15, 50, 80, 100, 130 et 300 mM.* 39
Figure 21. *Spectres SANS normalisés de $[(C_8)_2N(C_1)_2]Cl$ (a) et $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ (b) dans D_2O en fonction de la concentration.* 39
Figure 22. *Schéma d'une ellpsoïde biaxiale.* 40
Figure 23. *Evolution de la cmc du système mixte C_8E_4 / $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ à 25 °C en fonction de la fraction molaire en tensioactif cationique : (—) valeurs expérimentales ; (---) modèle idéal de Clint.* 49
Figure 24. *Variation du diamètre des micelles mixtes en fonction de la composition du mélange de tensioactif.* 50

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Figure 25. *Diagrammes de phase de C_8E_4/H_2O (δ = 0 ; repris d'après ref 94) et $C_8E_4/[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4/H_2O$ avec 1% massique de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ dans le mélange de tensioactifs (δ = 1).* 51
Figure 26. *Schéma réactionnel de la synthèse de C_8E_4.* 70
Figure 27. *Différents types de systèmes de microémulsions et leurs structures selon la classification de Winsor.* 76
Figure 28. *Représentation schématique d'une micelle ionique H/E.* 77
Figure 29. *Représentation schématique d'une micelle ionique E/H.* 78
Figure 30. *Systèmes de Winsor possibles avec la transition continue entre les différentes structures de microémulsions du Winsor IV. (repris d'après les références 104, 105 et 106).* 79
Figure 31. *Les différentes coupes du prisme de phase représentant le comportement de phase de mélanges eau/huile/tensioactif en fonction de la composition du mélange et d'une variable de formulation (ici : température).*[107] 80
Figure 32. *Exemple schématique d'un triangle de Gibbs pour la représentation du diagramme de phase d'un mélange eau/huile/tensioactif.* 80
Figure 33. *Représentation schématique d'un diagramme de fish pour la représentation du diagramme de phase d'un mélange eau/huile/tensioactif.* 82
Figure 34. *Rapport R de Winsor et diagrammes de phase observés.* 83
Figure 35. *Interactions intermoléculaires à l'interface eau-huile.* 84
Figure 36. *Oxydations de sulfures en système micellaire par H_2O_2/HCO_3^-. (Extrait de la référence 127)* 88
Figure 37. *Système triphasique liquide/liquide/solide obtenu après centrifugation du mélange réactionnel de la réaction d'aldolisation du benzaldéhyde avec un silyl enol ether dans l'eau en présence d'un LASC. (Extrait de la référence 120)* 88
Figure 38. *Schéma général du concept de Catasurf.* 89
Figure 39. *Variation du paramètre d'empilement effectif en fonction de la pénétration du solvant organique et du degré de liaison du contre-ion.* 90
Figure 40. *Extrait de la référence 137 : points X des diagrammes de fish en température de C10E4 en présence d'eau et d'alcanes linéaires (rapport eau/solvant = 0,5).* 92
Figure 41. *Détermination du PACN à partir du diagramme d'optimisation. Exemple du diagramme d'optimisation de $[(C_{10})_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ à 25°C, construit avec les 1-C_i-Cl.* 92
Figure 42. *Extrait de la référence 142 : zones de Winsor IV pour les systèmes : à gauche, $[(C_{12})_2N(C_1)_2]I$ (trait plein) et $[(C_{12})_2N(C_1)_2]Br$ (pointillé) en présence d'eau et de décane ; à droite, $[(C_{12})_2N(C_1)_2]Cl$ (trait plein) et $[(C_{12})_2N(C_1)_2]Br$ (pointillé) en présence d'eau et de cyclohexane.* 96
Figure 43. *Polarité et EACN des solvants organiques courants.* 97
Figure 44. *Formule développées des $[(C_8)_nN(C_1)_{4-n}]_2MoO_4$ avec n = 1 à 4* 98
Figure 45. *Diagramme d'optimisation de $[(C_8)_3NC_1]_2MoO_4$ à 25°C, construit avec les 1-C_iCl (i = 8 à 18).* 99
Figure 46. *Diagramme d'optimisation de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ à 25°C, construit avec les Cl-C_i-Cl (i = 2 à 5). Note : l'axe des abscisses est gradué en nombre d'atomes de carbone (i) du solvant (Cl-C_i-Cl).* 100
Figure 47. *Diagramme d'optimisation de $[(C_{10})_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ à 25 °C, construit avec les 1-C_i-Cl.* 101
Figure 48. *Diagramme d'optimisation de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ à 25 °C, établi avec les solvants aromatiques.* 102
Figure 49. *Diagramme d'optimisation de $[(C_8)_3NC_1]_2MoO_4$ à 25°C, construit avec les solvants aromatiques.* 103
Figure 50. *Diagramme d'optimisation de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ à 25 °C, établit avec les acétates d'alkyles.* 104
Figure 51. *Diagrammes d'optimisation de $[(C_8)_2N(C_1)_2]X$ avec X = Br, NO_3 et HSO_4 à 25 °C, établis avec les 1-C_i-Cl.* 106
Figure 52. *Diagrammes d'optimisation des $[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$ avec X = MoO_4, WO_4, HSO_4, AcO, F et SO_4, à 25 °C, établis avec les Cl-C_i-Cl.* 107
Figure 53. *Variation du paramètre d'empilement effectif et des systèmes de microémulsion en fonction du contre-ion pour $[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$ avec les solvants mono- et di-chlorés..* 108
Figure 54. *Diagramme de prédominance du système MoO_4^{2-}/H_2O_2 en fonction du pH et de la concentration en H_2O_2. L'aire grisée correspond aux conditions optimales pour la formation de $^1O_2$. (D'après ref 151)* 109

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Figure 55. *Changement de comportement de phase causé par l'ajout de H_2O_2 au mélange H_2O/toluène/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$.* 110
Figure 56. *Systèmes de microémulsion observés pour les mélanges eau/solvant/tensioactif à 5 % massique de tensioactif avec $[(C_8)_2N(C_1)_2]Br$, $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ et $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2Mo(O_2)_4$ associés à différents solvants. Note : les résultats de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_8$ correspondent à des systèmes H_2O_2 aqueux (1 M)/solvant/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ où l'ion molybdate est quasiment totalement peroxydé en ion $Mo(O_2)_4^{2-}$.* 112
Figure 57. *Diagramme ternaire du système eau/toluène/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ à 25 °C.* 113
Figure 58. *Diagramme ternaire du système $H_2O_{2(aq)}$ 0,5M/toluène/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ à 25 °C.* 114
Figure 59. *Effet de la peroxydation de l'ion molybdate sur le comportement du $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ en système ternaire eau/toluène/tensioactif et représentation schématique des modifications induites sur le tensioactif et son rapport hydrophile/hydrophobe. Mélange initial : $[[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4]$ = 0,07 M, rapport volumique eau/solvant = 1.* 116
Figure 60. *Effet de la peroxydation de l'ion molybdate sur le comportement de phase du système ternaire eau/AcOPr/tensioactif, à 25 °C. Mélange initial : $[[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4]$ = 0,07 M, rapport volumique eau/solvant = 1.* 117
Figure 61. *Effet de la peroxydation de l'ion molybdate sur le comportement de phase du système ternaire eau/ MTBE/tensioactif, à 25 °C. Mélange initial : $[[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4]$ = 0,07 M, rapport volumique eau/solvant = 1.*118
Figure 62. *Comportement de phase de mélanges H_2O_2 (0,3 M)/toluène/$[(C_n)_2N(C_1)_2]_2WO_4$: (gauche) Winsor I avec $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$, (droite) émulsion avec $[(C_{10})_2N(C_1)_2]_2WO_4$. Rapport volumique eau/solvant = 1, T = 25 °C.* ..120
Figure 63. *Winsor III formé par le système $H_2O_{2(aq)}$ (0,3 M)/toluène/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2WO_4$ (0,06 M) en présence de $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$ et $[(C_8)_2N(C_1)_2]H_2PO_4$. Rapport molaire $[HSO_4^-]/[WO_4^{2-}]/[H_2PO_4^-]$ = 3/1/1, rapport volumique eau/solvant = 1, T = 25 °C.* 122
Figure 64. *Diagramme de fish du système eau/cyclohexane/C_8E_4 avec T* et C*.* 123
Figure 65. *Extrait de la référence 95 : Diagramme de fish en fonction de la température du système eau/décane/C_8E_3/$[(C_{10})_2N(C_1)_2]Br$ en fonction de δ, pourcentage massique de $[(C_{10})_2N(C_1)_2]Br$ dans le mélange de tensioactifs. Pour une meilleure clarté, seule la zone de WIV est représentée.* 124
Figure 66. *Extrait de la référence 96 : Diagramme de fish en fonction de la température du système eau/D_4/C_iE_i/$[(C_{10})_2N(C_1)_2]Br$ en fonction de δ, pourcentage massique de $[(C_{10})_2N(C_1)_2]Br$ dans le mélange de tensioactifs. Pour une meilleure clarté, seule la zone de WIV est représentée. Gauche : C_8E_3 ; Droite : $C_{12}E_3$.* 125
Figure 67. *Diagramme de fish en fonction de la température du système eau/cyclohexane/C_8E_4/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ pour différents δ. Seule la zone de WIV est représentée.* 126
Figure 68. *Effet de l'addition de $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ au système eau/cyclohexane/C_8E_4 sur le type de Winsor : augmentation de la solubilisation de la phase aqueuse dans la phase microémulsion.* 128
Figure 69. *Diagramme de fish des systèmes eau/cyclohexane/C_8E_4 et eau/AcOtBu/C_8E_4 en fonction de la température.* 129
Figure 70. *Diagramme de fish en fonction de la température du système eau/AcOtBu/C_8E_4/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ pour différents δ.* 130
Figure 71. *Diagramme de fish en fonction de la température du système eau/toluène/C_8E_4/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ pour différents δ.* 131
Figure 72. *Diagramme de fish en fonction de la température du système eau/toluène/$C_{12}E_6$/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ pour différents δ.* 133
Figure 73. *Systèmes triphasiques obtenus pour les mélanges eau/cyclohexane/ C_8E_4/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$ avec δ = 1 pour 6% massiques de tensioactifs,T = 23°C.* 136
Figure 74. *Représentation schématique de l'oxydation de substrats organiques (RH) par la source de $^1O_2$ chimique H_2O_2/MoO_4^{2-} dans une microémulsion E/H.* 152
Figure 75. *Structures chimiques des sulfures étudiés.* 155
Figure 76. *Complexe de bis(peroxo)tungsten formé lors de l'oxydation de sulfure par H_2O_2/Na_2WO_4/ $[(C_8)_2N(C_1)_2]HSO_4$/Ph-PO_3H_2.* 158

