HAL
open science

Effet de contre-ion sur les propriétés d'amphiphiles cationiques

Sabine Manet

To cite this version:

Sabine Manet. Effet de contre-ion sur les propriétés d'amphiphiles cationiques. Autre. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2007. Français. NNT : . tel-00250098

HAL Id: tel-00250098

https://theses.hal.science/tel-00250098

Submitted on 10 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° ORDRE : 3472

THESE DE DOCTORAT

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DE BORDEAUX 1

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Sabine MANET**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : CHIMIE-PHYSIQUE

****

EFFET DE CONTRE-ION SUR LES PROPRIETES D'AMPHIPHILES CATIONIQUES

****

Soutenue le 20 Novembre 2007.

Après avis de :

M.	Pierre Terech	Directeur de Recherche, CEA	Rapporteur
M.	Christophe Mingotaud	Directeur de Recherche, CNRS	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M.	Christophe Mingotaud	Directeur de Recherche, CNRS	Rapporteur
M.	Frédéric Nallet	Professeur, Université Bordeaux I	Examinateur
M.	Jean-Michel Léger	Professeur, Université Bordeaux II	Examinateur
M.	Michel Laguerre	Directeur de Recherche, CNRS	Examinateur
Mme	Reiko Oda	Chargée de Recherche, CNRS	Directrice de thèse

-2007-

N° ORDRE : 3472

THESE DE DOCTORAT

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DE BORDEAUX 1

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Sabine MANET**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : CHIMIE-PHYSIQUE

****

EFFET DE CONTRE-ION SUR LES PROPRIETES D'AMPHIPHILES CATIONIQUES

****

Soutenue le 20 Novembre 2007.

Après avis de

M.	Pierre Terech	Directeur de Recherche, CEA	Rapporteur
M.	Christophe Mingotaud	Directeur de Recherche, CNRS	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de

M.	Christophe Mingotaud	Directeur de Recherche, CNRS	Rapporteur
M.	Frédéric Nallet	Professeur, Université Bordeaux I	Examinateur
M.	Jean-Michel Léger	Professeur, Université Bordeaux II	Examinateur
M.	Michel Laguerre	Directeur de Recherche, CNRS	Examinateur
Mme	Reiko Oda	Chargée de Recherche, CNRS	Directrice de thèse

A mes parents

REMERCIEMENTS

Je remercie mes rapporteurs, Pierre Terech et Christophe Mingotaud, qui ont sans doute consacré beaucoup de temps à la lecture et à l'évaluation de ce manuscrit, ainsi que l'ensemble des membres du jury, Frédéric Nallet, Jean-Michel Léger et Michel Laguerre. Leurs remarques et leurs commentaires sur ce travail sont autant de pistes à exploiter par la suite, et je souhaite qu'elles soient fructueuses!

Ce travail a été réalisé dans l'équipe de Reiko Oda, que je souhaite remercier pour avoir été une directrice de thèse enthousiaste et compréhensive. En me laissant ma liberté, elle m'a accordé une confiance que je n'avais pas en moi-même ; en m'accompagnant aux moments difficiles, elle a su me montrer qu'elle avait eu raison. Sa personnalité étonnante faite de volonté, de vivacité et de curiosité aura marqué mon apprentissage scientifique autant qu'humain, et je n'ai pas encore fini d'en tirer les enseignements. Je voudrais associer Ivan Huc à ces remerciements, pour ses idées (claires) et ses conseils (avisés) aux moments-clés du projet.

Dans mon équipe, on fait pousser des gemini, et le premier apprenti-jardinier que j'ai connu s'occupait de la variété tartrate... Mais Thomas Labrot a d'abord été celui qui m'a vue souffrir et pester pendant des heures sur mes premiers sandwiches de cryofracture en jurant que jamais je n'y retournerais. Il a supporté imperturbablement mes jérémiades, a répondu patiemment à toutes mes questions existentielles, jusqu'à venir habiter avec moi pour mieux s'y consacrer (j'y reviendrai au volet « coloc »). Pour ta rigueur scientifique et ta pédagogie, merci, je te dois beaucoup. Dans la famille des geminettes, ma grande soeur s'appelle Aurélie Brizard et elle s'occupait des gemini tartrates et peptides à mon arrivée. Organisée, régulière, rigoureuse, et d'une propreté à peine imaginable, elle est pour moi un modèle de chercheuse dont j'admire les qualités, mais c'est surtout sa personnalité tolérante, gaie et généreuse que je garderai en mémoire, et la preuve que partout, l'harmonie peut naître des différences! Merci pour tout ce que tu m'as apporté sans même le savoir parfois, et à bientôt sur les routes plus ou moins tortueuses de nos vies! Ma petite soeur Carole « Vilaine » Aimé est arrivée juste après moi : autant dire qu'on a grandi ensemble, à tous points de vue. On aura tout partagé pendant nos thèses, nos sujets de recherche, nos pauses café-cigarettes, nos manips qui ratent ou qui réussissent ... qu'elles soient scientifiques ou non! Nos discussions interminables pour

disséquer, comprendre et refaire le monde (entre autres) m'ont fait découvrir une personne exceptionnelle de droiture, dont je suis fière de partager les valeurs, les luttes, les doutes et les erreurs. Merci pour ton soutien permanent, pour ta lucidité, j'espère que je saurai encore travailler sans toi!

Je souhaite remercier vivement Roni Kiagus-Ahmad, en particulier pour les heures qu'il a passées seul avec le conductimètre à son arrivée, pour m'aider dans ce projet. La persévérance, la patience et la gentillesse de Roni forcent le respect et l'amitié, et je lui souhaite de recevoir par la suite les fruits mérités de son travail incroyable. Wissam Yassine a été le « petit dernier » de la famille, il est donc normal qu'il soit l'une des personnes les plus exaspérantes que je connaisse. J'ai pourtant eu énormément de plaisir à travailler avec lui, il faut dire que ce grand enfant a un humour à toute épreuve, un esprit extra-large et une vraie curiosité. Merci pour tout, et pour mon appart', c'est quand tu veux! Merci également à Keon-Young Park, une jeune stagiaire coréenne très sympathique, qui a travaillé avec moi sur les nucléoamphiphiles et a accompli un travail remarquable. Je remercie enfin les stagiaires du groupe Oda, Claire Tang et Benoît Baptiste tout particulièrement, ainsi que les deux derniers jardiniers arrivés, Rumi Tamoto et Yevgen Karpichev, en leur souhaitant d'avoir la main verte.

Je remercie l'ensemble des gens que j'ai côtoyés l'IECB pour la bonne ambiance qu'ils savent entretenir au jour le jour et pour leur aide et leurs conseils. Parmi eux, je pense notamment à Brice Kauffmann qui a eu beaucoup de travail avec mes structures cristallines (et qui en redemande!) et à Jean-Michel pour sa simplicité et sa grande chaleur humaine, à Emmanuel Geneste, le magicien/mécanicien/électronicien de la cryofracture, à Thierry Baudouin « les bons tuyaux » pour avoir toujours un truc qui fera l'affaire, à Joséphine Lai Kee Him pour son accueil et son aide au MET, et à Axelle Grélard pour la RMN et les outils bien rangés. Merci à Thomas Delclos pour sa bonne humeur et ses p'tits conseils pratiques en tous genres (Rôôô on a encore choqué Claire....), à Cécile, qui m'a montré ses bicelles, à Peter qui a appris le français pour qu'on puisse discuter correctement, à Carlos pour m'avoir fait découvrir mes limites en certaines circonstances. En vrac, merci à Michael et Yourgos (on est intimes maintenant!), à Julien (je t'attends pour un rock!) et Nada (tu vois, on l'a fait finalement), à Erick, Lucie, Marco (trop souvent en Suède!), Frantz et Vanessa les RMNistes, à

Stéphane Chaignepain et Benoît les massistes, à Nico et Fred, Marisa, Céline et Aurélie du 2ème et Maria et Stéphane Lefèvre notamment. Merci Sandra, Stéphanie et Annie en particulier, qui se débrouille toujours pour que je sois remboursée malgré ma tête de linotte!

Mon entourage personnel a été un moteur principal pour cette thèse, j'ai pu y trouver l'énergie et tout le soutien bienveillant dont j'avais besoin. Mes colocataires, déjà nombreux au début, sont devenus cohortes au fil des années, aussi je ne peux malheureusement pas tous les citer... Je tiens à remercier en particulier les « fondateurs », Olivier GuiGui ou le bricoleur étalon, vert jeune homme au look de pêcheur mais à la fine plume aguerrie, Bruno (Tac!....Tac!) et Jérémie (mon Viêtnam), en leur faisant remarquer que notre petite affaire tourne encore, malgré des débuts ... bohêmes dirons-nous. Merci à Thomas Labrot d'avoir partagé avec moi cette aventure et tant de choses aussi, avant de partir conquérir la Belle Province. Merci à Niko, élevé (pas au Banania) à la coloc, petit mec au jean troué devenu chef d'entreprise depuis trois ans qu'on vit ensemble! Continue à cultiver ton potentiel, tu es sur la bonne voie (et bientôt tu voteras à gauche tu verras....) Il y a aussi Docteur Moulox, qui m'a ouvert la voie de la loose, Hassan, Martin, et les p'tits derniers qui sont venus à ma soutenance, Laure, Christophe, Olivier, Margot et Benjamin... Laurine, Thomas, Mélanie et Raynald l'ancien... Merci! Je pense enfin à Guillaume et au Jouby's band, à la Dibiteri, aux soirées dans la cave et aux contre-soirées dans la cuisine. Merci à tous pour ces années folles en dérapage contrôlé, pour ce petit supplément de vie que j'ai pu m'offrir grâce à vous, pour votre écoute et cet esprit communautaire qui m'est si cher, et qui n'est pas mort!

Mes plus vieux amis ont été présents pour moi, malgré la distance et le temps qui passe. Merci à Khadija et Manu, Bouba et Marie-Luce, Laetitia, Cédric, Sophie, Carine et Manou, mes essentiels, d'être toujours là, et pour longtemps encore! Ma famille n'est pas en reste, merci à mon cousin Denis, à mon oncle Géraud, à ma tante Annie et à mes grands-parents notamment pour m'avoir entourée depuis l'époque où je portais mes souliers à l'envers.

Pour finir, je voudrais remercier mes parents, Serge et Françoise, pour leur soutien indéfectible depuis toujours. Etre leur fille est ma plus grande chance, ils sont mes atouts maîtres, mes bottes secrètes. Je leur dédie ce travail, en témoignage de mon amour et de ma reconnaissance.