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Figure 77. *Mécanisme d'interaction directe entre $Mo(O_2)_4^{2-}$ et le composé organo-soufré.* 159
Figure 78. *Mécanisme général d'oxydation des sulfures par $^1O_2$ (extrait de ref 225).* 160
Figure 79. *Luminescence IR à 1270 nm pour les systèmes $H_2O_{2(aq)}$/toluène/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ sous agitation avec 0,2 M, 0,5 M, 1 M et 2 M de H_2O_2. Conditions : $[[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4]$ = 0,05 M, rapport volumique eau/solvant = 1, T = 25 °C, volume de H_2O_2 ajouté à t = 5 min.* 162
Figure 80. *Suivi de la formation de $^1O_2$ par IRL à 1270 nm et de la quantité de $Mo(O_2)_4^{2-}$ (%$Mo(O_2)_4^{2-}$ = $[Mo(O_2)_4^{2-}]/[Mo]_{total}$) par UV à 451 nm pour le système $H_2O_{2(aq)}$ 1 M/toluène/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$. Conditions : $[[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4]$ = 0,05 M, rapport volumique eau/solvant = 1, T = 25 °C, volume d'H_2O_2 ajouté à t = 5 min.* 162
Figure 81. *Luminescence IR à 1270 nm pour les systèmes $H_2O_{2(aq)}$/toluène/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ et $H_2O_{2(aq)}$/AcOtBu/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ sous agitation avec : a) {H_2O_2] = 0,5 M, b) {H_2O_2] = 1 M. Conditions : $[[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4]$ = 0,05 M, rapport volumique eau/solvant = 1, T = 25 °C, volume d'H_2O_2 ajouté à t = 5 min.* .....**Erreur ! Signet non défini.**
Figure 82. *Photos des systèmes de microémulsions triphasiques $H_2O_{2(aq)}$ 1M/solvant/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ après séparation des phases. A gauche : AcOtBu ; à droite : toluène.* 163
Figure 83. *Mécanisme du transfert d'atome d'oxygène du persulfoxide vers les sulfures et vers les sulfoxydes.* 170
Figure 84. *Luminescence IR à 1270 nm pour le système $H_2O_{2(aq)}$ 1M/Na_2MoO_4 dans le méthanol seul et avec ajout d'a-terpinène (0,25M). Conditions : $[MoO_4^{2-}]$ = 0,05M, T = 25 °C, volume de H_2O_2 ajouté à t = 5 min.* 172
Figure 85. *Luminescence IR à 1270 nm pour le système $H_2O_{2(aq)}$ (1 M)/Na_2MoO_4 (0,05 M) dans le méthanol seul et avec ajout de PhSPh (0,2 M). Conditions : T = 25 °C, volume de H_2O_2 ajouté à t = 5 min.* 173
Figure 86. *Luminescence IR à 1270 nm pour le système $H_2O_{2(aq)}$ (1 M)/Na_2MoO_4 (0,05 M) dans le méthanol seul et avec ajout de PhSOMe (0,2 M). Conditions : T = 25 °C, volume de H_2O_2 ajouté à t = 5 min.* 173
Figure 87. *Mécanisme d'oxydation des sulfures par interaction directe avec $Mo(O_2)_4^{2-}$ avec formation de $^1O_2$.* 174
Figure 88. *Luminescence IR à 1270 nm pour le système $H_2O_{2(aq)}$ (1 M) /Na_2MoO_4 (0,05 M) dans le méthanol avec ajout de PhSPh (0,2 M) à t = 25 min et suivi par RMN ^1H de la conversion et des produits formés. Conditions : T = 25 °C, volume de H_2O_2 ajouté à t = 5 min. Note : SO = sulfoxyde, SO_2 = sulfone.* 174
Figure 89. *Luminescence IR à 1270 nm pour les systèmes $H_2O_{2(aq)}$ (0,5 M)/AcOtBu/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ et $H_2O_{2(aq)}$ (0,5 M)/Na_2MoO_4 dans le méthanol. Conditions : $[MoO_4^{2-}]$ = 0,05M, T = 25 °C, volume de H_2O_2 ajouté à t = 5 min.* 175
Figure 90. *Luminescence IR à 1270 nm pour le système $H_2O_{2(aq)}$ (0,5 M)/Na_2MoO_4 dans le méthanol seul et avec PhSMe (0,1 M). Conditions : $[MoO_4^{2-}]$ = 0,05 M, T = 25 °C, H_2O_2 ajoutée à t = 5 min.* 176
Figure 91. *Luminescence IR à 1270 nm pour le système $H_2O_{2(aq)}$ (0,5 M)/AcOtBu/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ seul et avec ajout de PhSMe (0,1 M). Conditions : $[MoO_4^{2-}]$ = 0,05 M, T = 25 °C, H_2O_2 ajoutée à t = 5 min.* 176
Figure 92. *Extrait de la référence 231 : réactivité de divers composés organo-soufrés vis-à-vis de l'HDS.* 179
Figure 93. *Protocole proposé pour l'ODS de gazole en système de microémulsion polyphasique.* 182
Figure 94. *Extrait de la référence 241 : mécanismes d'époxydation des oléfines par les diperoxométallates selon Mimoun et Sharpless.* 185
Figure 95. *Oxydation du cyclooctène (0,1 M) dans le système de microémulsion oxydante triphasique à base de catasurfs.* 187
Figure 96. *Oxydation du β-citronellol (0,1 M) dans le système de microémulsion oxydante triphasique à base de catasurfs.* 188
Figure 97. *Oxydation ducyclohexène (0,05 M) dans le système de microémulsion oxydante à base de catasurfs* 188
Figure 98. *Extrait de la référence 251: mécanisme d'oxydation du cyclohexène en acide adipique par H_2O_2.* 188
Figure 99. *Mécanisme général du clivage de la fonction alcène en aldéhydes via l'intermédiaire HHP.*[253-254] 189
Figure 100. *Extrait de la référence 237 : Mécanismes parallèles d'hydrolyse et de perhydrolyse des époxydes.* 191
Figure 101. *Clivage de l'hydroxyhydroperoxystearate d'éthyle.* 192
Figure 102. *Mécanisme de clivage proposé pour la formation d'acides carboxyliques à partir de l'acide oléique dans le système Winsor III $H_2O_{2(aq)}$ (70%) /toluène/$[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$ (X = WO_4^{2-}/$H_2PO_4^-$/HSO_4^-).* 193

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Figure 103. *Classement des anions et incidence sur le caractère hydrophile/hydrophobe des* $[(C_8)_2N(C_1)_2]_mX$*.*.....211
Figure 104. *Evolution du paramètre d'empilement effectif en fonction de la peroxydation de* $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$*. Exemple du système* H_2O_2*/toluène/*$[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$*.* 212

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Annexes

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Annexe 1. **Small angle neutron scattering on $[(C_8)_2N(C_1)_2]Cl$ and $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ in aqueous solution.**

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Small angle neutron scattering on $[(C_8)_2N(C_1)_2]Cl$ and $[(C_8)_2N(C_1)_2]_2MoO_4$ in aqueous solution.

(i) Methods.

The SANS data were analyzed using a range of complementary techniques, including Guinier analysis, dilution laws, and form-factor/structure-factor modeling. From the Guinier approximation,[1] the scattering intensity I(Q) is given by eq. 2.

$$I(q) = I(0)\exp(-q^2R_g/3) + I_b \qquad (2)$$

where I(0) is the extrapolated intensity at q = 0 and R_g is the radius of gyration and I_b is the background scattering intensity (i.e., incoherent scattering). Thus, the radius of gyration can be determined from the slope of a plot of ln(I(q)) versus q^2, typically in the region where $qR \leq 1.3$. In the case of charged micelles the structure factor influences the scattering in the low-q Guinier regime, complicating the Guinier analysis for such systems (discussed below). The SANS intensity I(q) data were fit to 3.

$$I(q) = n_P V_P^2 \Delta\rho^2 P(q) S(q) + I_b \qquad (3)$$

where n_P is the particle concentration, V_P is the volume of an individual particle (for example a micelle), P(q) and S(q) are the form and structure factors respectively. The particle concentration can be related to the volume fraction of the particles, Φ, by $n_P = \Phi/V_P$. The neutron scattering length density difference Δρ between the surfactant and D_2O solvent can be estimated from the known value for D_2O (6.37×10^{10} cm^{-2}) and the calculated value for **[DiC$_8$][Cl]** (1.18×10^{10} cm^{-2}) obtained from the density estimated by Chemsketch®; thus $\Delta\rho = 6.56\times10^{10}$ cm^{-2}. It was checked that the presence of monomers in D_2O does not change significantly Δρ, below 0.1%, so that it could be neglected in the calculation of Δρ. Different form factors were employed, depending on the surfactant concentration. For 10 and 20 mM the form factor of a sphere was employed to fit the monomer.

$$P_{Sphere}(q) = \left[3\times\frac{\sin qR - qR\cos qR}{(qR)^3}\right]^2 \qquad (4)$$

For 20 mM, an additional contribution of large particles, observed in the low q-regime as a q^{-2} dependence as a function of the scattered intensity, was taken into account by using a form factor of circular disk. In that case the scattered intensity was simply expressed by the sum of two contributions from the monomers and from the disks.[2]

$$I(q) = n_P V_P^2 \Delta\rho^2 P_{Sphere}(q) + n_{Disk} V_P^2 \Delta\rho^2 P_{Disc}(q) + I_b \qquad (5)$$

$$\text{with } P_{Disc}(q) = 4\int_0^1 \frac{J_1^2[qR\sqrt{1-x^2}]}{[qR\sqrt{1-x^2}]}\cdot\frac{\sin^2(qLx/2)}{(qLx/2)^2}dx \qquad (6)$$

For concentration above 20 mM, the normalized form factor for a biaxial ellipsoid, see eq. 6, with two equal semi-axis R and a semi-principal axis νR and volume $V_P = (4/3)\pi R^3\nu$ was used.[3]

$$P_{Ellipsoid}(q) = \int_0^{\pi/2} F_1^2[q, R\sqrt{\upsilon^2\cos^2\Theta + \sin^2\Theta}]d\Theta \qquad (7)$$

For **[DiC$_8$][Cl]** the structure factor, S(q), was based on a mean spherical approximation accounting for electrostatic repulsions[4] and accurately describes the interactions for a wide range of charged micelles.[5] At

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

low surfactant concentrations where only monomers or monomers with very diluted micelles, i.e. **[DiC$_8$][Cl]** ≤ 30 mM, are present the structure factors can be approximated to 1 with good confidence. For **[DiC$_8$][Cl]** > 30 mM the structure factor was simply combined with the biaxial ellipse form factor by a monodisperse approach. This structure factor is based on fitted parameters for the micelle: effective particle charge $|z_{eff}|$, diameter, and volume fraction, along with input values for the temperature, monovalent salt concentration (set equal to the surfactant CAC = 27 mM), and solvent dielectric constant being 77.9 for D_2O. For **[DiC$_8$]$_2$[MoO$_4$]**, the structure factor could be well described by a hard sphere model for which an analytical expression for S(q) exists in the Percus-Yevick approximation which has been shown to be reliable for many systems.[6] This structure factor depends then on two parameters, the effective hard sphere diameter, R_{HS}, and the volume fraction Φ. The fits were performed using the data analysis software Sasfit 0.92.3.

(ii) Results.

SANS spectra of **[DiC$_8$][Cl]** and **[DiC$_8$]$_2$[MoO$_4$]** in D_2O as a function of concentration from 0 to 300 mM can be seen in Figure 6.

Large differences in the scattering patterns can be observed between the two surfactants. For **[DiC$_8$][Cl]** in the low concentration regime, at 10 and 20 mM, the scattering intensities exhibit a q^{-2} dependence in the low-q region, consistent with flat, or disk like micelles, as discussed later. Similar q^{-2} dependence in the low-q region was observed in SANS measurements of a photoresponsive cationic bolaform surfactant that indicates the formation of a bilayer structure.[7] For surfactant concentrations above 20 mM, the scattered intensity pattern is very different. This difference is likely to be linked to a change in the shape of the aggregates above and below about 25 mM that is the concentration region corresponding to a critical aggregation concentration observed by other techniques.[8] The q^{-2} dependence is not observed anymore and a classical scattering pattern of micelles is observed. Also an interaction peak is observed from 40 mM meaning that micelles are exposed to repulsive interactions. As for classical ionic surfactants (sodium dodecyl sulfate, SDS, or dodecyl trimethyl ammonium bromide, DTAB) the interaction is of electrostatics origin.

For **[DiC$_8$]$_2$[MoO$_4$]** the situation is much different any q^{-2} dependence is observed over the range of concentration studied. Moreover in comparison to **[DiC$_8$][Cl] t**he scattering spectra do not show any interaction peak. Consequently micelles formed by **[DiC$_8$]$_2$[MoO$_4$]** are not exposed to strong repulsive interactions. A simple phenomenological treatment to highlight changes in the aggregate types in solution is to normalize the SANS spectra (see Figure 6b and 6d) with the volume fraction of scattering objects, defined as $\Phi_{scattered} = \Phi_{total} - \Phi_{CAC}$ where Φ_{CAC} corresponds to the volume fraction at the critical aggregation concentration taken here as $\Phi_{CAC} = 0.009$ and 0.0035 corresponding to 27 mM an 10 mM respectively for **[DiC$_8$][Cl]** and **[DiC$_8$]$_2$[MoO$_4$]** (see below). For **[DiC$_8$][Cl]** the normalization was done with Φ_{total} instead of $\Phi_{total} - \Phi_{CAC}$ for the two concentrations below the CAC, i.e. 10 and 20 mM. The difference in the curves above and below 25 mM is indeed much larger after normalization confirming the different types of aggregates. Moreover above 20 mM the curves superimpose in the high q regime above 0.15 Å^{-1} where the main contribution to the scattered intensity is given by the form factor, the structure factor being safely approximated to be 1. This tells us that the shape and size of the micelles do not change in the concentration range 30 to 300 mM.

In the lower q-range the curves are much different because of the change in the structure factor reflecting the repulsive interactions between the aggregates. Moreover for 10 and 20 mM, the normalized curves superimpose over the whole accessible q-range meaning that the disk like structure is the same and that no interaction acts between the aggregates at these low concentrations. For **[DiC$_8$]$_2$[MoO$_4$]** all the curves superimpose in the high q regime above 0.15 Å^{-1} (Figure 6d).

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

At lower q values the differences between the curves reflect the interactions between the micelles. Hence a discoid to ellipsoid-structure transition apparently occurs over a relatively sharp concentration range (20-30 mM). Such a phase transition as a function of surfactant concentration is relatively rare and is known so far only for mixtures of surfactants. For example, this was observed for photosensitive surfactants because of the presence of two isomers of very different hydrophilic/lipophilic ratios.

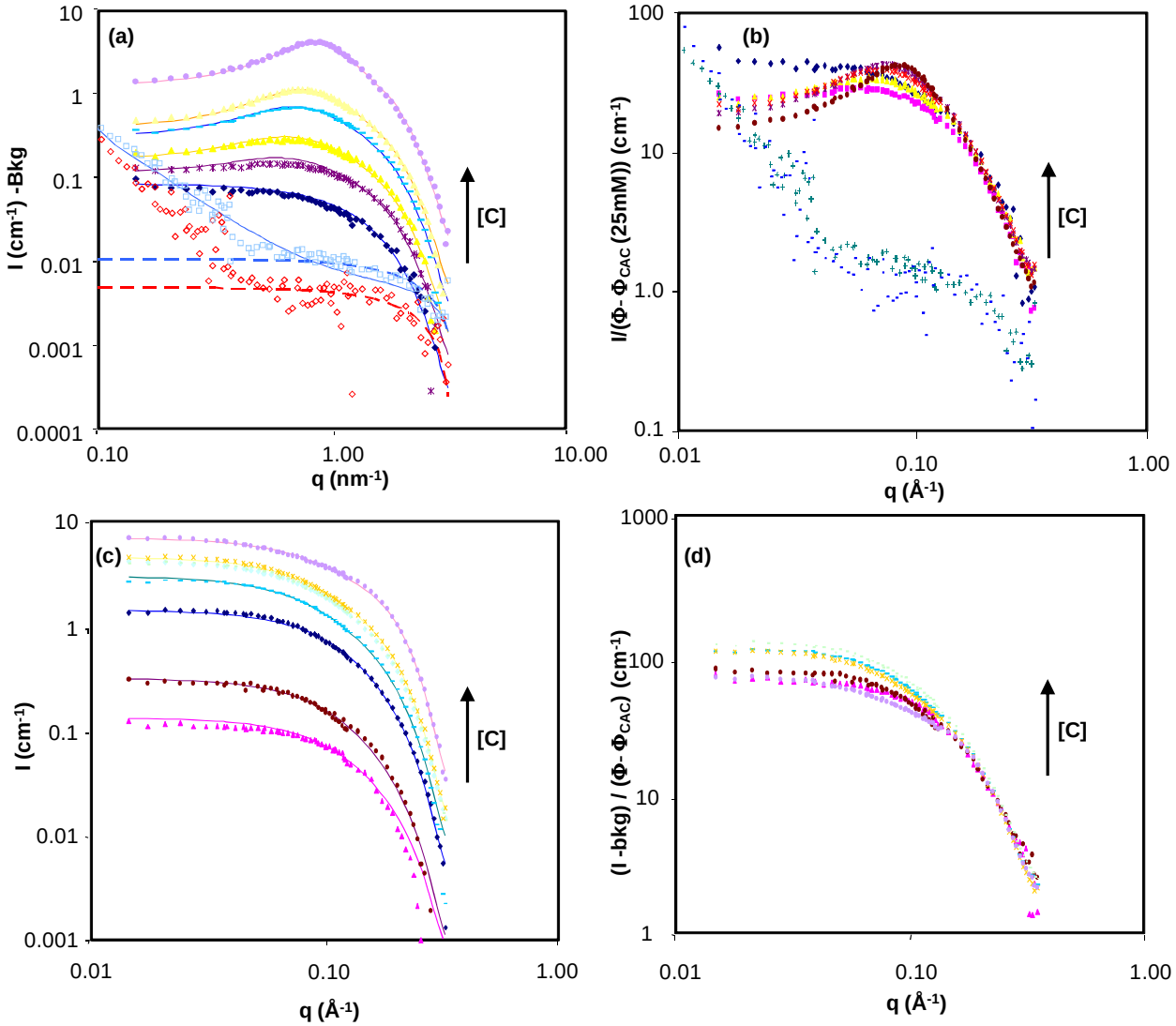


Figure 1. SANS spectra of [DiC8][Cl] (a) and [DiC8]2[MoO4] (c) in D2O as a function of concentration. The scattered intensity is put in absolute scale, the solid lines are obtained from the fits (see text), the dashed lines were obtained from the fit with spherical particles of diameter 11 Å corresponding to the monomer size for [DiC8][Cl] at 10 and 20mM. (b) and (d) show the SANS spectra after normalization with the volume fraction of scattering objects defined as Φ scattered = Φ total- Φ CAC, CAC corresponds to the critical aggregation concentration, respectively for [DiC8][Cl] and [DiC8]2[MoO4], and is defined in the text. For [DiC8][Cl] the normalization was done by Φ total for the two concentrations below the CAC, i.e. 10 and 20 mM. For concentrations above the CAC the model used for the fitting procedure is based on (see text) a form factor of an ellipse with two equal semi-axis R, the length of the surfactant, and a semi-principal axis ν×R. ν is a global fitting parameter fixed for all concentrations (see text). The structure factor, S(q), (i) for [DiC8][Cl] is based on a mean spherical approximation accounting for electrostatic repulsions and (ii) for [DiC8]2[MoO4] is based on a hard sphere model in the Percus-Yevick approximation.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

(iii) Fitting procedure of the scattered intensity below the CAC for ***[DiC$_8$][Cl].***

In the high q regime above 0.04 Å^{-1}, a classical signature of ellipsoid object can be observed. Hence, a fitting procedure was performed by using a form factor of a simple sphere ($P(Q)_{sphere}$, see eq. 4) by assuming that no interaction is present at such low concentrations, then that S(Q) can be safely taken as equal to 1 (see eq. 2). The scattering curves for 10 and 20 mM are well fitted with this model, see full lines in Figure 1a, for a radius of particle of 5.5 Å that corresponds to about half of the tail length of **[DiC$_8$][Cl]** in a fully extended conformation. The volume of scattering particle, $V_P = 4/3\pi R^3 = 693$ Å^3, is about $V_m = 576$ Å^3 meaning the scattering in the high q regime is likely to be due to the monomers. To check this hypothesis, the concentration of particles, n_P, obtained from the fit (see eq. 3 and the fit results Table 2) is analyzed further. The **[DiC$_8$][Cl]** concentrations can be calculated from the fit parameter n_P by the expression **[DiC$_8$][Cl]** = $n_P \times N_{agg}$ with $N_{agg} = V_P/V_m$, 9.44 and 18.9 are found instead of 10 and 19.9 mM.

Table 1. Fitted parameters for the SANS spectra

			Guinier analysis				Form and Structure factors				
[C] mM	Φ ×10^2	Φ-Φ$_{CAC}$ ×10^2	R_g Å	I_0 ×10^2 cm^{-1}	n_{agg}	R Å	ν	Z_{eff}	n_{Pfit} ×10^5 nm^{-3}	n_P ×10^5 nm^{-3}	$\Phi_{S(Q)}$ ×10^2
[DiC$_8$][Cl]											
10.0	0.35	/	/	/	/	5.5	/	/	470	/	/
19.9	0.69	/	/	/	/	5.5	/	/	940	/	/
29.9	1.04	0.17	11.0	6.51	16.6	12.9	1.73		7.94	10.8	/
39.9	1.39	0.52	11.0	17.48	13.9	12.9	1.73	9	20.0	33.1	3.8
49.9	1.73	0.87	11.0	33.50	15.8	12.9	1.73	9	36.4	55.3	5.5
74.8	2.60	1.73	11.2	70.50	16.5	12.9	1.73	9	84.7	110.7	7.5
99.7	3.46	2.59	11.2	100.3	15.7	12.9	1.73	9	137	166.0	10.0
300.0	10.4	9.55	11.2	320.5	13.5	12.9	1.73	6	510	611.4	15.0
[DiC$_8$]$_2$[Mo]											
15.0	0.52	0.17	11.0	11.0	25.9	12.7	2.3	-	9.05	11.4	0.52
21.0	0.73	0.38	11.0	25.0	26.6	12.7	2.3	-	21.8	24.8	0.73
50.0	1.74	1.39	11.0	86.0	25.0	12.7	2.3	-	108	96.3	1.74
80.0	2.78	2.43	11.0	147.0	24.4	12.7	2.9	-	159	173	2.78
103.0	3.58	3.23	11.0	230.0	28.7	12.7	2.9	-	240	195	3.58
130.0	4.51	4.16	11.0	265.0	25.6	12.7	2.9	-	282	282	4.51
300.0	10.4	10.1	11.0	655.0	26.2	12.7	2.9	-	678	667	10.4

Hence the scattering in the high q regime is due to the monomers and most of the surfactant molecules are present as monomers in this range of concentration. This means that only a small fraction of the surfactant participates to the formation of the disk-like aggregates. To confirm this statement, a fit was done on the all accessible q-range by taking into account two contributions to the scattered intensity (*i*) the first one from the monomer as it was done above and (*ii*) the second one from the disc aggregate (see eq. 5). The results of the fit is shown for 20 mM in Figure 6a (dashed line). The disc concentration and the radius of the disc are obtained from the fit, respectively $n_{disc} = 2.01\times10^{-9}$ disc.nm^{-3} and $R_{disc} = 62.9$ nm, with the thickness of the film being fixed at $t = 2\times l_T$ ($l_T = 11.6$ Å).[9] As it was done above for the monomers, the **[DiC$_8$][Cl]** concentration can be calculated from n_P by the expression **[DiC$_8$][Cl]** = $n_{disc}\times N_{agg}$ with $N_{agg} = V_P/V_m = \pi\times R_{Disc}^2 t/V_P = 48\,066$, the **[DiC$_8$][Cl]** concentration forming discs is then 0.16 mM compared to the total concentration 19.9 mM. Note that if the same calculation is made by performing a fit using a form factor of a shell (vesicle), instead of disc, of thickness $t = 2\times l_T$ corresponding to a bilayer and of radius $R_{vesicle} = 102.5$

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

nm, the conclusions are the same. Hence, the precise structure of the large aggregate, vesicle or disc, cannot be resolved from the present results. Moreover only about 1% of the surfactant participates to the formation of the large aggregate.