EFFET DE CONTRE-ION SUR LES PROPRIETES D'AMPHIPHILES CATIONIQUES

Liste des Abrévations

Introduction Générale

CHAPITRE 1 : LES AMPHIPHILES

Introduction.....p.5

1 Généralités sur les amphiphiles.....p.6

1.1 Une grande variété de comportements

1.2 Solubilité des tensioactifs ioniques

1.3 Adsorption à l'interface air-eau et isothermes de Langmuir

2 La micellisation.....p.14

2.1 Les forces à l'origine de la micellisation

2.1.1 *L'effet hydrophobe*

2.1.2 *L'interaction répulsive entre les têtes polaires*

2.1.3 *Adsorption à l'interface et micellisation*

2.2 Description de la micellisation pour un amphiphile ionique

2.2.1 *Généralités et formalisme utilisé*

2.2.2 *Les modèles décrivant la micellisation*

2.2.3 *Thermodynamique de la micellisation*

2.2.4 *Effet de la température sur la micellisation*

2.3 Méthodes d'étude de la micellisation

2.3.1 *Les paramètres décrivant les solutions électrolytiques*

2.3.2 *La méthode conductimétrique d'étude de la micellisation*

2.3.3 *La méthode tensiométrique*

2.3.4 *La méthode colorimétrique*

3 Effet de la structure moléculaire du tensioactif et des additifs sur les propriétés des agrégats..... p.39

3.1 Effet de la structure moléculaire du tensioactif et des additifs sur la micellisation et la solubilité

3.1.1 *Influence de la partie hydrophobe*

3.1.2 *Influence de la tête polaire*

3.1.3 *Influence du contre-ion*

3.1.4 *Influence des additifs*

3.2 Structure moléculaire et morphologie micellaire

3.3 Diagramme de phase des tensioactifs en solution

4 Les tensioactifs cationiques dimériques ou « gemini »..... p.56

4.1 Généralités sur les gemini

4.2 Les gemini à deux têtes ammonium quaternaire reliées par un espaceur éthylénique à contre-ion bromure

4.2.1 *La micellisation*

4.2.2 *Températures de Krafft*

5 Effets ioniques sur l'agrégation d'amphiphiles cationiques..... p.68

5.1 Effets ioniques sur les agrégats d'amphiphiles cationiques : généralités

5.2 La méthode du « piège chimique »

5.3 Effet de l'ajout de sels sur l'agrégation d'amphiphiles ioniques

5.3.1 *Les effets ioniques spécifiques des anions sur des surfaces cationiques étudiés par flottation ionique*

5.3.2 *Effet de la nature du sel ajouté sur l'agrégation des tensioactifs cationiques*

5.4 Effet de contre-ion sur l'agrégation d'amphiphiles ioniques

6 Conclusion..... p.99

Bibliographie.....p.100

CHAPITRE 2 : PRÉSENTATION ET SYNTHÈSE DES SYSTÈMES

Introduction.....p.107

1 Synthèse des gemini bromures.....p.110

2 Généralités sur les échanges d'ions en solution aqueuse.....p.111

2.1 Cas des synthèses de gemini à contre-ion « faible »

2.2 Cas des synthèses de gemini à contre-ion « fort »

3 Utilisation du méthanol comme solvant pour les échanges d'ions.....p.113

4 Partie expérimentale.....p.115

4.1 Procédures d'échange d'ions dans le méthanol

4.1.1 *Méthodes A et B: à partir du gemini bromure et d'un sel d'argent*

4.1.2 *Méthode C : à partir du gemini acétate*

4.2 Evaluation de la pureté des produits obtenus

4.2.1 *Utilisation de la RMN du proton*

4.2.2 *Détection des ions bromures*

4.2.3 *Détection de contre-ions surnuméraires ou invisibles à la RMN*

4.2.4 *Le gemini diphénate et le méthanol*

4.3 Procédures particulières et de purification

4.3.1 *Procédures particulières d'échange d'ions*

4.3.2 *Purifications*

4.4 Spectres de RMN

Bibliographie.....p.134

CHAPITRE 3 : ÉTUDE DE L'EFFET DE CONTRE-ION SUR LA MICELLISATION DE TENSIOACTIFS DIMÉRIQUES CATIONIQUES

Introduction.....p.137

1 Méthodes d'analyse des données conductimétriques et résultats bruts.....p.138

1.1 Les méthodes d'analyse des données conductimétriques

1.1.1 *Détermination de la CMC*

1.1.2 *Détermination du degré d'ionisation*

1.1.3 *Energie libre de micellisation* ΔG_M

1.2 Généralisation de la méthode de Jalsenjak et Tezak aux tensioactifs AX_Ω

2 Micellisation suivie par conductimétrie.....p.148

2.1 Les gemini à petits contre-ions

2.1.1 *Résultats*

2.1.2 *Discussion*

2.2 Les gemini à contre-ions carboxylates aliphatiques

2.2.1 *Résultats*

2.2.2 *Discussion*

2.3 Les gemini à contre-ions carboxylates aromatiques

2.4 Les gemini à contre-ions orphelins

2.5 Conclusion

3 Étude des micelles par colorimétrie avec l'Orange de Méthyle.....p.177

3.1 L'Orange de Méthyle : une molécule-espion pour la micropolarité

3.2 Etude de l'absorbance de l'Orange de Méthyle en fonction de sa concentration, en présence de 14C1

3.3 Etude de la micropolarité micellaire en fonction du contre-ion

4 Conclusions et perspectives.....p.189

5 Partie expérimentale.....p.190

5.1 Conductimétrie

5.1.1 *Manipulation*

5.1.2 *Traitement des résultats*

5.2 Colorimétrie avec l'orange de méthyle

Bibliographie.....p.196

CHAPITRE 4 : ÉTUDE DE L'EFFET DE CONTRE-ION SUR LA SOLUBILITÉ DES GEMINI n-2-n ET SUR LA MORPHOLOGIE DES AGREGATS FORMÉS EN SOLUTION AQUEUSE

Introduction.....p.199

1 Solubilité et température de krafft des geminis n-2-n.....p.200

1.1 Les gemini à petits contre-ions

1.2 Les gemini à contre-ions carboxylates aliphatiques

1.3 Les gemini à contre-ions carboxylates aromatiques

1.4 Les gemini à contre-ions orphelins

2 Comportement des solutions de gemini n-2-n X et morphologie des agrégats.....p.217

2.1 Les gemini n-2-n à petits contre-ions

2.1.1 *Aspect des échantillons juste après le chauffage à 100°C*

2.1.2 *Aspect des échantillons 30 minutes après le chauffage*

2.1.3 *Aspect des échantillons quatre jours après le chauffage*

2.2 Les gemini à contre-ions aliphatiques

2.2.1 *Aspect des échantillons juste après le chauffage à 100°C*

2.2.2 *Aspect des échantillons 30 minutes après le chauffage*

2.2.3 *Aspect des échantillons quatre jours après le chauffage*

2.3 Les gemini à contre-ions aromatiques

2.3.1 *Aspect des échantillons juste après le chauffage à 100°C*

2.3.2 *Aspect des échantillons 30 minutes après le chauffage*

2.3.3 *Aspect des échantillons quatre jours après le chauffage*

2.4 Les gemini à contre-ions orphelins

3 Conclusions et perspectives.....p.234

4 Partie expérimentale.....p.236

4.1 Mesure des Températures de Krafft

4.2 Microscopie optique

4.3 Microscopie Electronique

4.4 Métallisation des échantillons par évaporation de Platine et Cryofracture

4.4.1 *Métallisation par évaporation de Platine*

4.4.2 *Cryofracture*

Bibliographie.....p.241

CHAPITRE 5 : CONFINEMENT DE CONTRE-IONS NUCLÉOTIDES SUR DES MEMBRANES CATIONIQUES

Introduction.....p.245

1 Gemini nucléotides.....p.246

1.1 Solubilité des gemini nucléotides

1.2 Comportement des solutions de gemini nucléotides et effet des nucléosides

1.3 Morphologie des agrégats de 22UMP dans le gel : étude microscopique

1.4 Suivi de la gélification de 22UMP par Spectroscopie Infra-Rouge

1.5 Micellisation des gemini 14-2-14 à contre-ions nucléotides

1.6 Effet des nucléosides sur la micellisation des gemini nucléotides

1.7 RMN

1.7.1 *RMN du proton et déplacement chimique δ*

1.7.2 *Comparaison de 20UMP et UMP dans H_2O/D_2O (8 :2) à 25°C*

1.7.3 *Comparaison de 20UMP+C et UMP+C dans H_2O/D_2O (8 :2) à 25°C*

1.7.4 *Comparaison de 20UMP+A et UMP+A dans H_2O/D_2O (8 :2) à 25°C*

1.7.5 *Comparaison de 20UMP+A et UMP+A dans H_2O/D_2O (8 :2) à 25°C*

1.7.6 *Comparaison de 20UMP+U et UMP+U dans H_2O/D_2O (8 :2) à 25°C*

1.7.7 *Synthèse des résultats*

2 Les tensioactifs dialkyldiméthylammonium à contre-ions Uridine et Guanosine MonoPhosphate.....p.270

2.1 Solubilité, comportement en solution et morphologie des agrégats

2.2 Effet de l'ajout de nucléosides sur le comportement de solutions de $(C_n)_2GMP$

2.3 Evolution des morphologies des agrégats de $(C_{12})_2GMP$ (20 mM) en fonction du temps et du nucléoside ajouté : étude microscopique

2.3.1 *Evolution des morphologies des agrégats de $(C_{12})_2GMP$ 20 mM seul en fonction du temps*

2.3.2 *Evolution des morphologies des agrégats de $(C_{12})_2GMP$ 20 mM en présence de nucléosides en fonction du temps*

2.4 Comportement de $(C_{12})_2GMP$ à l'interface air-eau en fonction du nucléoside de la sous-phase

2.5 Micellisation de $(C_{12})_2GMP$ et influence des nucléosides

3 Conclusions et perspectives.....p.290

4 Partie expérimentale.....p.291

4.1 Synthèses

4.2 RMN de 20UMP

4.3 Réalisation des isothermes de Langmuir

4.4 Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier

4.5 Conductimétrie

4.6 Colorimétrie avec l'Orange de Méthyle

Bibliographie.....p.296

ANNEXE 1 : FORCES ATTRACTIVES ET ELECTROSTATIQUES – EFFETS DE HOFMEISTER

Introduction.....p.299

1 Intéractions entre atomes et molécules en solution.....p.301

1.1 Les forces de répulsion stérique

1.2 Forces coulombiennes et solvatation de sels

1.2.1 *Forces coulombiennes*

1.2.2 *Solvatation de sels*

1.3 Interaction ion-dipôle

1.4 Interactions de Van der Waals

2 Interactions entre des surfaces.....p.310

2.1 Forces de Van der Waals entre des surfaces

2.2 Forces électrostatiques entre des surfaces en solution

2.2.1 *Surfaces chargées dans l'eau sans électrolyte ajouté*

2.2.2 *Surfaces chargées dans des solutions électrolytiques*

2.3 Forces électrostatiques et forces de Van der Waals : la théorie DLVO

3 L' effet de Hofmeister : une limite du modèle DLVO.....p.324

3.1 Histoire de l'effet de Hofmeister

3.2 L'hypothèse de Ninham et de Yaminsky

3.3 Effets de Hofmeister sur les protéines

3.3.1 *Effet sur la rhodopsine*

3.3.2 *Effet sur des protéines du cristallin*

Bibliographie.....p.334

Introduction.....p.339

1 La famille des petits ions.....p.345

2 La famille des carboxylates aliphatiques.....p.349

3 La famille des carboxylates aromatiques.....p.352

4 La famille des ions orphelins.....p.356

BIBLIOGRAPHIE.....p.359

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.....p.361

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Cette liste est non exhaustive mais rassemble les abréviations qui ne sont pas toujours explicitées dans le texte ou qui peuvent générer des confusions.

$(C_n)_2TA$	Di(n-alkyl)diméthylammonium
α	Degré d'ionisation ou polarisabilité selon le texte
β	Degré de liaison
CMC	Concentration Micellaire Critique en $mol.L^{-1}$ de tensioactif
cmc	Concentration Micellaire Critique en $mol.L^{-1}$ de tensioactif
C_nTA	n-alkyltriméthylammonium
CTA	Cétyltriméthylammonium
DTA	Dodecyltriméthylammonium
i	Nombre de têtes polaires du tensioactif
IR	Infra-Rouge
j	Nombre de chaînes hydrophobes du tensioactif
κ	Conductivité
λ_X	Conductivité ionique molaire de l'ion X
MET	Microscopie Electronique à Transmission
N	Nombre d'agrégation ou nombre lyotropique selon le texte
n-2-n X ou nX	Gemini doté d'un espaceur éthylénique à têtes polaires ammonium quaternaire substituées par une chaîne hydrophobe à n carbones, associé à un contre-ion X.
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
s	Nombre de carbones de l'espaceur d'un gemini n-s-n
SDS	Dodecylsulfate de sodium
T_K	Température de Krafft
UV	Ultra-Violet
Ω	Rapport $\left\lvert \frac{iz_s}{z_c} \right\rvert$
z_c	Valence du contre-ion
z_s	Valence du tensioactif
δ	Déplacement chimique

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les **tensioactifs ou molécules amphiphiles** ont des propriétés particulières issues de l'**ambivalence de leur structure chimique, constituée d'une tête polaire hydrophile et d'une queue hydrophobe** qui leur confère une double affinité pour l'eau et les phases apolaires. Cette spécificité structurale se traduit par des comportements d'agrégation en solution aqueuse d'une grande diversité en fonction des variations de la structure chimique. Les auto-assemblages formés dans l'eau par l'agrégation de ces molécules apparaissent à une concentration qui dépend de la nature du tensioactif, et leur morphologie est également très sensible aux variations structurales de l'unité de base.