(iv) Guinier analysis.

The Guinier plots are shown in Figure 7 for surfactant concentrations above the CAC (27 and 10 mM) respectively for **[DiC$_8$][Cl]** and **[DiC$_8$]$_2$[MoO$_4$]**.

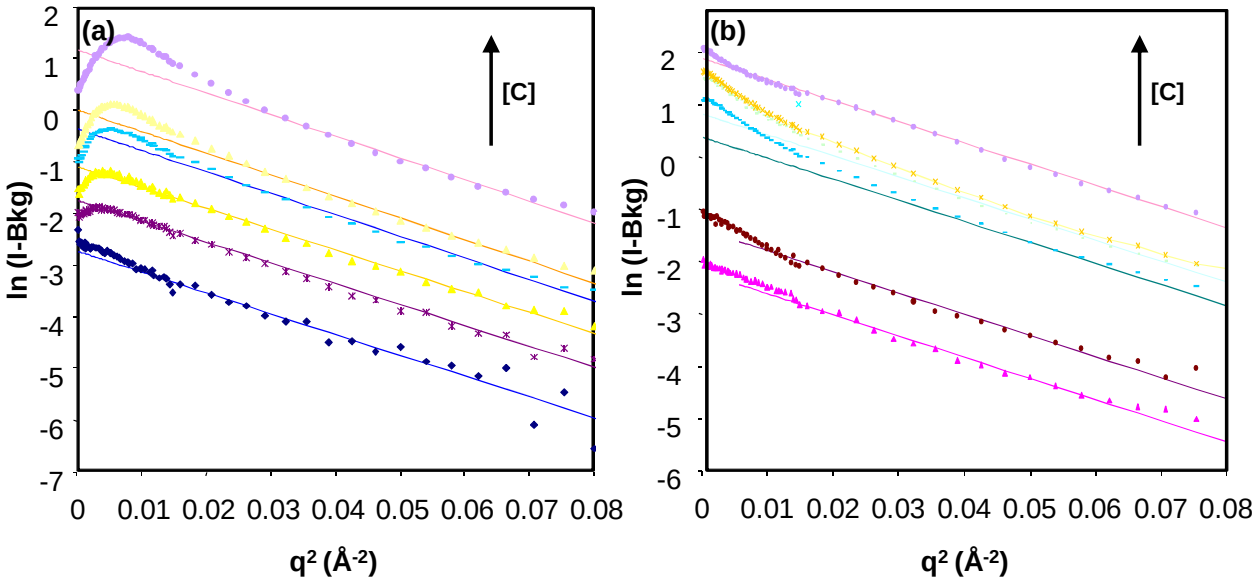


Figure 2. Guinier fits of the SANS spectra for: (a) [DiC$_8$][Cl], and (b) [DiC$_8$]$_2$[MoO$_4$] in D_2O as a function of concentration.

Radii of gyration values, R_g, extracted from the slopes according to eq. 2 are about 11 Å for both surfactant systems, see in Table 2. This value is comparable to the tail length of of the surfactant. Hence, as it was concluded above while discussing the scattering spectra normalized by the volume fraction no substantial change in the size of the micelles is observed beyond the CAC and until 300 mM. Such an evolution is not usual compared to classical ionic surfactants such as SDS and DTAB. For these latter, surfactant micelles exhibit an abrupt increase in R_g with increasing surfactant concentration, consistent with micelle elongation as the surfactant concentration increases beyond the CAC. The increase in the scattering intensity at zero angle, I(0), can be used to estimate the number of surfactant molecules per micelles, i.e. the aggregation number n_{agg}, through the expression

$$I(0) = \phi \times V_P \times \Delta\rho^2 = (C - CAC) \times N_A \times \nu^2_{[DiC8][Cl]} \times n_{agg} \times \Delta\rho^2 \qquad (8)$$

with the micelle volume fraction $\Phi = n_P \times V_P$, the micelle number density $n_P = (C - CAC)N_A/n_{agg}$, and the micelle volume $V_P = n_{agg} \times \upsilon_{C8C8Cl}$. The molecular volume of **[DiC$_8$][Cl]** was estimated to be $\upsilon_{C8C8Cl} = 576$ Å^3 assuming a density of 0.881 g.mL^{-1}. The n_{agg} values for **[DiC$_8$][Cl]** and **[DiC$_8$]$_2$[MoO4]**, respectively around 15 and 26 (see Table 2), do not change significantly as a function of concentration confirming that the micelles do not grow significantly when the concentration increases. The higher n_{agg} values obtained for **[DiC$_8$]$_2$[MoO4]** may be due to a change in the length of the aggregate which is not detectable by the R_g values determined by the Guinier's treatment in the q-range studied. To get a better insight of the micellar structure the scattering intensity spectra were fitted by using standard models.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

(v) Fitting procedure of the scattered intensity above the CAC.

In the case of **[DiC$_8$][Cl]**, the micellar structure was investigated by fitting the SANS data using a biaxial ellipsoid form factor[5a] combined with a structure factor accounting for electrostatic repulsions. Considering the remark of Glatter et al.[10] that in such a fitting procedure, the same structure factor can be obtained from different sets of parameters Φ, Z_{eff} and d, choice was made to keep the diameter and Z_{eff} constant. The effective diameter of the ellipsoid is given by the relation $d = 2\times(vR^3)^{1/3}$ where R the radius of the ellipsoid is a fitting parameter. Z_{eff} was found to give the best fits at a value of 9, except at 300 mM where a value of 6 was more suitable, this difference is likely to be linked to the very high surfactant concentration where electrostatic interactions become more important. The disadvantage of the present method is that the volume fraction obtained from the fit $\Phi_{S(Q)}$ in Table 2) is overestimated compared to the effective volume fraction of the scattering objects calculated as $\Phi-\Phi_{CAC}$. On the other hand, the advantage of this fitting procedure is that the concentration of particles can be obtained directly from the fit (n_{Pfit} in Table 2) and compared to n_P obtained from the relation $n_P = (\Phi-\Phi_{CAC})/V_P$ where V_P is defined as $V_P = 4/3\pi R^3 v = 15.62$ nm^3 and $\Phi-\Phi_{CAC}$ is estimated from CAC value (see below) and total volume fraction. Here n_{Pfit} represents between 60 and 80% of n_P which is quite reasonable providing an independent check on the quality of the fits. In other studies the scattering length density difference (Δρ) is chosen as a fitting parameter and the values of micelle charge and volume fraction are in that case considered as effective parameters.

In the present study, Δρ is taken as constant as it can be calculated with good confidence from molecular properties (see Experimental section). Moreover to improve the reliability of the fit, the fitting procedure was done simultaneously for all the concentrations studied with the radius of the biaxial ellipsoid, R, and the ellipticity factor, v, taken as global parameters, i.e. R and v are fitting parameters that are kept similar for all the concentrations. The results of the fits shown in Table 2 indicate that (*i*) the value obtained for R is approximately equal to the tail length of **[DiC$_8$][Cl]** in a fully extended conformation, $l_T \approx 11.6$ Å, as expected and that (*ii*) v is not high (< 2) showing a slight ellipticity of the micelles. Hence the Rg values obtained from the Guinier's treatement correspond to the section of the elliptical micelles. As for the Guinier analysis the aggregation number, n_{agg}, can be estimated from the volume of the particle ($V_P = 4/3\pi R^3 v$) and by considering $V_P = n_{agg}\times\upsilon_{C8C8Cl}$. This calculation gives $n_{agg} = 27$ which is in agreement with, although larger than, the values determined from the Guinier analysis. This difference is generally explained by the presence of the diffuse counterion region, typically of 3-5 Å thickness, surrounding the micelles that gives rise to electrostatic repulsions and hence contributes somewhat to the fitted radii, giving an estimate of V_P. Plotting n_P and n_{Pfit} as a function of surfactant concentration gives linear relations (Figure 8).

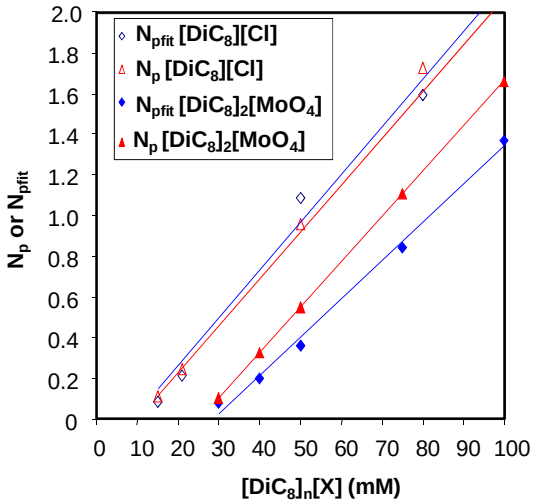


Figure 3. n_P (rhombi) and n_{Pfit} (triangle) as a function of surfactant concentration for [DiC$_8$][Cl] (full symbols) and [DiC$_8$]$_2$[MoO$_4$] (empty symbols).

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

From these linear expressions, the CAC, i.e. when the aggregates start-forming, is extrapolated at n_P or n_{Pfit} = 0, CAC is found to be respectively 25.1 and 28.5 mM. For the calculation of $\Phi - \Phi_{CAC}$, the average value will be taken as CAC = 27 mM. This CAC value corresponds to CAC_2 (around 30 mM).[8] Concerning CAC_1, which is supposed to represent the transition from unimers to discoid micelles, it cannot be accessible by neutron scattering as the sensitivity is not high enough in the low range concentration below 10 mM.

For **$[DiC_8]_2[MoO_4]$**, a similar fitting procedure was used. Nevertheless as no interaction peak is observed in the studied concentration range with **$[DiC_8]_2[MoO_4]$** a simple hard-sphere structure factor was used. In general S(q) for a hard sphere system does not introduce very sharp features into the scattering pattern unless one goes to very high concentrations. In the fitting procedure the effective hard sphere radius, R_{HS}, was set as equal to the radius used in the form factor which is a global fitting parameter, i.e. a parameter fixed for all concentrations, and the volume fraction $\Phi_{S(Q)}$ was calculated from the sample compositions. As for **$[DiC_8][Cl]$** the results of the fits indicate that the value obtained for R is approximately equal to the surfactant tail length. As it was not possible to fit ν simultaneously for all concentrations, the set of concentrations was divided in two parts being fitted with two distinct ν parameters. The ν values obtained are 2.3 and 2.9 respectively for the low concentrations (15 to 50 mM) and for the high concentrations (80 to 300 mM). Hence the ellipticity of the **$[DiC_8]_2[MoO_4]$** micelles is higher than for **$[DiC_8][Cl]$** micelles and shows a slight tendency to increase at higher surfactant concentrations. To explain the effect of anion on the aggregate structure, we consider the specificity of ion interactions in solution to be dependent on both the cation and the counter-anion.[11] Collins defined the tendency of ions to spontaneously pair in aqueous solutions, predicting strong interactions and ion-pairing between salting-in ions of similar size and opposite charge, and lack of interaction between salting-in and salting-out ions.[12] Vlachy et al. suggested to extend the above concept from interactions between ions to interactions between ions and surfactant headgroups.[13] In this context, ammonium headgroup of **$[DiC_{10}]$** is a salting-in cation, strongly interacting with large salting-in anions, thereby releasing weakly bound water, efficiently screening electrostatic interactions, decreasing the headgroup surface area, and increase the packing parameter. This promotes change in the ellipticity of the aggregates. As for **$[DiC_8][Cl]$** the CAC can be evaluated from the plot of n_P and n_{Pfit} as a function of (see Figure 3). CAC is found to be respectively 9.6 and 8.8 mM that corresponds to CAC_1 or CAC_2 (around 10 mM) obtained by several techniques such as conductimetry (10.1 mM), selective electrode (10.4 mM) or tensiometry (8 mM).[8] This good agreement validates the model we use for the fitting of the SANS spectra.

Table 2. Information obtained on the aggregate structure and size for **$[DiC_8]_n[X]$** aqueous solutions by SANS at 25 °C.

		$[DiC_8][Cl]$		**$[DiC_8]_2[MoO_4]$**
	< 10 mM	10 - 30 mM	> 30 mM	10-100 mM
Structures	n.d.	Discoid micelles	Ellipsoid micelles	Ellipsoid micelles
n_{agg}	n.d.	n.d.[c]	± 15	± 26
Size (nm)	n.d.	62.9 and 2.3	1.3 and 2.2	1.3 and 2.9-3.6

References :

(1) Guinier, A.; Fournet, G. Small *Angle Scattering of X-ray*, Wiley: New York, 1955.
(2) Higgins, J.S.; Benoit, H.C. *Polymers and Neutron Scattering*, Clarendon: Oxford, England, 1994.
(3) (a) Guinier, A. *Ann. Phys.* **1939**, *12*, 161-237. (b) Pedersen, J. S. *Adv. Colloid Int. Sci.* **1997**, *70*, 171-210.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

(4) (a) Hayter, J. B.; Penfold, *J. Mol. Phys.* **1981**, *42*, 109-118. (b) Hansen, J. P.; Hayter, J. B. *Mol. Phys.* **1982**, *46*, 651-656.
(5) (a) Bergstrom, M.; Skov Pedersen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 4437-4446. (b) Chen, S. H.; Sheu, E. Y.; Kalus, J.; Hoffmann, H. *J. Appl. Crystallogr.* **1988**, *21*, 751-769. (c) Hassan, P. A.; Fritz, G.; Kaler, E. W. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *257*, 154-162.
(6) Ashcroft N. W.; Lekner, *J. Phys. Rev.* **1966**, *145*, 83-90.
(7) Bonini, M.; Berti, D.; Di Meglio, J. M.; Almgren, M.; Teixeira, J.; Baglioni, P. *Soft Matter* **2005**, *1*, 444-454.
(8) Leclercq, L.; Nardello-Rataj, V.; Turmine, M.; Azaroual, N.; Aubry, J.-M. *Langmuir*, **2010**, *26*, 1716-1723.
(9) Warr, G. G.; Sen, R.; Evans, D. F.; Trend, J. E. *J. Phys. Chem. B* **1988**, *92*, 774-783.
(10) Fritz, G.; Bergmann, A.; Glatter, O. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9733-9740.
(11) Abezgauz, L.; Kuperkar, K.; Hassan, P. A.; Ramon, O.; Bahadur, P.; Danino, D. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *342*, 83-92.
(12) (a) Collins, K. D. *Biophys. J.* **1997**, *72*, 65-76. (b) Collins, K. D. *Biophys. J.* **1999**, *76*, A127-A127.
(13) Vlachy, N.; Jagoda-Cwiklik, B.; Vacha, R.; Touraud, D.; Jungwirth, P. Kuntz, W. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2009**, *146*, 42-47.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Annexe 2. **Dimethylsulfoxide as a kinetic booster for the chemical generation of singlet oxygen in methanol**

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

Tetrahedron Letters 51 (2010) 6531–6534

Contents lists available at ScienceDirect

Tetrahedron Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/tetlet

Dimethylsulfoxide as a kinetic booster for the chemical generation of singlet oxygen in methanol

Marion Collinet-Fressancourt [a,b], Nathalie Azaroual [a,c], Jean-Marie Aubry [a,b], Véronique Nardello-Rataj [a,b,*]

[a] Université Lille Nord de France, F-59000 Lille, France
[b] Université Lille1 and ENSCL, EA 4478, Chimie Moléculaire et Formulation, F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France
[c] CNRS UMR 8516, UDSL, Faculté de Pharmacie, BP 83, 59006 Lille, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 6 August 2010
Revised 30 September 2010
Accepted 5 October 2010
Available online 29 October 2010

Keywords:
Singlet oxygen
Dimethylsulfoxide
Molybdate
Catalysis
Oxidation

ABSTRACT

The kinetic booster effect of dimethylsulfoxide on the chemical generation of singlet oxygen, $^1O_2$, from the disproportionation of hydrogen peroxide catalyzed by molybdate ions in methanol has been evidenced by detection of the IR luminescence of $^1O_2$ at 1270 nm and by ^{95}Mo NMR spectroscopy. DMSO interacts rapidly, through a direct oxygen transfer with the stable tetraperoxomolybdate $Mo(O_2)_4^{2-}$, leading to $DMSO_2$ and to the unstable triperoxomolybdate $Mo(O_2)_3^{2-}$, which releases $^1O_2$. The procedure was applied to accelerate the dark singlet oxygenation of β-citronellol and α-terpinene.

© 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Singlet oxygen, $^1O_2$ ($^1\Delta_g$), can be chemically generated from hydrogen peroxide disproportionation catalyzed by molybdate ions in alkaline aqueous solutions.[1] Four peroxomolybdates, $MoO_{4-n}(O_2)_n^{2-}$ with $n = 1, 2, 3, 4$, are formed under these conditions but the triperoxomolybdate, $MoO(O_2)_3^{2-}$, is the main precursor of $^1O_2$ whereas the tetraperoxomolybdate $Mo(O_2)_4^{2-}$ is stable.[2]

This reaction has been implemented in organic solvents, especially in dipolar protic solvents, such as methanol, for the 'dark' singlet oxygenation of hydrophobic substrates.[3] In such solvents, a continuous and slow addition of H_2O_2 is required for an optimal reaction kinetics in order to favor the formation of $MoO(O_2)_3^{2-}$ and to avoid that of $Mo(O_2)_4^{2-}$. This procedure has been scaled up by DSM company in 10 m^3 reactors to produce rose oxide from β-citronellol in ethylene glycol.[4]

On the other hand, the screening of various solvents had revealed a puzzling behavior for DMSO as the chemiluminescence signal of $^1O_2$ was intense (≈285 mV) but much shorter (≈2 min) than in other solvents, strongly suggesting that DMSO interferes with the chemical generation of $^1O_2$ or with $^1O_2$ itself.[3] However, several papers report that sulfoxides do not react chemically with $^1O_2$ to give the corresponding sulfone,[5] while they interact with peroxomolybdates at a very low reaction rate.[6]

Hence, in the present work, we reexamine the mechanism of $^1O_2$ generation from the H_2O_2/MoO_4^{2-}/DMSO system in methanol by monitoring the formation of $^1O_2$ through its IR chemiluminescence[7] and by detecting the intermediate peroxomolybdates involved in the process by ^{95}Mo NMR. Then, we take advantage of the accelerating effect of DMSO to speed up the 'dark' singlet oxygenation of α-terpinene and β-citronellol in MeOH.

2. Experimental

2.1. NIR-chemiluminescence spectrometer

All measurements of light emission attributable to the chemiluminescent transition of $^1O_2$ to the triplet ground state were carried out in the near infrared (NIR) at 1270 nm with a home-made instrument fitted with a liquid nitrogen-cooled germanium photodiode detector (Model EO-817L, North Coast Scientific Co., Santa Rosa, CA, USA) sensitive in the spectral region from 800 to 1800 nm with a detector of 0.25 cm^2 and a sapphire window.[7]

2.2. Typical luminescence experiments

A solution of $Na_2MoO_4{\cdot}2H_2O$ (121.0 mg, 0.05 M, 0.5 mmol) in MeOH (10 mL) was placed in the thermostated brass cell holder at 25 °C. When the background noise of the IR signal was stabilized, H_2O_2 (50%, 600 μL, 1 M, 10 mmol) was introduced and the intensity of the luminescence signal was recorded. After 10 min, DMSO (360 μL, 0.5 M, 5 mmol) was added in the solution.

* Corresponding author. Tel.: +33 3 20 33 63 69; fax: +33 3 43 42 60.
E-mail address: veronique.rataj@univ-lille1.fr (V. Nardello-Rataj).

0040-4039/$ - see front matter © 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.
doi:10.1016/j.tetlet.2010.10.022

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

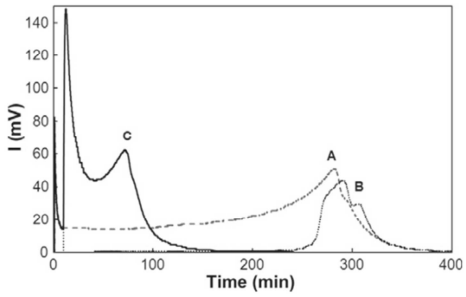


Figure 1. IR luminescence at 1270 nm of $^1O_2$ generated at 25 °C from solutions containing Na_2MoO_4 0.05 M and H_2O_2 1 M in MeOH alone (A) or after addition of α-terpinene 0.25 M (B) or DMSO 0.25 M (C).

2.3. Oxidation experiments

A solution of $Na_2MoO_4{\cdot}2H_2O$ (36.3 mg, 0.15 mmol), DMSO (106 μL, 1.5 mmol), and the substrate (1.5 mmol) in MeOH (2.5 mL) was placed in a thermostated water bath at 25 °C, after which aqueous H_2O_2 (50%, 180 μL, 3 mmol) was added. The orange-red reaction medium was stirred until it became almost colorless while the disappearance of substrate was followed by ^1H NMR analysis of the reaction mixture.

3. Results and discussions

3.1. Effect of DMSO on singlet oxygen production from H_2O_2/MoO_4^{2-}

The influence of the addition of an efficient trap of $^1O_2$, α-terpinene, and of DMSO on the IR-luminescence signal arising from the H_2O_2/MoO_4^{2-} system in MeOH was first studied (Fig. 1).

At high H_2O_2/Mo ratios, MoO_4^{2-} is mainly converted into the stable $Mo(O_2)_4^{2-}$, beside a minor amount of $MoO(O_2)_3^{2-}$ which is responsible for the weak luminescence (≈18 mV) (curve A). As the reaction proceeds, H_2O_2 is slowly consumed and the equilibrium between $Mo(O_2)_4^{2-}$ and $MoO(O_2)_3^{2-}$ is shifted toward the less peroxidized intermediate. Accordingly, the dark red solution fades into orange while the $^1O_2$ signal progressively increases in such a way that a maximum of intensity (≈55 mV) is reached at ≈5 h. When α-terpinene is added to the medium (curve B), the signal sharply drops reflecting the chemical trapping of $^1O_2$ by the substrate as expected. Once all α-terpinene has been consumed, the signal is almost recovered since the product formed, that is, ascaridole, does not interfere with the formation or the decomposition of peroxomolybdates. On the contrary, when DMSO is added (curve C), the signal is dramatically different resulting in a 10-fold higher intensity corresponding to a sudden burst of $^1O_2$ production. This result strongly suggests that DMSO directly interacts with the red-brown $Mo(O_2)_4^{2-}$ giving the orange $MoO(O_2)_3^{2-}$, which, in turn, rapidly decomposes into $^1O_2$. It is noteworthy that DMSO does not react chemically with $^1O_2$ as evidenced by its lifetime in this solvent (τ_Δ = 19 μs).[8] Bunton and co-workers reported the fading of a tetraperoxomolybdate solution by the addition of thioanisole and explained it by a direct oxygen transfer from $Mo(O_2)_4^{2-}$ to the sulfide leading to its oxidation into the corresponding sulfoxide.[6] However, in contrast to our observation with DMSO, they also reported that the oxidation of the sulfoxide itself by the tetraperoxomolybdate into the corresponding sulfone is very slow. DMSO appears then much more reactive toward $Mo(O_2)_4^{2-}$ than the aryl sulfoxide. The main characteristics of the chemiluminescence curves as a function of DMSO concentration are reported in Table 1.