Les tensioactifs sont parmi les molécules les plus souples d'utilisation de l'industrie chimique, apparaissant dans des produits aussi divers que les huiles de moteur, les pharmaceutiques ou les détergents. Les dernières décennies ont vu l'expansion des applications des tensioactifs à des secteurs de technologie de pointe tels que la microélectronique ou les biotechnologies. D'autre part, les composants-clé de la membrane biologique, les phospholipides, sont des molécules amphiphiles qui ont la capacité de s'auto-organiser en un double feuillet, leurs têtes hydrophiles pointant vers l'extérieur et leurs chaînes hydrophobes pointant vers l'intérieur. La fonction biologique fondamentale de la membrane est stratégique, car la meilleure barrière entre des compartiments aqueux est une couche hydrophobe. Les composés hydrosolubles présents dans les cellules et dans leur environnement ne sont pas solubles dans le milieu apolaire de la membrane et passent lentement ou pas du tout par une couche même très mince de lipides. Ce mécanisme a un certain nombre d'avantages que la vie a exploités. D'abord, la bicouche lipidique est une structure naturelle qui se forme spontanément. En second lieu, la structure est flexible et permet l'insertion et l'opération de la machinerie des protéines. Enfin, la structure a une constante diélectrique faible qui confère à la membrane des propriétés électriques qui sont employées dans la transduction de signalisation, de transport et d'énergie. Les molécules amphiphiles sont donc au coeur des systèmes vivants et leurs applications sont innombrables, la connaissance de leur propriétés est par conséquent d'une importance capitale.

La première partie de ce travail est consacrée à la présentation des **comportements adoptés par les molécules amphiphiles lors de leur dissolution dans l'eau.** L'impact des modifications de la structure chimique du tensioactif sur ses propriétés d'auto-assemblage sera notamment au coeur de cette étude bibliographique. Les tensioactifs ioniques qui ont fait l'objet de notre travail forment une famille de molécules amphiphiles dont la tête polaire est constituée d'un ion associé à son contre-ion par interaction électrostatique. Nous verrons que les **effets ioniques sur les agrégats de tensioactifs**

ioniques sont importants, qu'ils soient obtenus par l'ajout de sels ou par le changement du contre-ion.

L'effet du contre-ion sur les propriétés de tensioactifs cationiques dimériques (appelés « gemini ») est au coeur de ce travail. Une trentaine de systèmes différant par leur contre-ion ont été synthétisés dans le but d'élucider les influences issues des propriétés du contre-ion sur leurs comportements d'agrégation et leur solubilité. Le Chapitre II est composé d'une présentation de ces systèmes ainsi que de la description des méthodes de synthèse utilisées pour obtenir cette variété de molécules. Pour plus de clarté, les contre-ions seront classés en quatre familles en fonction de leur nature, de leur structure chimique et de l'effet ionique qui est examiné.

Les études de la **micellisation de ces systèmes** sont présentées au Chapitre III en fonction de la nature des contre-ions et des effets ioniques qu'ils peuvent exercer, tandis que le Chapitre IV a trait à la **solubilité de ces molécules, à leur comportement en solution et à la morphologie des agrégats formés en fonction du contre-ion.**

Dans le dernier chapitre, **les contre-ions complexés aux tensioactifs cationiques sont des mononucléotides anioniques,** de sorte que les agrégats formés en solution sont recouverts de ces molécules capables d'induire la reconnaissance moléculaire au sein de la double hélice d'ADN. Dans ces systèmes auto-assemblés, la structuration réciproque issue de l'agrégation des molécules amphiphiles associée au confinement des nucléotides à la surface des membranes est de nature à favoriser l'**émergence d'une reconnaissance moléculaire** totalement absente lorsque les mononucléotides sont dissous isolément. De plus, les mononucléotides sont des anions chiraux qui peuvent donc potentiellement induire la **formation d'agrégats présentant une chiralité supramoléculaire,** à l'image des gemini tartrates qui forment des hélices et des torsades en milieu aqueux. Dans ce dernier chapitre, nous examinerons les propriétés de reconnaissance moléculaire de deux systèmes de nucléolipides ainsi que leurs propriétés d'agrégation.

CHAPITRE I . LES AMPHIPHILES

INTRODUCTION

Les amphiphiles sont des molécules qui possèdent une partie hydrophile et une partie hydrophobe, cette dualité conduisant à des comportements particuliers à leur famille. Dans ce chapitre bibliographique, nous allons décrire comment, en fonction de paramètres tels que la température ou la concentration, un tensioactif donné pourra adapter son comportement à son milieu. Dans ce but, nous commencerons par décrire quelques aspects fondamentaux nécessaires à une bonne compréhension des phénomènes détaillés par la suite, notamment l'effet tensioactif et la solubilité des amphiphiles. La formation dans l'eau d'agrégats nommés « micelles », ou micellisation, est un processus essentiel aussi une large part y sera consacrée, en nous focalisant sur le cas des tensioactifs ioniques qui nous intéressent en premier lieu. Nous verrons ensuite comment la structure moléculaire du tensioactif déterminera sa « réponse » aux contraintes de l'environnement. Les effets des modifications de la structure chimique du tensioactif sur la micellisation, la solubilité, la taille et la morphologie des agrégats seront notamment évoqués. La description d'une classe particulière d'amphiphiles, les « gemini », qui comprennent les tensioactifs cationiques utilisés dans cette étude, permettra ensuite d'étayer par quelques exemples concrets les éléments introduits préalablement. La dernière partie sera consacrée à la présentation de quelques études relatives aux effets ioniques sur les propriétés de tensioactifs cationiques, dont les résultats présentés dans les chapitres suivants constitueront un complément.

1 GÉNÉRALITÉS SUR LES AMPHIPHILES

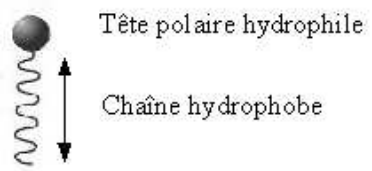


Figure I-1: Exemple de représentation schématique d'une molécule amphiphile.

Les propriétés des amphiphiles en font des produits très utilisés comme détergents, agents mouillants, moussants ou dispersants pour de nombreuses applications. Le rôle biologique des amphiphiles est aussi très important car la membrane cellulaire est constituée principalement de phospholipides dont l'agrégation conduit à la formation de la bicouche lipidique que constitue la membrane. Les propriétés d'agrégation dans l'eau diffèrent d'un amphiphile à l'autre selon des caractéristiques structurales telles que la nature et la taille de la tête polaire et de la partie hydrophobe. Dans ce travail, nous avons utilisé des amphiphiles cationiques uniquement, aussi les développements ultérieurs concernent principalement les tensioactifs ioniques. Dans ce cas, la tête polaire est constituée de la partie ionique du tensioactif et de son contre-ion.

1.1 Une grande variété de comportements

Un amphiphile possède une partie polaire hydrophile, ionique ou non, et une partie apolaire hydrophobe qui est généralement constituée d'une chaîne hydrocarbonée alkyle (voir la Figure I-1). En raison de cette double nature, dans la plupart des solvants les molécules amphiphiles cherchent perpétuellement à réduire les interactions défavorables énergétiquement. Dans l'eau, la dissolution d'un tensioactif s'accompagne d'une distorsion de la structure de l'eau au voisinage de la chaîne hydrophobe, les molécules d'eau adoptant une structure plus ordonnée qui diminue l'entropie totale du système[92][77]. Cet effet est couramment appelé « effet hydrophobe »[1]. Plusieurs modes d'action résumés à la Figure I-2 peuvent être mis en place dans le but de limiter cette perte entropique défavorable. Dans l'eau, leur propension à limiter les contacts entre leur partie hydrophobe et le solvant se traduit par une adsorption préférentielle aux interfaces, ce qui diminue la tension de surface de l'eau : c'est la raison pour laquelle ces molécules sont nommées « **tensioactifs** ». Cette propriété permet aux amphiphiles d'augmenter la mouillabilité de l'eau (une bulle d'eau savonneuse s'écrase plus sur une surface solide qu'une bulle d'eau pure)[2], ou de former des mousses. Leur double nature leur permet également de solubiliser une phase organique dans l'eau, ou de l'eau dans une phase organique, par adsorption à l'interface

1 *Une discussion plus complète sur l'effet hydrophobe sera menée un peu plus loin lors de la présentation de la micellisation (au paragraphe 2.1 de ce chapitre).*

eau-huile, la tête polaire restant dans l'eau tandis que la chaîne hydrophobe s'insère dans la phase apolaire.

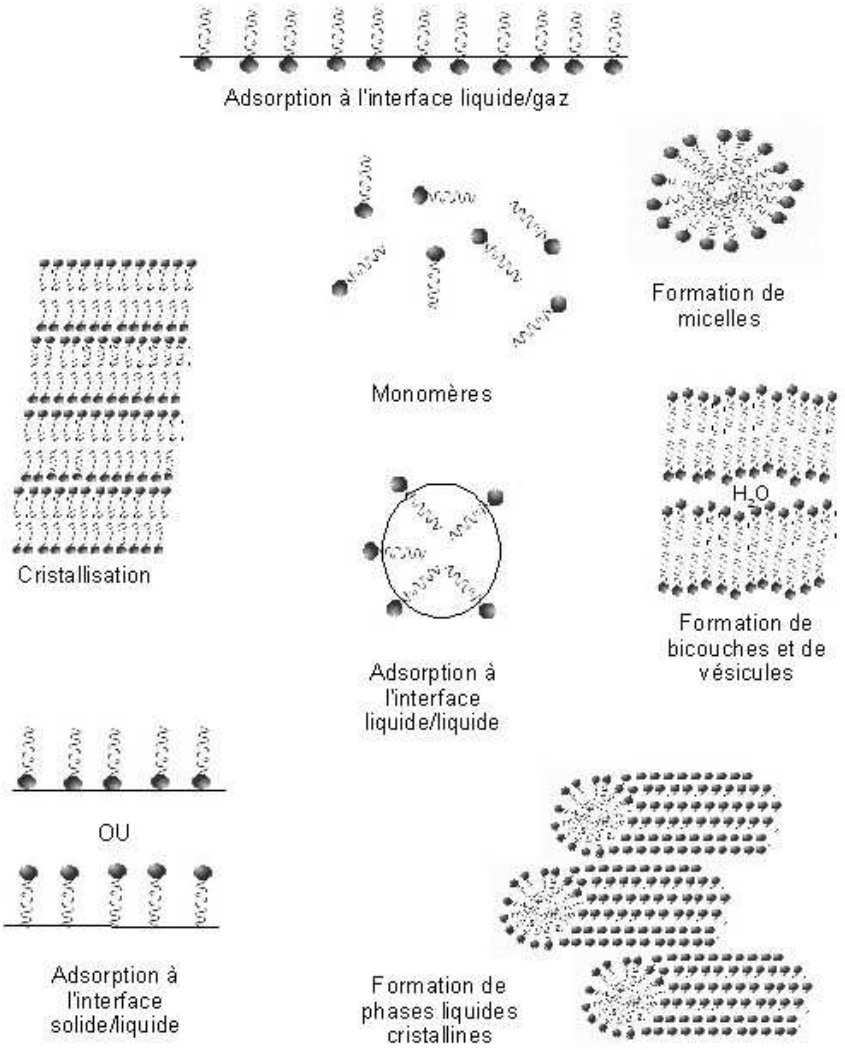


Figure I-2: Modes d'agrégation et d'adsorption des tensioactifs pour réduire leur énergie de surface et interfaciale.