3.2. Mechanism of $^1O_2$ production

The disappearance of DMSO (0.25 and 0.5 M) was followed by ^1H NMR in methanol-d_4 containing Na_2MoO_4 (0.05 M) and H_2O_2 (1 M) (see Supplementary data). The reaction is first order in each reactant and leads to the total conversion of DMSO into $DMSO_2$ after 30 min. ^{95}Mo NMR experiments were then carried out in CH_3OD to determine the nature of the peroxomolybdates involved in the process.

Tetrabutylammonium salt, $(NBu_4)_2MoO_4$, was used to increase the catalyst solubility in methanol and the medium was maintained at 0 °C to slow down the peroxomolybdate decomposition. NMR spectra reported in Figure 2 clearly show that the addition of DMSO to the red-brown solution of $Mo(O_2)_4^{2-}$ (spectrum F) gives, almost instantaneously, the triperoxomolybdate $MoO(O_2)_3^{2-}$ (spectrum E). As a reference, curve D shows a mixture of tri- and tetra-peroxomolybdates obtained by mixing MoO_4^{2-} with a lower concentration of H_2O_2. These findings led us to propose the mechanism described in Scheme 1 accounting for the boosting of $^1O_2$ from the H_2O_2/MoO_4^{2-} system in MeOH in the presence of DMSO.

The quenching of $Mo(O_2)_4^{2-}$ by DMSO probably occurs through a direct oxygen transfer from one peroxo group to the sulfoxide as reported by Bunton in the case of thioanisole.[6] Kinetically, the addition of DMSO leads to an increase of the decomposition rate of H_2O_2 by a factor of 3–7 depending on the added concentration.

Table 1
Effect of DMSO on the chemiluminescence signal of $^1O_2$ generated from the H_2O_2/MoO_4^{2-} system in methanol. Conditions: $[Na_2MoO_4]_0$ = 0.05 M, $[H_2O_2]_0$ = 1 M, 25 °C

Entry	[DMSO] (M)	Curve	Δt_{end}[f] (min)	Area (mV min)	$^1O_2$ yield[g] (%)	V $^1O_2$[i] (mM min^{-1})
1	0	A	336	7320	70[h]	1.0
2	0	B[d]	337	2550	–	1.0
3	0.25[a]	C	117	5290	51	2.2
4	0.5[a]	[e]	59	3800	36	3.0
5	0.5[b]	[e]	60	3830	37	3.0
6	2 x 0.25[c]	[e]	61	3730	36	2.9

[a] DMSO added 10 min after H_2O_2.
[b] DMSO added before H_2O_2.
[c] DMSO added at 10 and 20 min after H_2O_2.
[d] Addition of α-terpinene 0.25 M.
[e] Curves presented in Supplementary data.
[f] Corresponding to a residual signal intensity equal to 5 mV.
[g] $[^1O_2]_{cumulative}/0.5\times[H_2O_2]_0$ calculated from the underlying area of the luminescence curve.
[h] According to Ref. 3.
[i] $[^1O_2]_{cumulative}/\Delta t_{end}$.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

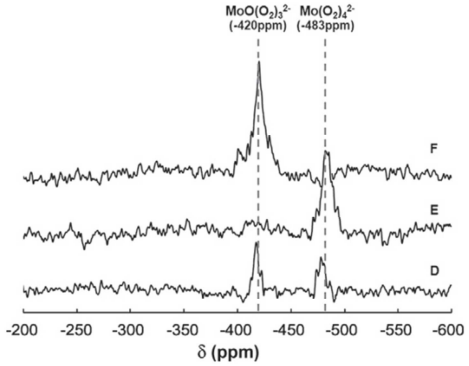
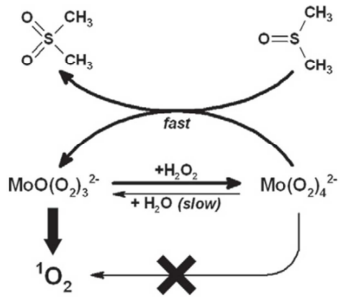


Figure 2. ^{95}Mo NMR spectra at 0 °C of solutions in CH_3OD of $(NBu_4)_2MoO_4$ 0.1 M and 1 M H_2O_2 (D), $(NBu_4)_2MoO_4$ 0.2 M and 3 M H_2O_2 without DMSO (E) or with 1.5 M DMSO (F). $Mo(O_2)_4^{2-}$ and $MoO(O_2)_3^{2-}$ signals are assigned from Ref. 2.



Scheme 1. Mechanism of $^1O_2$ generation from H_2O_2/MoO_4^{2-} in the presence of DMSO.

This acceleration is probably due to the shunt of the slow hydrolysis of $Mo(O_2)_4^{2-}$ into $MoO(O_2)_3^{2-}$ by the rapid quenching of $Mo(O_2)_4^{2-}$ by DMSO leading to the formation of $MoO(O_2)_3^{2-}$ that rapidly releases $^1O_2$. The dramatic effect of DMSO on $Mo(O_2)_4^{2-}$ is clearly shown by monitoring the fading of the red-brown tetraperoxo species by visible spectroscopy at 600 nm (Fig. 3).

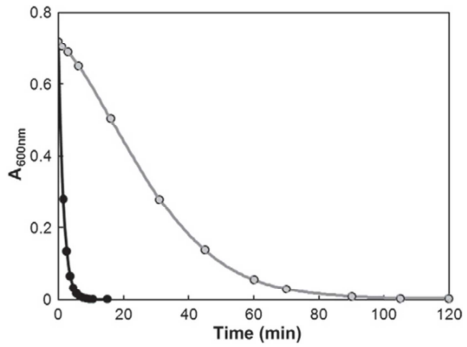


Figure 3. Evolution of the absorbance at 600 nm of $Na_2Mo(O_2)_4$ 0.02 M in MeOH alone (gry) or with DMSO 0.25 M (black) at 25 °C.

Table 2
Effect of DMSO on the peroxidation of β-citronellol 0.20 M and α-terpinene 0.25 M by the H_2O_2/MoO_4^{2-} system in MeOH. Conditions: $[Na_2MoO_4] = 0.05$ M, $[H_2O_2] = 1^a$ or 2^b M, conversion ⩾95%, $T = 25$ °C

Entry	Substrate	(DMSO) (M)	$\Delta t_{95\%}$ (min)	TOF (h^{-1})
1	1[a]	–	450	0.63
2		0.25	165	1.73
3	2[b]	–	850	0.29
4		0.25 × 2	220	1.05

[a] One addition of H_2O_2 1 M.
[b] Two additions of H_2O_2 1 M.

Actually, when $Mo(O_2)_4^{2-}$ 0.02 M in MeOH is kept at 25.0 ± 0.1 °C, it slowly decomposes according to a first order process ($t_{1/2} = 77.01$ min, $k = 1.5 \times 10^{-4}$ s^{-1}) whereas its disappearance is about 100 times faster in the presence of 0.25 M DMSO ($t_{1/2} = 0.97$ min, $k = 1.2 \times 10^{-2}$ s^{-1}). As a consequence, the yield of $^1O_2$ decreases since the oxidation of DMSO into $DMSO_2$ by $Mo(O_2)_4^{2-}$ consumes a part of H_2O_2 whereas the $^1O_2$ production rate increases by a factor of ≈2.2–3 (Table 1).

It is noteworthy that addition of DMSO in batches (entry 4 vs entry 6) and before or after H_2O_2 (entry 4 vs entry 5) has no influence on the $^1O_2$ yield as well as on the reaction time. However, the profile of the luminescence curves obtained with 1 M of H_2O_2 and 0.5 M of DMSO added before (entry 5) or after H_2O_2 (entry 4) is different (see Figs. 6e and 6f in Supplementary data) although they have the same underlying area. This indicates that the instantaneous rates of $^1O_2$ formation are different in the two cases and mainly result from different compositions of the reaction mixtures. Actually, when DMSO is added 10 min after H_2O_2, the $MoO(O_2)_3^{2-}/Mo(O_2)_4^{2-}$ equilibrium is reached and DMSO reacts with the maximum concentration of $Mo(O_2)_4^{2-}$ leading to a high initial $^1O_2$ production rate and to a high signal intensity ($I \approx 300$ mV). On the other hand, when DMSO is added first, a lower initial $^1O_2$ production rate ($I \approx 180$ mV) is obtained, as $Mo(O_2)_4^{2-}$ is continuously being converted into $MoO(O_2)_3^{2-}$ before reaching its maximal concentration. When all DMSO has been consumed, after about 30 min, only the remaining H_2O_2 is responsible for the $^1O_2$ formation. This confirms that the presence of DMSO does not interfere with the kinetics and equilibrium of the peroxomolybdate formation and that the reaction between DMSO and $Mo(O_2)_4^{2-}$ is much faster than the time required to attain the $MoO(O_2)_3^{2-}/Mo(O_2)_4^{2-}$ equilibrium.

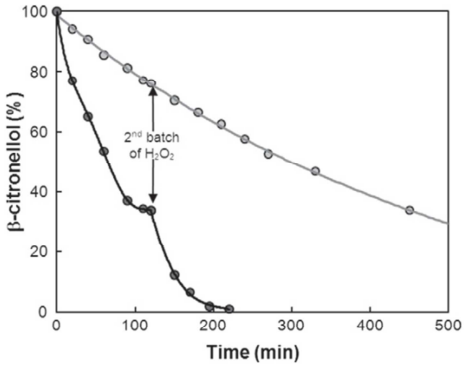


Figure 4. Peroxidation of β-citronellol 0.20 M with two additions of H_2O_2 1 M (gray) and in the presence of DMSO 0.25 M (black). Conditions: methanol, $[Na_2MoO_4] = 0.05$ M, $T = 25$ °C.

© 2011 Tous droits réservés.
http://doc.univ-lille1.fr

Thèse de Marion Fressancourt-Collinet, Lille 1, 2011

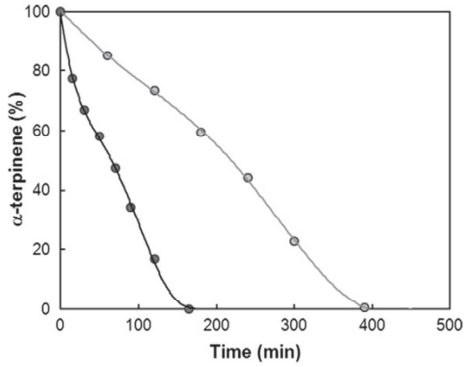


Figure 5. Peroxidation of α-terpinene 0.25 M with H_2O_2 1 M (gray) and in the presence of DMSO 0.25 M (black). Conditions: methanol, $[Na_2MoO_4]$ = 0.05 M, T = 25 °C.

3.3. Oxidation of α-terpinene and β-citronellol with the system H_2O_2/DMSO/MoO_4^{2-}

This procedure was then applied to the peroxidation of α-terpinene **1** and β-citronellol **2**. Compound **1** reacts with $^1O_2$ according to a [4 + 2] cycloaddition leading to ascaridole whereas **2** provides a mixture of two hydroperoxides according to the ene reaction.[9] Results are reported in Table 2.

Addition of DMSO clearly boosts the rates of peroxidation of substrates in MeOH. At 25 °C, the time required to oxidize more than 95% of β-citronellol is more than three-times shorter when 0.25 M DMSO is added (Fig. 4). In the case of α-terpinene, addition of 0.25 M DMSO accelerates the reaction rate by a factor 2.7 (Fig. 5). In all cases, the reactions lead to the expected oxidation products.

4. Conclusion

The intrinsic reactivity of peroxomolybdates, which may be a drawback because it can lead to side reactions, such as epoxidation, is proved herein to be beneficial as it significantly accelerates the rate of $^1O_2$ production when DMSO is added to the reaction medium. It actually shortens the time required for complete oxidation of the substrate. The process is simple and kinetically improved compared to peroxidations conducted in MeOH without DMSO for which a careful controlled addition of H_2O_2 is required. It is thus an interesting alternative to the more intricate microemulsions[10] for the dark singlet oxygenation of low molecular weight hydrophobic substrates.

Acknowledgments

We are grateful to Université Lille1 for financial support.

Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.tetlet.2010.10.022.

References and notes

1. (a) Aubry, J.-M.; Cazin, B. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2013–2014; (b) Aubry, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5844–5849.
2. Nardello, V.; Marko, J.; Vermeersch, G.; Aubry, J. M. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4950–4957.
3. Nardello, V.; Bogaert, S.; Alsters, P. L.; Aubry, J.-M. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 8731–8734.
4. Alsters, P. L.; Jary, W.; Nardello-Rataj, V.; Aubry, J.-M. *Org. Process Res. Dev.* **2010**, *14*, 259–262.
5. (a) Zhou, W.; Clennan, E. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2915–2916; (b) Clennan, E. L.; Yang, K. *Heteroat. Chem.* **1993**, *4*, 197–201; (c) Akasaka, T.; Ando, W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1203–1204; (d) Baciocchi, E.; Chiappe, C.; Del, G. T.; Fasciani, C.; Lanzalunga, O.; Lapi, A.; Melai, B. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1413–1416; (e) Baciocchi, E.; Giacco, T. D.; Elisei, F.; Gerini, M. F.; Guerra, M.; Lapi, A.; Liberali, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16444–16454.
6. (a) Wagner, G. W.; Procell, L. R.; Yang, Y.-C.; Bunton, C. A. *Langmuir* **2001**, *17*, 4809–4811; (b) Bunton, C. A.; Gillitt, N. D. *J. Phys. Org. Chem.* **2002**, *15*, 29–35; (c) Chiarini, M.; Cerichelli, G.; Foroudian, H. J.; Gillitt, N. D.; Yunes, S. F.; Bunton, C. A. *Langmuir* **2004**, *20*, 5201–5208; (d) Chiarini, M.; Gillitt, N. D.; Bunton, C. A. *Langmuir* **2002**, *18*, 3836–3842; (e) Yunes, S. J.; Gillitt, N. D.; Bunton, C. A. *Colloids Surf., A* **2006**, *281*, 1–7.
7. Pierlot, C.; Barbillat, J.; Nardello-Rataj, V.; Mathieu, D.; Sergent, M.; Marko, J.; Aubry, J.-M. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2009**, *8*, 1024–1031.
8. Wilkinson, F.; Helman, W. P.; Ross, A. B. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1995**, *24*, 663–677.
9. Aubry, J.-M.; Bouttemy, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5286–5294.
10. Nardello, V.; Caron, L.; Aubry, J.-M.; Bouttemy, S.; Wirth, T.; Saha-Möller Chantu, R.; Adam, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10692–10700.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Annexe 3. **Exemples de systèmes catalytiques pour l'oxydation de substrats organiques par H_2O_2.**

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

- *Exemples de systèmes catalytiques pour l'oxydation par H_2O_2 du DBT et de ses dérivés.*

Substrat(s)	Système catalytique	Conditions expérimentales	Conversion et produit(s) formé(s)	ref
DBT + autres sulfures	Hydroxydes doubles lamellaires à contre-ions oxométallates (V-, Mo-,W-)	Milieu hétérogène ds CH_3CN $[H_2O_2]/[S] = 5$ T = 40 °C Tps réaction : 3h	Conversion : 85 % en sulfone	1
DBT + autres sulfures	Complexe organométallique de molybdate	Milieu homogène ds CH_3CN $[H_2O_2]/[S] = 2,5$ T = 35 °C Tps réaction : 5h	Conversion : 70 % en sulfone + précipitation pour $DBTO_2$	2
BT DBT 4,6-DMDBT	Polyoxométallates (phospho-Mo et phospho-W)	Milieu biphasique (aqueux / hexane) $[H_2O_2]/[S] = 10$ T = 60 °C Tps réaction : 2h30	Conversion : 95 % en sulfone	3
DBT	Polyoxométallates (phospho-MoW et phospho-W)	Milieu biphasique (CH_3CN/octane) $[H_2O_2]/[S] = 15$ T = 60 °C Tps réaction : 2h30	Conversion : 99,8 % en sulfone	4
Mélange de sulfures modèles Gazole	Polymolybdate sur Al_2O_3	Milieu triphasique liq/liq/sol $[H_2O_2]/[S] = 11$ T = 60 °C Tps réaction : 1h	Conversion : 98,7 % en sulfone	5
Mélange de sulfures modèles Gazole	Na_2WO_4/CH_3CO_2H	Milieu biphasique $[H_2O_2]/[S] = 100$ T = 70 °C Tps réaction : 1h	Conversion : 100 % en sulfone	6
DBT + autres sulfures	Complexe de titane	Milieu homogène (MeOH ou liquide ionique) $[H_2O_2]/[S] = 3$ T = ambiante Tps réaction : 2h	Conversion : 99 % en sulfone	7
DBT + autres sulfures	Na_2WO_4 $[(C_8)_3NC_1]HSO_4$ C_6H_5-PO_3H_2	Milieu biphasique sans solvant (PTC) $[H_2O_2]/[S] = 2,5$ T = 50 °C Tps réaction : 24h	Conversion : 98 % en sulfone	8

Note : BT : benzothiphène ; 4,6-DMDBT : 4,6-diméthyldibenzothiophène

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

- *Exemples de systèmes catalytiques à base de tungstène ou phosphotungstène pour l'époxydation d'alcène par H_2O_2 issus de la littérature.*

Substrat(s)	Système catalytique	Conditions expérimentales	Conversion sélectivité	ref
1-octène 1-decène 1-dodecène	Na_2WO_4 $[(C_8)_3NC_1]HSO_4$ $NH_2CH_2PO_3H_2$	Milieu biphasique (toluène) [S]/[cat.] = 50 $[H_2O_2]/[S]$ = 1,5 T = 90 °C tps réaction = 2 ou 4 h	Conv. >87 % > 87 % époxyde pour la majorité des substrats	9
6 oléfines	$WO_3.2H_2O$	Milieu biphasique (toluène) [S]/[cat.] = 60 $[H_2O_2]/[S]$ = 1,3 T = 21 °C tps réaction = 2 à 4 h	Conv : > 75 % 100 % époxyde pour la majorité des substrats	10
15 oléfines	$Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ avec Q = $[(C_6)_4N]$ ou $[(C_{18\text{-}16})_2N(C_1)_2]$	Milieu biphasique (DCE ou benzène) [S]/[cat.] = 250 $[H_2O_2]/[S] < 1$ T = 40 à 70 °C tps réaction = 1 à 2,5 h	Rdt en époxyde > 85 % (par rapport à H_2O_2 introduit)	11
13 terpènes alcool de crotyl	$\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ fixé sur résine Amberlite IRA-900 (hétérogène)	Milieu liq. (CH_3CN)/sol. [S]/[cat.] = 80 $[H_2O_2]/[S]$ = 2 T = 0 ou 38 °C tps réaction = 24 à 72 h	Conv. > 80 % > 90 % époxyde pour la majorité des substrats	12
7 oléfines (cycliques, aliphatiques et terpéniques)	Na_2WO_4 $[(C_8)_3NC_1]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ $NH_2CH_2PO_3H_2$	Milieu biphasique (benzène) [S]/[cat.] = 7 à 25 $[H_2O_2]/[S]$ = 2 T = 60 °C tps réaction = 1 à 4 h	Conv. > 80 % > 85 % époxyde pour la majorité des substrats	12
8 oléfines (7 cycliques, 1 aliphatique)	$\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ fixé sur résine Amberlite IRA-900 (hétérogène)	Milieu liq. (Me_2CO)/sol. [S]/[cat.] = 190 $[H_2O_2]/[S]$ = 1 T = 32 °C tps réaction = 24 h	Conv. > 60 % > 85 % époxyde pour la majorité des substrats	13
7 oléfines	$Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ et $Q_2\{HPO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ avec Q = $[(C_6)_4N]$ ou $[(C_{18\text{-}16})_2N(C_1)_2]$	Milieu biphasique (CH_2Cl_2) [S]/[cat.] = 100 $[H_2O_2]/[S]$ = 2 T = ambiante tps réaction = 1 à 24 h pH = 1,0 à 2,5	Conv. > 97 % > 97 % époxyde pour la majorité des substrats	14

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

7 terpènes	Na_2WO_4 $[(C_8)_3NC_1]HSO_4$ H_3PO_4/NaH_2PO_4 (pH = 2,5) Na_2SO_4	Milieu biphasique (toluène) [S]/[cat.] = 50 $[H_2O_2]/[S]$ = 1,5 T = 70 °C tps réaction = 2 h	Conv. > 70 % > 80 % époxyde pour la majorité des substrats	15
Oléate de méthyle	$[(C_8)_3NC_1]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$	Milieu biphasique (sans solvant) [S]/[cat.] = 35 $[H_2O_2]/[S]$ = 1,1 T = 40 °C tps réaction = 30 min	Conv. : 97 % 75 % époxyde	16
polybutadiène	$(NH_4)_5H_5[H_2(WO_4)_6].H_2O$ $[(C_8)_3NC_1]Cl$ H_3PO_4	Milieu biphasique (CH_3Cl) [S]/[cat.] = 100 $[H_2O_2]/[S]$ = 3 T = 50 °C tps réaction = 4 h pH < 2,2	Conv. : 66 % 100 % époxyde	17
18 oléfines (aliphatiques, cycliques)	Na_2WO_4 $[(C_8)_3NC_1]HSO_4$ $NH_2CH_2PO_3H_2$	Milieu biphasique (toluène) [S]/[cat.] = 50 $[H_2O_2]/[S]$ = 1,5 T = 70 à 90 °C tps réaction = 0,5 à 6 h pH < 3	Conv. > 90 % > 85 % époxyde pour la majorité des substrats	11

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

- *Exemples de systèmes catalytiques à base de tungstène ou phosphotungtène pour le clivage oxydant d'alcène par H_2O_2 issus de la littérature.*

Substrat(s)	Système catalytique	Conditions expérimentales	Produit(s) formé(s)	ref
Acide oléique	[π-$C_5H_5N(CH_2)_{15}CH_3]_3(PW_{12}O_{40})$	[cat.]/[S] = 75 tps réaction = 10h T = 90°C	64 % d'acides carbox. (azélaique et pélargonique)	18
15 oléfines (aliphatiques terminales et internes, cycliques)	$[(C_8)_3NC_1]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$	sans solvant [cat.]/[S] = 100 $[H_2O_2]/[S]$ = 4,4 à 5,5 T = 85 °C tps réaction = 5-7 h	> 75 % d'acides carboxyliques	19
cyclohexène anhydride 1,2,3,6-tetrahydrophalique	$H_3PW_{12}O_{40}$	sans solvant [S]/[cat.] = 1000 $[H_2O_2]/[S]$ = 4,4 T = 100 °C tps réaction = 6 h	Respectivement 95 % et 87% d'acides carboxyliques	20
Cyclohexène cyclooctène acide oléique acide ricinoléique	$Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ avec Q = (Bu_4N) ou [π-$C_5H_5N(CH_2)_{15}CH_3$] ou $[(C_8)_3NC_1]$	sans solvant [S]/[cat.] = 200 $[H_2O_2]/[S]$ = 2 à 8 T = 80-90 °C tps réaction = 3 h	Respectivement 72 %, 60 %, 82 %et 84% d'acides carboxyliques	21
cyclohexène	Na_2WO_4/H_2SO_4 (pH=1)	µém sans solvant org. [S]/[cat.] = 33 $[H_2O_2]/[S]$ = 7 T = 70 °C tps réaction = 18 h	56 % acide adipique	22
Styrène Oléate de méthyle	Synzymes polyoxométallates/ polyéthylèneimine alkylée ($\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$/alk-PEI)	sans solvant [S]/[cat.] = 250 $[H_2O_2]/[S]$ = 10 T = 22 °C tps réaction = 24 h	Respectivement 96 % et 97 % d'aldéhydes	23
Esters de méthyle d'acides gras insaturés	$[(C_8)_3NC_1]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$	sans solvant [S]/[cat.] = 100 $[H_2O_2]/[S]$ = 5 T = 85 °C tps réaction = 4 h	≈ 85 % d'acides carboxyliques	24

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Références :

1. **V-, Mo- and W-containing layered double hydroxides as effective catalysts for mild oxidation of thioethers and thiophenes with H2O2.**
Maciuca, A.-L.; Ciocan, C.-E.; Dumitriu, E.; Fajula, F.; Hulea, V., *Catalysis Today* **2008,** *138* (1-2), 33-37.