Au-delà d'une concentration seuil, le coût énergétique (entropique) pour la dissolution d'une molécule quelconque devient trop élevé pour le système. A ce moment-là, une séparation de phase classique peut se produire, telle que la formation d'un précipité. L'originalité structurale des tensioactifs leur permet d'adopter un comportement alternatif : l'auto-assemblage en solution pour former des édifices dont le coeur est uniquement constitué de la partie à protéger du contact avec le solvant. Dans le cas de solutions aqueuses, les agrégats formés seront hydrophobes à l'intérieur, avec une surface exclusivement faite des têtes polaires. Nous reviendrons largement sur ce phénomène appelé « micellisation ». La forme de ces auto-assemblages est très variable, leur taille peut varier de quelques nanomètres à plusieurs micromètres et l'arrangement moléculaire au sein

2 *Une application de ce phénomène est l'utilisation de tensioactifs comme additifs dans l'eau larguée par les avions bombardiers d'eau sur les feux de forêt, afin de rendre l'eau plus pénétrante.*

de ces édifices peut être désordonné ou cristallin.

1.2 Solubilité des tensioactifs ioniques

La solubilité des solutés classiques augmente linéairement avec la température : en général, dans un solvant et dans des conditions données, la concentration du soluté présente une valeur limite au-delà de laquelle la précipitation se produit. La solution saturée, composée de molécules dissoutes isolément, est alors en équilibre avec le solide formé, et ce sont les deux seuls états possibles dans ces conditions. Les molécules amphiphiles en revanche présentent plusieurs états intermédiaires, ou mésophases, entre le précipité et la solution moléculaire. En effet, leur double nature leur confère à la fois une attirance et une répulsion pour le solvant, et c'est la balance de ces deux effets qui induit la formation d'auto-assemblages variés.

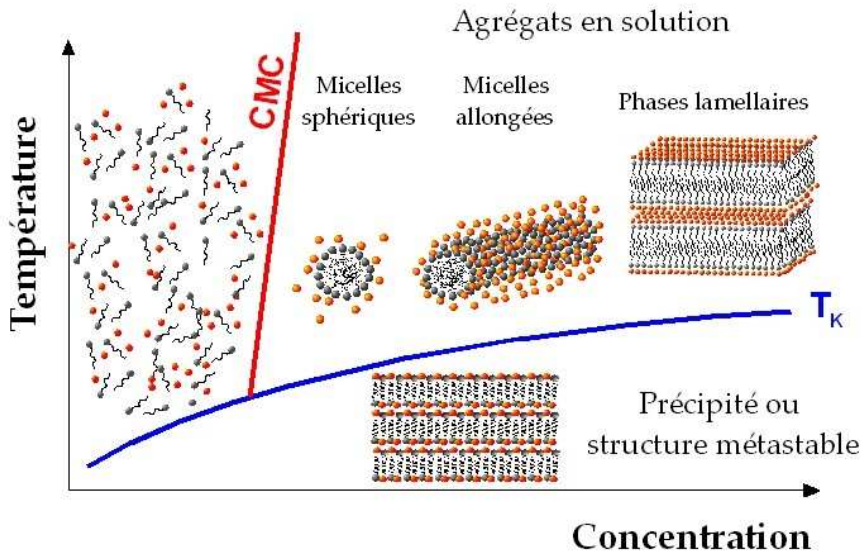


Figure I-3: Etat d'agrégation d'un amphiphile en fonction de sa concentration et de la température.

La Figure I-3 présente de façon schématique le comportement d'un amphiphile quelconque en fonction de sa concentration et de la température. Introduisons maintenant deux paramètres physico-chimiques importants, la CMC et la température de Krafft, qui permettent de déterminer l'état thermodynamiquement stable dans lequel le tensioactif se trouve. La **température de Krafft (notée T_K)** est la température à partir de laquelle un amphiphile ionique sous forme de solide hydraté se dissout dans l'eau et forme des micelles[3]. La T_K dépend de la concentration de la solution ainsi formée. La **CMC ou Concentration Micellaire Critique**, est la concentration minimale induisant la formation d'agrégats d'amphiphiles dans l'eau, à une température donnée

3 *Pour les tensioactifs non ioniques, la température à partir de laquelle la molécule n'est plus soluble dans l'eau est appelée « point de trouble » (« cloud point »).*

qui doit être supérieure à celle du **point de Krafft.**

A température inférieure à la T_K, la faible solubilité de l'amphiphile est déterminée par l'énergie réticulaire du cristal et par les énergies d'hydratation des espèces ioniques qui le composent (voir le paragraphe 1.2.2 de l'Annexe I). Ainsi, la concentration des tensioactifs monomériques en solution est limitée à des valeurs d'équilibre déterminées par ces propriétés. A la température de Krafft, cette concentration atteint la CMC, valeur seuil pour laquelle l'agrégation micellaire se produit : la solubilité du tensioactif augmente brutalement. Les assemblages ainsi formés sont favorisés thermodynamiquement et l'état micellisé devient prédominant. A basse concentration, les édifices auto-agrégés sont principalement des micelles sphériques, mais d'autres morphologies peuvent être rencontrées. En première approximation, on peut considérer qu'une micelle est structuralement proche du cristal hydraté[4], de sorte que le passage du cristal à la micelle est plus favorable énergétiquement que celui du cristal au monomère dissous isolément[78]. La formation de micelles permet la libération des molécules d'eau préalablement ordonnées autour des chaînes hydrophobes du tensioactif dissous isolément, ce qui se traduit par une large augmentation de l'entropie du système. La micellisation est un phénomène spontané, favorable thermodynamiquement, qui conduit à un accroissement important de la solubilité du tensioactif.

Ainsi, à température constante supérieure à la T_K on peut considérer que le tensioactif est soluble sur de grandes gammes de concentrations car l'espèce prédominante en solution n'est plus le tensioactif monomérique, mais la micelle. La solubilité apparente ne dépend donc plus seulement de la solubilité du monomère, mais aussi de celle de la micelle elle-même ou d'autres agrégats qui pourraient se former. Finalement, la température de Krafft dépendra de la stabilité de l'état solide du tensioactif (de l'énergie réticulaire du cristal), de son énergie d'hydratation et de l'énergie de formation de la micelle. Cependant, il apparaît que les variations énergétiques entre les solutions micellaires de différents tensioactifs sont largement inférieures à celles de leurs états solides[58]. Ainsi, la température de Krafft sera principalement dépendante de l'état solide, observation confortée par les corrélations relevées dans la littérature entre T_K et point de fusion T_M des amphiphiles[78]. L'énergie réticulaire du cristal de tensioactif dépend tout d'abord de la structure chimique de la molécule[58][78]. L'allongement de la chaîne hydrophobe augmente la température de Krafft, de façon linéaire mais avec un effet « pair-impair »[5] fréquemment observé pour d'autres propriétés des chaînes hydrocarbonées[58]. Les amphiphiles possédant une chaîne

4 *Dans les micelles comme dans le cristal, les chaînes hydrophobes de la molécule tensioactive sont environnées d'autres chaînes hydrophobes. Cette similitude structurale facilite le passage d'un état vers l'autre.*

hydrophobe ramifiée auront par exemple une énergie réticulaire beaucoup plus faible que leur homologue non ramifié, car leur empilement est plus compact et ordonné. De la même façon, l'introduction d'insaturations sur la chaîne hydrophobe, ou de groupements polaires tels qu'un oxy-éthylène déstabilisera le cristal et conduira à augmenter la solubilité du tensioactif[58]. La nature et la taille de la tête polaire a également une grande influence sur l'énergie réticulaire et par conséquent sur la température de Krafft : les petits groupes hydrophiles très polaires induiront une plus grande stabilité cristalline que les groupes plus gros et plus polarisables. Le contre-ion enfin a une grande influence sur la stabilité cristalline et sur la température de Krafft, mais il semble qu'aucune règle générale ne puisse être établie quant à son impact[58]. Nous examinerons plus en détail l'effet du contre-ion sur la température de Krafft plus loin dans ce chapitre.

On a vu plus haut qu'à concentration donnée, la température de Krafft détermine la solubilité du tensioactif. Si la température est abaissée en-dessous de cette valeur seuil, le système doit évoluer vers son état thermodynamiquement stable, c'est-à-dire le cristal anhydre. Cependant, lorsque le cristal est obtenu par cristallisation à partir de l'eau ou d'autres solvants qui sont fortement associés à la tête polaire, il est fréquent que la forme cristalline retienne un peu de solvant dans sa structure. Dans l'eau, les cristaux formés seront des hydrates, mais il arrive aussi que des hydrates soient aussi formés dans d'autres solvants même très peu hydratés. Ceci induit l'existence de plusieurs structures cristallines pour le même tensioactif, dont la composition et la morphologie seront différentes de celles du cristal anhydre[78], et variables selon les conditions de cristallisation. Les structures cristallines pour les amphiphiles sont principalement lamellaires, des couches de têtes polaires alternant avec des couches de chaînes hydrophobes. Les chaînes hydrophobes sont en conformation trans, et peuvent être interdigitées, comme pour le bromure d'hexadecyltrimethylammonium[17], ou pas, comme pour le dodecylsulfate de sodium[20][19] (voir la Figure I-4). Le cas de ce dernier, connu sous le nom de SDS est particulièrement intéressant. En effet, trois formes cristallines hydratées différentes ont été reportées dans la littérature, dont les deux structures représentées à la Figure I-4, ce qui a permis d'établir quelques liens empiriques entre la quantité de molécules d'eau et certains paramètres cristallins. La troisième structure non représentée a été obtenue à partir de solvants organiques (chloroforme/méthanol 9/1)[103], et le ratio eau/SDS n'est que de 1/8, contre 1/2 et 1/1 pour les deux

5 *L'effet « pair-impair » est observé lorsqu'on étudie l'évolution de certaines propriétés physiques des tensioactifs en fonction de leur longueur de chaîne. Dans la littérature, les chaînes hydrophobes des molécules amphiphiles présentent traditionnellement un nombre de carbones pair de sorte que l'effet de l'allongement de la chaîne est généralement étudié avec un pas de deux carbones. Or, lorsqu'on inclut les chaînes impaires, il est fréquent d'observer une évolution en dents de scie de la propriété physique étudiée, corrélée à la nature paire ou impaire de la chaîne.*

autres. Les observations de Coiro et al.[19] indiquent que plus le cristal est hydraté, plus les aires des têtes polaires sont grandes, plus les lamelles hydrophobes sont fines, et plus les chaînes sont inclinées par rapport au plan de têtes polaires. En d'autres termes, la présence d'eau augmente la taille des têtes polaires, ce qui contraint les chaînes à s'incliner pour faire de la place, réduisant ainsi l'épaisseur de la lamelle hydrophobe.

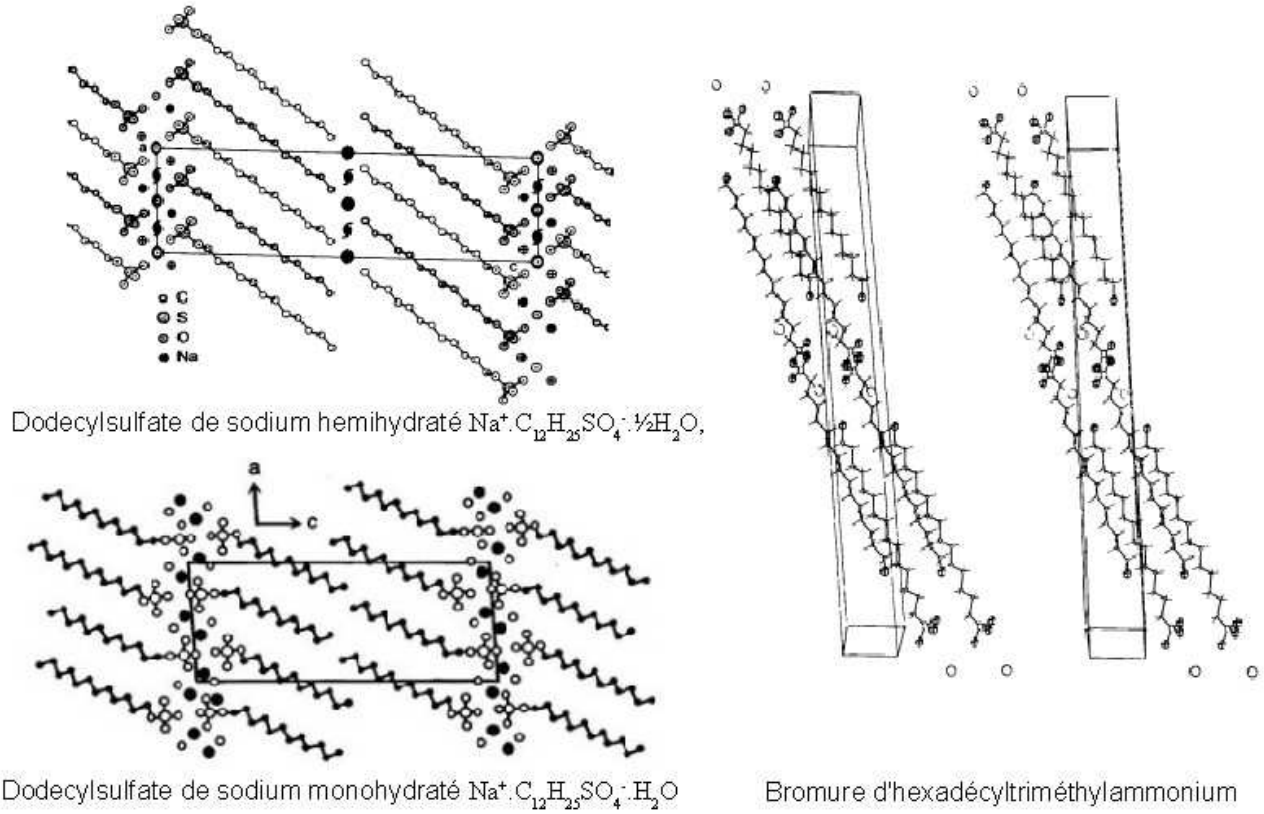


Figure I-4: Structures cristallines du dodecylsulfate de sodium hemihydraté [20], monohydraté [19] et du bromure d'hexadecyltrimethylammonium[17].

L'empilement cristallin de longues chaînes hydrocarbonées n'est cependant pas très favorisé par les nombreuses orientations possibles pour chaque carbone de la chaîne, ce qui se répercute également sur les faibles valeurs de points de fusion et les cristaux faiblement définis de beaucoup de molécules hydrocarbonées. C'est la raison pour laquelle sous l'effet d'une diminution de la température, la cristallisation des tensioactifs en solution peut ne pas se produire au profit d'une précipitation principalement sous forme amorphe, c'est-à-dire sans ordre moléculaire à grande distance. Il peut aussi arriver que dans ces conditions l'amphiphile ne précipite pas, et que le système soit maintenu dans un état cinétiquement stable, ou métastable, pendant plusieurs jours, mois ou années. Plusieurs comportements métastables ont été observés pour les molécules amphiphiles, dont la formation d'un gel à la place d'un précipité. Dans ce cas, les molécules en train de précipiter sont assemblées sous forme fibrillaire et piègent ainsi les molécules de solvant

qui ne peuvent se séparer du réseau formé. Des hydrogels d'amphiphiles ont été observés, mais également des organogels[68]. Il arrive également que le même tensioactif puisse gélifier les deux types de solvant, ce qui illustre bien la double affinité de ces molécules[14].

1.3 Adsorption à l'interface air-eau et isothermes de Langmuir

L'étude des tensioactifs à l'interface air-eau peut se faire au moyen de diverses méthodes dont la mesure de l'isotherme de Langmuir est l'une des plus courante. Le principe est de former sur une surface d'eau d'aire connue une couche monomoléculaire de tensioactifs, puis de réduire progressivement l'aire de cette monocouche en suivant l'évolution de la tension de surface. La Figure I-5 présente un exemple typique d'isotherme de Langmuir, ainsi que des représentations schématiques des tensioactifs à la surface de l'eau à différents stades de l'expérience.

Le dépôt des molécules amphiphiles se fait à l'aide d'une seringue permettant de déposer des gouttes de solution de tensioactif à la surface. Cette solution doit être organique immiscible avec l'eau afin que les gouttes déposées s'étalent à la surface de l'eau, et volatile pour que le solvant s'évapore rapidement, laissant les amphiphiles répartis uniformément en monocouche. Le tensioactif déposé doit en outre être insoluble dans l'eau à la température de l'expérience, pour éviter des fuites depuis la monocouche vers la phase aqueuse. Le volume total et la concentration de la solution permettent de déterminer le nombre de molécules déposées. La cuve est équipée de barrières mobiles dont la position est calibrée, ce qui permet de connaître à chaque instant l'aire de la surface d'eau dont disposent les molécules à l'interface, autrement dit l'aire par molécule.

La tension de surface est mesurée au moyen de divers dispositifs, la méthode de la lame de Wilhemy représentée à la Figure I-12 étant très courante. Cette méthode est basée sur la mesure de la force agissant sur une lame verticale de périmètre défini au contact de la surface de l'eau. Les isothermes d'adsorption de Langmuir sont généralement représentés selon la **pression de surface** π, définie comme la différence entre la tension de surface de l'eau pure et la tension mesurée[6] :

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \qquad \text{(I-1)}$$

On débute l'expérience au stade (A) où les molécules tensioactives sont trop éloignées les unes des autres pour influencer la pression de surface : c'est la « **phase gaz** ». Les barrières mobiles bougent lentement de manière à réduire progressivement l'aire par molécule. La pression de surface « décolle » (a) puis augmente de façon plus ou moins continue selon les tensioactifs.

6 *Tension et pression de surface s'expriment en mN.m^{-1}.*

L'étape d'augmentation de la pression de surface est appelée « **phase liquide** » (B). L'étape (C) voit également la pression de surface augmenter mais de façon plus rapide : c'est la « **phase solide** ». Lorsque le film monomoléculaire ne supporte plus la compression, la surface octroyée à chaque molécule tensioactive n'étant plus suffisante pour maintenir un film stable, il est détruit (c). C'est ce qu'on appelle le collapse.

Les isothermes de Langmuir permettent d'obtenir des données intéressantes en terme de surface occupée par molécule à l'interface ou de pression de saturation. L'allure des isothermes, l'aire limite A_l, l'aire à la pression des membranes physiologiques (20 à 25 $mN.m^{-1}$) A_{pp} ou l'aire de collapse A_c peuvent notamment servir de base à des interprétations.

La sous-phase peut aussi être une solution contenant des molécules susceptibles d'interagir avec la monocouche. Ainsi, la comparaison des isothermes sur l'eau pure et sur une sous-phase peut mettre en évidence des interactions.

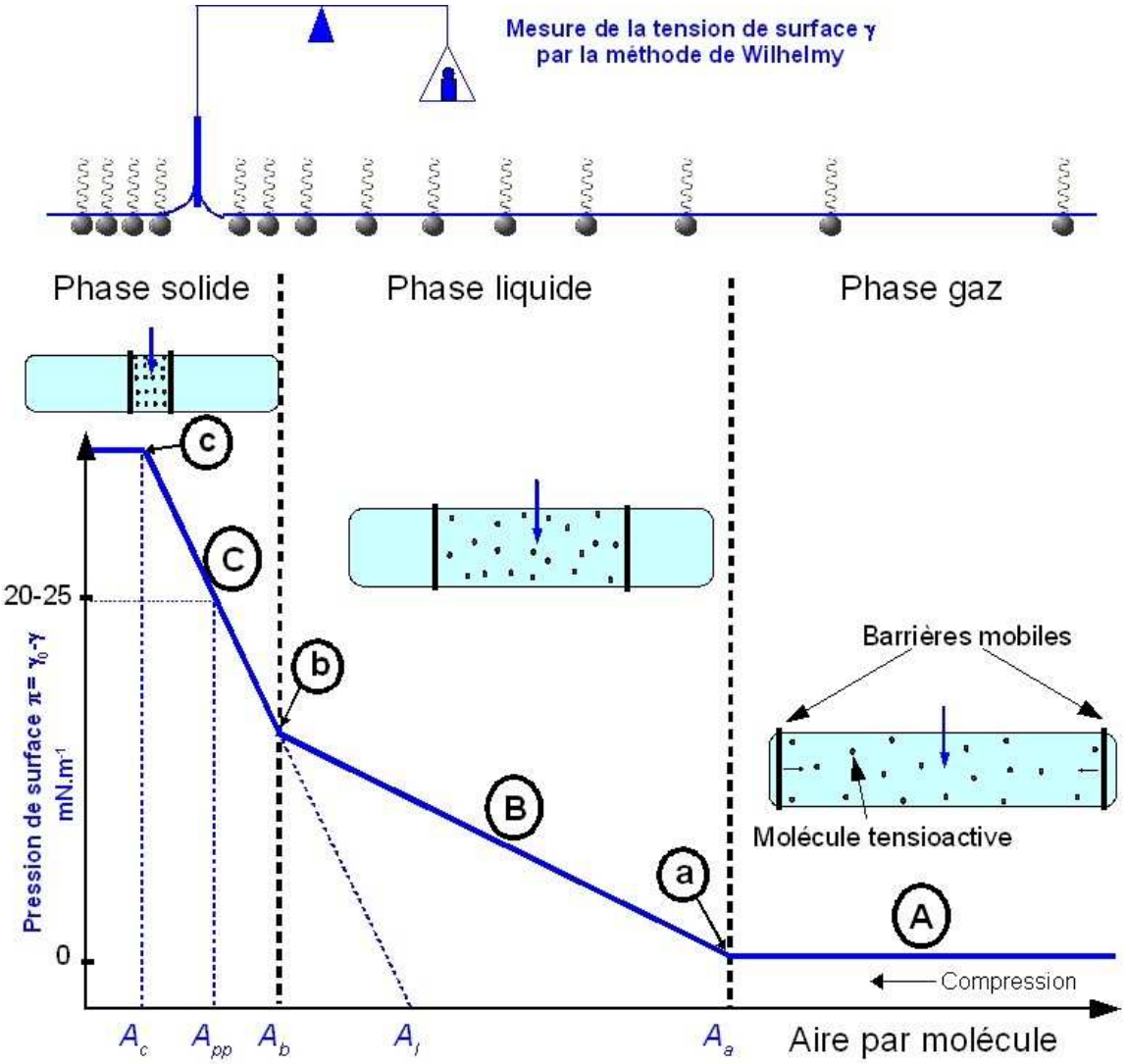


Figure I-5: Représentation schématique de la mesure d'un isotherme d'adsorption de Langmuir.