2. **Selective and mild oxidation of sulfides to sulfoxides or sulfones using H2O2 and Cp'Mo(CO)3Cl as catalysts.**
Gamelas, C. A.; Lourenço, T.; da Costa, A. P.; Simplício, A. L.; Royo, B.; Romão, C. C., *Tetrahedron Letters* **2008,** *49* (32), 4708-4712.

3. **Oxidative desulfurization of Gas oil by polyoxometalates catalysts.**
Trakarnpruk, W.; Rujiraworawut, K., *Fuel Processing Technology* **2009,** *90* (3), 411-414.

4. **Polyoxometalate as effective catalyst for the deep desulfurization of diesel oil.**
Wang, R.; Zhang, G.; Zhao, H., *Catalysis Today* **2010,** *149* (1-2), 117-121.

5. **Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel with H2O2 catalyzed under mild conditions by polymolybdates supported on Al2O3.**
García-Gutiérrez, J. L.; Fuentes, G. A.; Hernández-Terán, M. E.; Murrieta, F.; Navarrete, J.; Jiménez-Cruz, F., *Applied Catalysis A: General* **2006,** *305* (1), 15-20.

6. **Desulfurization of diesel via the H2O2 oxidation of aromatic sulfides to sulfones using a tungstate catalyst.**
Al-Shahrani, F.; Xiao, T.; Llewellyn, S. A.; Barri, S.; Jiang, Z.; Shi, H.; Martinie, G.; Green, M. L. H., *Applied Catalysis B: Environmental* **2007,** *73* (3-4), 311-316.

7. **An advantageous tetrameric titanium alkoxide/ionic liquid as a recyclable catalyst system for the selective oxidation of sulfides to sulfones.**
Venkat Reddy, C.; Verkade, J. G., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2007,** *272* (1-2), 233-240.

8. **Oxidation of sulfides to sulfoxides and sulfones with 30% hydrogen peroxide under organic solvent- and halogen-free conditions.**
Sato, K.; Hyodo, M.; Aoki, M.; Zheng, X.-Q.; Noyori, R., *Tetrahedron* **2001,** *57* (13), 2469-2476.

9. **A Practical Method for Epoxidation of Terminal Olefins with 30% Hydrogen Peroxide under Halide-Free Conditions.**
Sato, K.; Aoki, M.; Ogawa, M.; Hashimoto, T.; Noyori, R., *The Journal of Organic Chemistry* **1996,** *61* (23), 8310-8311.

10. **Environmentally friendly epoxidation of olefins under phase-transfer catalysis conditions with hydrogen peroxide.**
Mahha, Y.; Salles, L.; Piquemal, J.-Y.; Briot, E.; Atlamsani, A.; Brégeault, J.-M., *Journal of Catalysis* **2007,** *249* (2), 338-348.

11. **A Halide-Free Method for Olefin Epoxidation with 30% Hydrogen Peroxide.**

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Sato, K.; Aoki, M.; Ogawa, M.; Hashimoto, T.; Panyella, D.; Noyori, R., *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1997,** *70* (4), 905-915.

12. **A Heterogeneous Tungsten Catalyst for Epoxidation of Terpenes and Tungsten-Catalyzed Synthesis of Acid-Sensitive Terpene Epoxides.**
Villa de P, A. L.; Sels, B. F.; De Vos, D. E.; Jacobs, P. A., *The Journal of Organic Chemistry* **1999,** *64* (19), 7267-7270.

13. **Application of heterogenized oxidation catalysts to reactions of terpenic and other olefins with H_2O_2.**
Sels, B.; Villa, A.; Hoegaerts, D.; De Vos, D.; Jacobs, P., *Topics in Catalysis* **2000,** *13* (3), 223-229.

14. **Comparison of oxoperoxophosphatotungstate phase transfer catalysis with methyltrioxorhenium two-phase catalysis for epoxidation by hydrogen peroxide.**
Salles, L.; Brégeault, J.-M.; Thouvenot, R., *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry* **2000,** *3* (3), 183-187.

15. **A catalytic, environmentally benign method for the epoxidation of unsaturated terpenes with hydrogen peroxide.**
Grigoropoulou, G.; Clark, J. H., *Tetrahedron Letters* **2006,** *47* (26), 4461-4463.

16. **Selective epoxidation of unsaturated fatty esters over peroxophosphotungstic catalysts (POW) under solvent free conditions: Study of the POW catalyst's mechanism.**
Poli, E.; Bion, N.; Barrault, J.; Casciato, S.; Dubois, V.; Pouilloux, Y.; Clacens, J.-M., *Catalysis Today* **2010,** *157* (1-4), 371-377.

17. **Epoxidation of hydroxyl-terminated polybutadiene with hydrogen peroxide under phase-transfer catalysis.**
Wang, Q.; Zhang, X.; Wang, L.; Mi, Z., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2009,** *309* (1-2), 89-94.

18. **Oleic Acid Oxidation Using Hydrogen Peroxide in Conjunction with Transition Metal Catalysis.**
Turnwald, S. E.; Lorier, M. A.; Wright, L. J.; Mucalo, M. R., *Journal of Materials Science Letters* **1998,** *17* (15), 1305-1307.

19. **Efficient Oxidative Cleavage of Olefins to Carboxylic Acids with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Methyltrioctylammonium Tetrakis(oxodiperoxotungsto)phosphate(3−) under Two-Phase Conditions. Synthetic Aspects and Investigation of the Reaction Course.**
Antonelli, E.; D'Aloisio, R.; Gambaro, M.; Fiorani, T.; Venturello, C., *The Journal of Organic Chemistry* **1998,** *63* (21), 7190-7206.

20. **Oxidative Cleavage with Hydrogen Peroxide: Preparation of Polycarboxylic Acids from Cyclic Olefins.**
Fujitani, K.; Mizutani, T.; Oida, T.; Kawase, T., *Journal of Oleo Science* **2009,** *58* (1), 37-42.

21. **Catalytic oxidation of olefins and alcohols with hydrogen peroxide in a two-phase system giving mono- and dicarboxylic acids.**
Pai, Z.; Tolstikov, A.; Berdnikova, P.; Kustova, G.; Khlebnikova, T.; Selivanova, N.; Shangina, A.; Kostrovskii, V., *Russian Chemical Bulletin* **2005,** *54* (8), 1847-1854.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

22. **Recyclable process for sustainable adipic acid production in microemulsions.**
Blach, P.; Boestrom, Z.; Franceschi-Messant, S.; Lattes, A.; Perez, E.; Rico-Lattes, I., *Tetrahedron* **2010,** *66* (Copyright (C) 2010 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), 7124-7128.

23. **Alkylated Polyethyleneimine/Polyoxometalate Synzymes as Catalysts for the Oxidation of Hydrophobic Substrates in Water with Hydrogen Peroxide.**
Haimov, A.; Cohen, H.; Neumann, R., *Journal of the American Chemical Society* **2004,** *126* (38), 11762-11763.

24. **Catalytic oxidation of fatty acids. II. Epoxidation and oxidative cleavage of unsaturated fatty acid esters containing additional functional groups.**
Khlebnikova, T.; Pai, Z.; Fedoseeva, L.; Mattsat, Y., *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **2009,** *98* (1), 9-17.

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr

Résumé

Le concept de microémulsion oxydante associé à celui de tensioactifs catalytiques équilibrés, appelés « *catasurfs* », a été développé pour répondre au problème de miscibilité rencontré lors de l'oxydation catalysée de substrats organiques par H_2O_2. Les *catasurfs* sont des tensioactifs cationiques, typiquement des ammonium quaternaires amphiphiles, à contre-ion catalytique, tels que MoO_4^{2-} et WO_4^{2-}. Ils ont été conçus pour l'élaboration, à température ambiante, de systèmes de microémulsion triphasiques équilibrés pour lesquels la localisation des produits en phase organique et du catalyseur en phase microémulsion facilitent le traitement du milieu réactionnel. De plus, ce type de milieu peut être appliqué à la conception de procédés en continu avec la phase microémulsion jouant le rôle de microréacteur et les phases aqueuses et organiques ceux de réservoirs en H_2O_2 et en substrat respectivement. Ces systèmes présentent des avantages majeurs par rapport à la catalyse par transfert de phase : une cosolubilisation maximale des espèces antagonistes avec une interface eau/solvant importante ($\approx 10^5$ $m^2.L^{-1}$), et des tensions interfaciales ultra-basses entraînant une séparation rapide des trois phases. D'un point de vue pratique, la conception des systèmes triphasiques optimaux, appelés Winsor III, nécessite l'ajustement des paramètres structuraux du tensioactif (nombre et longueur des chaînes hydrophobes, nature du contre-ion) et des paramètres de formulation (nature du solvant, concentration en H_2O_2). Ainsi, l'étude des propriétés physicochimiques des *catasurfs*, comparés à d'autres ammonium quaternaires possédant divers contre-ion non catalytiques (NO_3^-, Cl^-, HSO_4^-, etc.), en systèmes binaires (eau/*catasurf*) et ternaires (eau/solvant/*catasurf*) a permis de comprendre le comportement des *catasurfs* et d'identifier les leviers permettant l'élaboration des systèmes de microémulsion triphasiques équilibrés. La connaissance des différents systèmes nous a ensuite conduits à développer des milieux réactionnels pour l'oxydation de sulfures, l'époxydation et le clivage oxydant d'alcènes. Il a ainsi été démontré que les systèmes de microémulsion oxydante triphasiques à base de *catasurfs* sont des milieux réactionnels particulièrement performants pour l'oxydation des alcènes et des sulfures par H_2O_2.

Mots clés : Oxydation, eau oxygénée, tensioactif catalytique, microémulsion, molybdate, tungstate, série de Hofmeister, sulfures, alcènes.

Titre :

AMMONIUM QUATERNAIRES AMPHIPHILES A CONTRE-ION CATALYTIQUE :

PHYSICOCHIMIE ET APPLICATION A L'OXYDATION EN MICROEMULSION

© 2011 Tous droits réservés.

http://doc.univ-lille1.fr