2 LA MICELLISATION

C'est au début du 20ème siècle que le comportement inhabituel des solutions de tensioactifs lorsque leur concentration est augmentée fut connu. L'hypothèse d'une agrégation des molécules en amas au-delà d'une concentration seuil fut suggérée pour la première fois par McBain en 1913[82], et le premier véritable modèle de micelles sphériques fut proposé par Hartley en 1936[40]. Depuis, les micelles et leur formation ont fait l'objet de nombreuses études impliquant une grande variété de techniques. L'agrégation des amphiphiles en structures micellaires est la conséquence directe des impératifs thermodynamiques impliqués dans les systèmes particuliers tensioactif-solvant. Dans l'eau, la formation d'amas moléculaires dans lesquels les parties hydrophobes sont mises en commun et sont protégées du contact avec le solvant par une enveloppe de têtes polaires est issue d'une balance entre des effets antagonistes que nous expliciterons dans un premier temps. Les deux modèles principalement utilisés pour décrire la micellisation seront ensuite présentés, avec l'introduction des paramètres micellaires fondamentaux que sont le nombre d'agrégation N et le coefficient d'ionisation α. La troisième partie sera consacrée à l'impact de la structure moléculaire du tensioactif sur la micellisation, ainsi qu'à l'effet de la température. Les méthodes de détermination de la CMC et des paramètres N et α seront ensuite introduites en mettant l'accent sur celles qui ont été employées dans le cadre de ce travail. L'énergie libre de micellisation ΔG_M est une donnée importante puisqu'elle indique la facilité avec laquelle la micellisation se produit pour un tensioactif dans des conditions données. Nous verrons enfin comment elle peut être obtenue pour un amphiphile ionique quelconque par le calcul, à partir de sa CMC et de son degré d'ionisation.

2.1 Les forces à l'origine de la micellisation

A une concentration inférieure à la CMC, les molécules sont trop peu concentrées pour interagir et former des agrégats et sont donc dissoutes isolément. Lorsque la concentration est augmentée jusqu'au seuil d'agrégation, la formation de **micelles sphériques** se produit. Ces édifices sont constitués d'amphiphiles mettant leurs parties hydrophobes en contact étroit, avec leurs têtes hydrophiles tournées vers le solvant, formant ainsi des sphères dont le coeur hydrophobe est isolé de l'eau par la surface hydrophile. L'origine de ce comportement n'est pas encore complètement comprise, et plusieurs hypothèses se côtoient.

D'un point de vue thermodynamique, l'énergie libre associée à la micellisation ΔG_M est

toujours négative, ce qui indique que ce processus est spontané. L'entropie de micellisation ΔS_M est toujours largement positive. L'enthalpie ΔH_M peut être positive ou négative, mais sa contribution est toujours largement inférieure à celle de la contribution entropique $T\Delta S_M$. Ainsi, le processus d'agrégation des tensioactifs est d'abord de nature entropique.

Tanford a introduit l'idée qu'il existe deux forces opposées qui contrôlent l'agrégation : l'interaction chaînes hydrocarbonées/eau, favorable car elle tend à exclure la molécule amphiphile de l'eau, et l'interaction entre les têtes polaires qui s'oppose à l'agrégation[106].

2.1.1 L'effet hydrophobe

Abordons tout d'abord la contribution de l'**effet hydrophobe,** terme utilisé pour décrire l'**interaction mise en place entre les solutés non polaires et l'eau**. La propension des molécules apolaires à s'associer dans le but de réduire le contact avec l'eau a tout d'abord été vue comme une attraction réciproque entre elles (McBain et Debye notamment partageaient ce point de vue). Cependant, selon Tanford et d'autres auteurs avant lui (on peut citer Hartley dès 1936 et Franck et Evans en 1945) cette attraction jouerait un rôle mineur dans l'effet hydrophobe, qui proviendrait principalement des forces attractives importantes entre les molécules d'eau arrangées de façon isotrope, et dont la structure serait détruite, ou distordue lors de l'introduction d'un soluté quelconque. Lorsque le soluté est ionique ou polaire, il peut créer des liaisons fortes avec les molécules d'eau qui compensent souvent largement la destruction du réseau natif du solvant, aussi de telles substances sont facilement solubilisées dans l'eau. Dans le cas de solutés apolaires en revanche, une telle compensation n'existe pas, et leur dissolution dans l'eau n'est pas favorisée. Les liaisons hydrogène entre les molécules d'eau sont si fortes qu'elle doivent être maintenues sous une forme distordue au voisinage des molécules apolaires, ce qui se traduit par une perte entropique importante lors de ce processus de dissolution[7] induisant une augmentation de l'énergie libre du système.

La Figure I-6 présente très schématiquement les deux processus mis en jeu par un tensioactif dans l'eau en raison de l'effet hydrophobe qu'il subit. Quand un amphiphile est dissous dans l'eau, le groupe hydrophobe détruit la structure de l'eau, provoquant une distorsion dans l'arrangement moléculaire aqueux représenté grossièrement sur la Figure I-6 par une structuration

7 *La structuration des molécules d'eau autour des solutés apolaires n'a cependant jamais pu être mise clairement en évidence. Récemment, Kronberg et al.[54][55] ont proposé que l'effet hydrophobe pouvait provenir de deux contributions: la structuration des molécules d'eau déjà évoquée, et la création d'une cavité assez large au sein du solvant pour accueillir le soluté. Selon ce concept, l'effet hydrophobe est proportionnel à l'aire de la partie hydrophobe solubilisée, ce qui permet d'estimer la CMC[104].*

régulière des molécules d'eau autour des chaînes. A faible concentration, les molécules amphiphiles se concentrent aux interfaces de manière à exclure les parties hydrophobes de l'eau, ce qui minimise l'énergie libre du système. Ensuite, si la solubilité des tensioactifs est suffisamment élevée pour le permettre[8], la distorsion de la structure aqueuse peut aussi être diminuée par l'agrégation des tensioactifs sous forme de micelles, les parties hydrophobes étant alors isolées du solvant. Ce processus se traduit par une libération des molécules d'eau préalablement utilisées pour former la cage de solvatation des chaînes hydrophobes : le désordre ainsi créé se traduit par une augmentation de l'entropie du système qui va de pair avec une diminution de l'énergie libre. Ainsi, le gain entropique ΔS_M observé lors de la formation de micelles a pour principale origine l'effet hydrophobe qui défavorise l'état monomérique des tensioactifs.

Les chaines hydrocarbonées qui se trouvent à l'intérieur de la micelle ainsi formée sont désordonnées, de sorte que le **coeur hydrophobe est vu comme une petite poche de liquide hydrocarboné**. Une micelle est traditionnellement représentée avec des chaînes hydrophobes dépliées et dirigées vers le centre de la micelle (voir la Figure I-7-A), bien que l'anisotropie ainsi suggérée ne corresponde pas au désordre réel qui règne à l'intérieur d'une micelle (voir la Figure I-7-B).

Les propriétés du milieu micellaire sont en réalité proches de celles des solvants apolaires

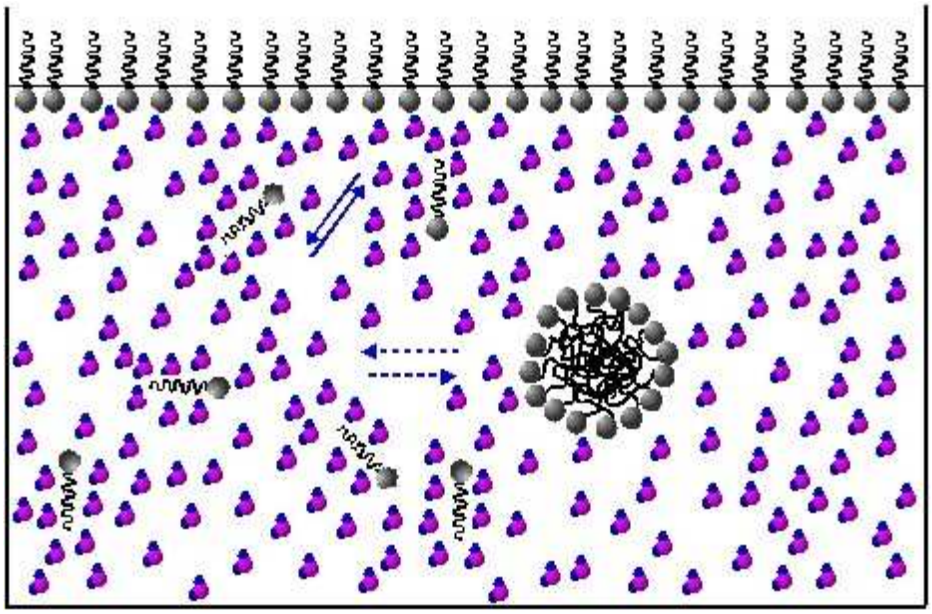


Figure I-6: Représentation schématique des trois états dans lesquels un amphiphile peut se trouver dans l'eau.

8 *On a vu que les micelles ne peuvent se former que si la solubilité du tensioactif peut atteindre la CMC, à une température au moins supérieure à celle du point de Krafft. A une température inférieure, la concentration ne peut atteindre qu'une valeur limite au-delà de laquelle le tensioactif est insoluble et précipite, comme pour les solutés classiques.*

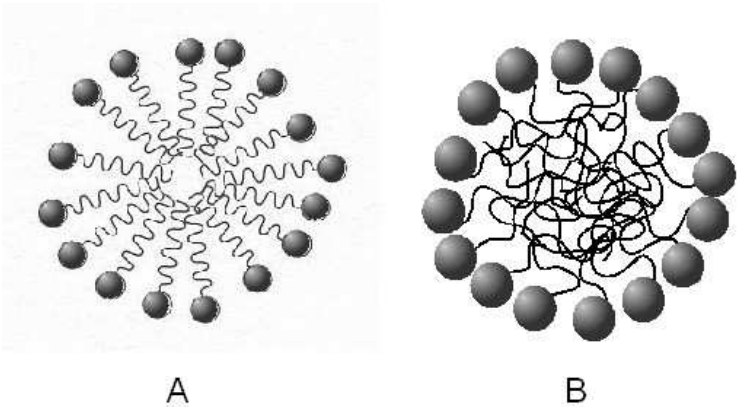


Figure I-7: Représentations schématiques d'une micelle sphérique. A) Schéma traditionnel. B) Schéma plus réaliste.

hydrocarbonés classiques (tels que les alcanes liquides), à la différence que la proximité des têtes polaires et de l'eau contraignent les chaînes à se positionner de façon plus ou moins perpendiculaire à la surface[106]. Cependant, les effets de cette contrainte conformationnelle sont relativement faibles. Tanford a comparé les valeurs des énergies libres de transfert de trois alcanes aliphatiques de l'eau vers leur pur état liquide, à celles des énergies libres de transfert de l'eau vers des micelles de SDS (voir le Tableau I-1). On observe un écart de 15% environ entre les énergies libres, le transfert vers le coeur micellaire étant légèrement moins favorable. L'analyse des valeurs montre que dans les deux cas, le transfert du soluté apolaire de l'eau vers le milieu hydrocarboné est gouverné par l'entropie. Le transfert vers les micelles est moins favorable entropiquement, et c'est la principale cause de l'écart de 15% observé entre les énergies libres[9]. Cette différence entropique reflète la contrainte conformationnelle induite par la nécessité pour les têtes polaires d'être au contact de l'eau, les solutés hydrocarbonés se trouvant un peu moins libres dans le coeur

Tableau I-1: Données thermodynamiques de transfert de quelques alcanes de l'eau vers la phase liquide correspondante et vers le coeur hydrocarboné d'une micelle de SDS. Ces valeurs sont issues de l'ouvrage de Tanford[106].

	Transfert de la phase aqueuse vers la phase liquide hydrocarbonée correspondante[a]			*Transfert de la phase aqueuse vers le coeur hydrocarboné d'une micelle de SDS*[b]		
	$\Delta G_{W\text{-}HC}$ (cal.mol^{-1})	$\Delta H_{W\text{-}HC}$ (cal.mol^{-1})	$\Delta S_{W\text{-}HC}$ (cal.deg^{-1}.mol^{-1})	$\Delta G_{W\text{-}Mic}$ (cal.mol^{-1})	$\Delta H_{W\text{-}Mic}$ (cal.mol^{-1})	$\Delta S_{W\text{-}Mic}$ (cal.deg^{-1}.mol^{-1})
Ethane	-3900	2500	21	-3450	2000	18,3
Propane	-4900	1700	22	-4230	1000	17,5
Butane	-5900	800	23	-5130	0	17,2
Pentane				-5720	-1100	15,6

a) Les valeurs présentées sont basées sur des extrapolations pour l'état liquide des alcanes utilisés. b)A 25°C

9 *Dans les deux cas, les enthalpies de transfert ne deviennent favorables qu'à partir de quatre à cinq carbones sur l'alcane transféré. Les valeurs présentées sont relatives à des alcanes plus courts, et montrent donc des enthalpies positives défavorables. Tanford attribue cette enthalpie défavorable aux liaisons hydrogènes qui se créent autour des chaînes hydrocarbonées, qui seraient plus fortes que les liaisons hydrogènes de l'eau pure.*

de la micelle. Cependant, le faible écart observé entre les 2 milieux permet de considérer que la poche hydrocarbonée micellaire est un milieu sans doute très proche du liquide hydrocarboné pur.

2.1.2 L'interaction répulsive entre les têtes polaires

Le principal moteur de la formation de micelles est l'effet hydrophobe, qui est également le responsable de l'adsorption aux interfaces. Les plus petites micelles formées sont composées de quelques dizaines de molécules de tensioactif. Leur formation est nécessairement le résultat de deux forces opposées, l'effet hydrophobe dont nous venons de parler devant être contrebalancé par un facteur qui s'oppose à la croissance d'agrégats de grande taille.

La molécule amphiphile ionique transférée de la solution à la micelle sera soumise à une répulsion électrostatique dûe à la proximité de ses voisines de même charge électrique. Cette contribution augmente l'énergie libre de l'état micellaire, et défavorise la micellisation. La nature de la tête polaire, sa taille et sa valence sont des paramètres qui influenceront le processus. De même, les caractéristiques du contre-ion et son affinité pour la surface micellaire chargée seront déterminants.

Si la répulsion entre les têtes polaires est faible, la formation de micelles aura lieu, tandis que si elle est forte comparée à l'effet hydrophobe, l'amphiphile restera sous forme monomérique, ou composera des petits agrégats comme des dimères. L'auto-assemblage de tensioactifs met donc en jeu l'habituelle balance entre les interactions hydrophobes et hydrophiles, et dans le cas des amphiphiles ioniques, l'interaction électrostatique est également un élément essentiel.

2.1.3 Adsorption à l'interface et micellisation

La Figure I-6 illustre les comportements que peut adopter un tensioactif lorsqu'il est en solution dans l'eau. Les forces à l'origine de la micellisation qui ont été décrites ci-dessus sont aussi responsables de l'adsorption à l'interface des tensioactifs. Ainsi, les mêmes causes se traduisent par deux comportements différents qui seront adoptés préférentiellement par un tensioactif en fonction de la concentration, mais aussi de la température et des additifs éventuels. La structure chimique de la molécule amphiphile joue aussi un rôle déterminant sur l'affinité pour l'interface air-eau. Il peut être utile de connaître les facteurs qui favorisent l'adsorption à l'interface plutôt que la micellisation d'un tensioactif. Il existe un moyen simple de quantifier les effets relatifs de ces facteurs structuraux ou micro-environnementaux, en déterminant leur effet sur le ratio CMC/C_{20}.

La C_{20} d'un tensioactif est la concentration nécessaire pour abaisser la tension de surface γ de l'eau pure de 20 $mN.m^{-1}$. Ainsi, un accroissement du ratio CMC/C_{20} sous l'effet d'un facteur indique que la micellisation est défavorisée davantage que l'adsorption, ou que l'adsorption est facilitée davantage que la micellisation.

2.2 *Description de la micellisation pour un amphiphile ionique*

La description d'une micelle et du processus de la micellisation nécessite l'introduction de paramètres descriptifs que nous présenterons tout d'abord. Nous nous placerons dans le cas général d'un tensioactif ionique quelconque, c'est-à-dire composé d'un nombre variable de têtes polaires, de chaînes hydrophobes et de contre-ions, ce qui impose d'utiliser des notations et un formalisme que nous garderons par la suite. Les deux modèles courants qui décrivent la micellisation seront exposés dans la deuxième partie, et nous aborderons enfin l'aspect thermodynamique de la micellisation.

2.2.1 Généralités et formalisme utilisé

La description des micelles composées d'amphiphiles ioniques nécessite d'introduire deux paramètres fondamentaux : **le nombre d'agrégation N** et **le degré d'ionisation α**.

Le **nombre d'agrégation N** est le nombre de molécules amphiphiles (monomères) qui composent une micelle (ou un agrégat non sphérique). On peut déterminer le nombre d'agrégation expérimentalement notamment par la diffusion statique de la lumière, par diffusion des neutrons aux petits angles ou encore par extinction de fluorescence. Dans une solution micellaire, les micelles formées ne sont pas parfaitement monodisperses, aussi les nombres d'agrégation présentés dans la littérature doivent être vus comme des valeurs moyennes. En outre, les micelles sont des édifices extrêmement dynamiques, dont les molécules amphiphiles constitutives s'échangent en permanence avec le milieu aqueux. Pour fixer les idées, la durée de résidence d'un amphiphile dans une micelle est de l'ordre de la μs, tandis que la durée de vie d'une micelle est de quelques ms, ces valeurs étant très dépendantes de paramètres tels que la nature du tensioactif, la taille de la micelle, la température ou la concentration[58].

La Figure I-8 présente de façon schématique la coupe d'une micelle sphérique composée de tensioactifs ioniques monomériques, entourée de ses contre-ions. On définit le **degré**

d'ionisation α comme la fraction de charges du contre-ion non liées à la micelle. En d'autres termes, α permet de quantifier la proportion de contre-ions qui sont complètement hydratés, éloignés de la micelle, par rapport à l'ensemble des contre-ions. On peut également définir α comme la fraction de sites dissociés sur la surface micellaire, par analogie avec le cas présenté au paragraphe 2.2.2 de l'Annexe 1. On peut déterminer le degré d'ionisation par des mesures

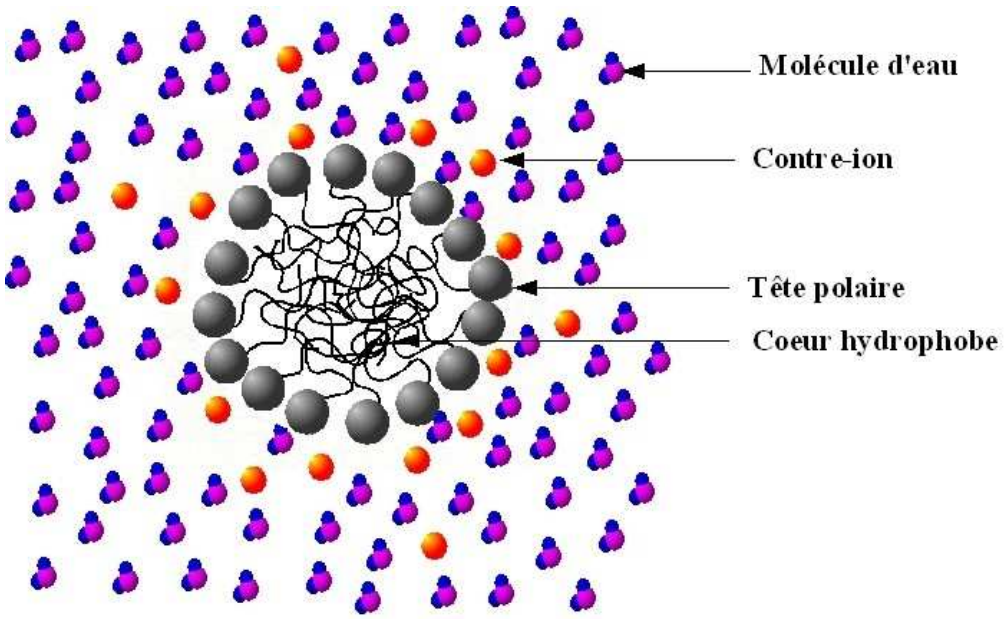


Figure I-8: Représentation schématique en coupe d'une micelle sphérique entourée de ses contre-ions dans l'eau.

potentiométriques, de conductivité, de mobilité électrophorétique ou de RMN[46].

Sur la Figure I-8, on observe que certains contre-ions sont représentés proches des têtes polaires, tandis que d'autres sont éloignés et environnés d'eau. Cette distribution ionique est variable dans le temps : les contre-ions sont très mobiles, et il n'y a pas de formation de complexe spécifique avec une distance définie entre la tête polaire et le contre-ion. C'est une interaction électrostatique à longue distance qui est mise en place entre la surface chargée de la micelle et les contre-ions, ces derniers restant assez largement hydratés. On peut imaginer un nuage de contre-ions autour de la sphère micellaire chargée, la taille du nuage étant décrite par la distribution des contre-ions selon les lois de l'électrostatique. La valeur du degré d'ionisation donne en réalité une idée de la taille du nuage, et donc de l'affinité entre le contre-ion et la surface chargée de la micelle.

Plusieurs approches ont été développées pour estimer la concentration ionique à l'interface micellaire. La distribution des ions autour d'une micelle peut en principe être obtenue par la résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann (voir par exemple la référence [29]). La première représentation d'une micelle peut être une sphère uniformément chargée et impénétrable, autour de laquelle la concentration ionique diminue en fonction du champ

électrostatique créé par la surface micellaire. La densité de charge de la micelle est obtenue simplement en fonction du nombre d'agrégation N et du rayon de la micelle R_m :

$$\sigma_m = \frac{N}{4\pi R_m^2} \qquad \text{(I-2)}$$

Cependant, ce modèle sous-tend quelques approximations : les ions sont considérés comme ponctuels, et les interactions ioniques ont lieu dans un milieu et un champ considérés comme uniformes. Or, la surface micellaire est en réalité non-uniforme, les têtes polaires étant séparées par une distance de quelques angströms, ce qui implique d'une part que la distribution des charges n'est pas homogène, et d'autre part qu'une fraction non négligeable des chaînes hydrocarbonées sont exposées au contact de l'eau. En outre, il est nécessaire de compléter le modèle de Poisson-Boltzmann par l'introduction de paramètres permettant de tenir compte des interactions non-coulombiennes qui existent entre les micelles et les contre-ions. La méthode de Monte-Carlo est une autre approche pour décrire la distribution ionique autour d'une micelle, dont la flexibilité permet l'introduction de paramètres supplémentaires, tels que la nature discrète des têtes polaires[22].

Considérons un amphiphile ionique quelconque[10] $A_j^{iz_s}$ fait de i groupes chargés de valence z_s (de charge totale iz_s[11]) et de j chaînes alkyles, et son contre-ion X^{z_c} de valence z_c[12]. La formule du sel non hydraté de ce tensioactif s'écrit alors $AX_{|\frac{iz_s}{z_c}|}$. La Figure I-9 représente schématiquement un amphiphile décrit selon ce formalisme. Les lignes pleines décrivent un tensioactif pour lequel i=j=2, et les lignes pointillées indiquent les autres possibilités. Par exemple, i=2 et j=1 désigne un bola-amphiphile, tandis que si i=1 et j=2, c'est un tensioactif tel que le C_{18}DAB (bromure de dioctadecyldiméthylammonium) qui est décrit.

Si la micelle est constituée de N amphiphiles de ce type et de p contre-ions X^{z_c} de valence z_c, alors la charge totale de la micelle est $Niz_s + pz_c$. Nous adopterons la notation $A_{j,N}^{Niz_s+pz_c}$ pour désigner cette micelle. En l'absence de sel ajouté, le signe de la micelle est le même que celui du tensioactif car seule une partie des contre-ions est liée à la micelle, ce qui induit que $|pz_c| < |Niz_s|$.

Selon ce formalisme, l'expression du degré d'ionisation α (ou de la fraction de charges

10 *Dans ce travail, selon les cas les termes « amphiphile » et « tensioactif » peuvent être appliqués à la molécule neutre complète ou exclusivement à l'ion qui possède la partie hydrophobe. Cependant, les utilisations ambigües seront explicitées dans le texte.*

11 *Les valences z_s et z_c peuvent être positives ou négatives, mais l'une est toujours de signe opposé à l'autre.*

12 *Nous adoptons ici la notation utilisée par Zana dans un article consacré aux énergies libres[118] de micellisation*

dissociées) s'écrit :

$$\alpha = \frac{Niz_s + pz_c}{Niz_s} = 1 + \frac{pz_c}{Niz_s} \qquad \text{(I-3)}$$

La micelle et le tensioactif étant toujours de même signe, α est toujours positif. pz_c et Niz_s étant forcément de signe opposé, la grandeur $\frac{pz_c}{Niz_s}$ est négative ce qui implique que α est toujours inférieur à 1. On pose :

$$\beta = \left|\frac{pz_c}{Niz_s}\right| \qquad \text{(I-4)}$$

On appelle **β le degré de liaison** : il représente la fraction de charges neutralisées sur la surface de la micelle, ou la fraction de contre-ions liés à la micelle**.** Comme $|pz_c| < |Niz_s|$ entraîne que la grandeur $\left|\frac{pz_c}{Niz_s}\right|$ est inférieure à 1, β ne peut varier qu'entre 0 et 1. Si on insère l'expression de β dans la relation (I-3), on obtient une relation simple entre α et β :

$$\alpha + \beta = 1 \qquad \text{(I-5)}$$

Le rapport $\left|\frac{iz_s}{z_c}\right|$ apparaîtra à de nombreuses reprises dans la suite de cet exposé, car il évolue selon le nombre de charges du tensioactif et la valence du contre-ion. Dans le cas des

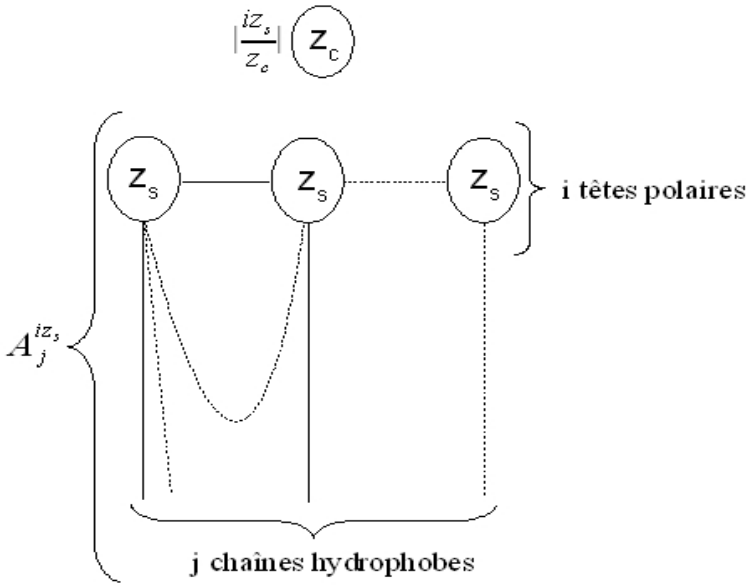


Figure I-9: Formalisme utilisé pour la description d'un tensioactif $AX_{\left|\frac{iz_s}{z_c}\right|}$ ou AX_{Ω}. Les lignes pleines décrivent un tensioactif pour lequel i=j=2.

tensioactifs monomériques, ce rapport est de 1 et n'apparaît donc pas dans la plupart des développements. Cependant, notre projet présente des systèmes plus complexes où ce rapport peut varier, aussi nous le conserverons dans les calculs. Pour simplifier la notation, on utilisera:

$$\Omega = \left|\frac{iz_s}{z_c}\right| \qquad \text{(I-6)}$$

2.2.2 Les modèles décrivant la micellisation

On a vu que la formation de micelles peut être considérée comme intermédiaire entre une séparation de phase et une formation de complexe. Cette ambivalence est reflétée par les deux modèles principaux qui ont été introduits pour décrire la micellisation : le modèle de la **pseudophase** et le modèle de la **loi d'action de masse**.

Dans le modèle de la **pseudophase**, les micelles sont décrites comme une phase organique dispersée dans l'eau, similaire à une émulsion « huile dans l'eau ». Par conséquent, lorsque la concentration en amphiphile excède la CMC, une phase micellaire apparaît dont les propriétés sont uniformes et sont typiques de la molécule. La CMC est alors vue comme une concentration de saturation au-delà de laquelle chaque nouvelle molécule tensioactive introduite viendra grossir les micelles tandis que la concentration de l'amphiphile en solution restera grossièrement constante[13]. Si on reprend le formalisme introduit au paragraphe précédent, et qu'on désigne par C la concentration totale en mol.L^{-1} de tensioactif, on peut écrire les concentrations ioniques de molécules tensioactives et de contre-ions avant la CMC:

$$\begin{aligned} [A_j^{iz_s}] &= C \\ [X^{z_c}] &= \Omega\, C \end{aligned} \qquad \text{(I-7)}$$

Après la CMC, l'approximation du modèle de la pseudophase implique que la concentration en tensioactif reste constante et égale à la CMC:

$$[A_j^{iz_s}] = CMC \qquad \text{(I-8)}$$

Chaque tensioactif introduit au-delà de la CMC vient grossir la pseudophase micellaire dispersée dans l'eau, et la concentration des micelles en mol.L^{-1} dépend du nombre d'agrégation N à la CMC:

13 *En réalité, la concentration de tensioactif libre continue à augmenter après la CMC, atteint un maximum, et diminueensuite* ***[46]****, mais cette approximation est généralement admise dans le cadre du modèle de la pseudo-phase.*

$$[A_{j,N}^{Niz_s+pz_c}]=\frac{C-CMC}{N} \tag{I-9}$$

Enfin, la concentration des contre-ions fait intervenir le degré d'ionisation des micelles:

$$\begin{aligned}[X^{z_c}]&=\Omega[CMC+(C-CMC)\alpha]\\ [X^{z_c}]&=\Omega[\alpha C+(1-\alpha)CMC]\end{aligned} \tag{I-10}$$

Dans le **modèle de la loi d'action de masse**, la micelle est vue comme un complexe réversible de monomères qui s'agrègent, et le processus de la micellisation est traité comme une réaction :

$$NA_j^{iz_s}+pX^{z_c}\rightarrow A_{j,N}^{Niz_s+pz_c} \tag{I-11}$$

Cette réaction, valide autour de la CMC, est accompagnée d'une constante d'équilibre K:

$$K=\frac{[A_{j,N}^{Niz_s+pz_c}]}{[A_j^{iz_s}]^N[X^{z_c}]^p} \tag{I-12}$$

En outre, on peut utiliser l'avancement de la réaction par unité de volume, ζ_c, qui s'exprime en mol.L^{-1}. ζ_c est la concentration de tensioactifs impliqués dans les micelles en mol.L^{-1}. On peut exprimer la concentration des amphiphiles libres en fonction de ζ_c et de la concentration totale C:

$$[A_j^{iz_s}]=C-\zeta_c \tag{I-13}$$

De même, la concentration des micelles s'écrit:

$$[A_{j,N}^{Niz_s+pz_c}]=\frac{\zeta_c}{N} \tag{I-14}$$

Enfin, la concentration des contre-ions libres s'exprime en fonction du degré d'ionisation α et de l'avancement de la réaction ζ_c:

$$[X^{z_c}]=\Omega[C-(1-\alpha)\zeta_c] \tag{I-15}$$

Les deux modèles présentés ci-dessus n'ont pas les mêmes domaines de validité. Lorsqu'on observe la variation d'une grandeur quelconque avec la concentration en tensioactif d'une solution aqueuse, la formation d'agrégats à la CMC se traduit par une transition marquée si le nombre d'agrégation est grand. Dans ce cas, la taille des micelles formées est suffisamment importante pour qu'elles puissent être considérées comme une seconde phase apparaissant dans l'eau. Le modèle de la pseudo-phase qui postule que toutes les molécules tensiactives ajoutées au-delà de la CMC viennent grossir les micelles, et idéalement que le nombre d'agrégation est infini, est adapté aux systèmes micellaires à grand nombre d'agrégation. En revanche, lorsque le nombre d'agrégation est petit, les transitions observées sont peu marquées et les micelles doivent plutôt

être vues comme des agrégats de tensioactifs mieux décrits par la loi d'action de masse. Dans ce cadre, les molécules amphiphiles ajoutées au-delà de la CMC ne vont pas toutes dans les micelles, mais sont en équilibre avec elles.

2.2.3 Thermodynamique de la micellisation

L'énergie libre de micellisation pour un amphiphile ionique monovalent à contre-ion monovalent possédant une seule chaîne hydrophobe peut être obtenue à partir de la CMC et du degré de liaison β[118] :

$$\Delta G°_M = (1+\beta)\, RT \ln CMC \qquad \text{(I-16)}$$

En nous appuyant sur le travail de Raoul Zana[118] sur les énergies de micellisation pour un amphiphile ionique quelconque, nous allons expliciter de quelle manière on peut généraliser la relation (I-16) à un amphiphile multivalent. Dans la suite de ce traitement, les concentrations sont exprimées en mole de chaînes alkyles par litre.

En se basant sur le modèle de la loi d'action de masse, l'énergie libre de micellisation par mole de chaînes alkyles $\Delta G°_M$ est obtenue à partir de la constante d'équilibre K:

$$\Delta G°_M = -\frac{RT}{jN} \ln K \qquad \text{(I-17)}$$

Si l'on introduit K (équation (I-12)) dans l'équation (I-17), et qu'on néglige la contribution de la concentration des micelles, très faible comparée aux deux autres termes, on obtient la relation:

$$\Delta G°_M \approx -\frac{RT}{jN}\left[N \ln \frac{[A_j^{iz_s}]}{j} + p \ln [X^{z_c}]\right] \qquad \text{(I-18)}$$

La condition d'électroneutralité impose la condition suivante :

$$\frac{i|z_s|}{j}[A_j^{iz_s}] = |z_c|[X^{z_c}] \qquad \text{(I-19)}$$

Si on insère la relation (I-19) dans la relation (I-18), et qu'on remplace par β l'expression $\left|\frac{pz_c}{Niz_s}\right|$, on obtient la relation générale suivante:

$$\Delta G°_M = RT\left(\frac{1}{j} + \beta\frac{\Omega}{j}\right)\ln cmc + RT\left(\beta\frac{\Omega}{j}\ln\frac{\Omega}{j} - \frac{\ln j}{j}\right) \qquad \text{(I-20)}$$

Dans l'expression ci-dessus, on fait l'approximation que $[A_j^{iz_s}] \approx cmc$ [14]. La cmc est

14 *Cette approximation est issue du modèle de la pseudo-phase qui postule que la concentration en tensioactif libre reste constante et égale à la CMC.*

exprimée en mol.L^{-1} de chaînes alkyles du tensioactif, et sera écrite en minuscule dans ce travail pour la différencier de la CMC en mole.L^{-1} de tensioactifs. Le deuxième membre à droite de l'équation est toujours petit par rapport au premier[15].

A partir de l'équation (I-20), la relation entre l'énergie libre de micellisation et la CMC de tous les amphiphiles ioniques peut être trouvée en adaptant les paramètres i, j, z_s et z_c. Ainsi, on peut trouver l'énergie libre de micellisation de façon indirecte, par la mesure de la CMC et du degré de liaison β (ou d'ionisation α). Le paragraphe suivant est consacré aux méthodes de détermination de la CMC et du degré d'ionisation utilisés dans le cadre de ce travail.

2.2.4 Effet de la température sur la micellisation

L'effet de la température sur la micellisation des tensioactifs est assez complexe puisque la CMC est minimale autour de 25°C et 50°C environ respectivement pour les amphiphiles ioniques et non-ioniques[91]. Plusieurs éléments influencent notablement la température de CMC minimale parmi lesquels la longueur de chaîne[89], et le contre-ion[73].

Les variations observées sont toutefois faibles, de sorte que la CMC peut être considérée comme relativement peu sensible à la température[58]. L'augmentation de la température entraîne une diminution de l'hydratation des têtes polaires, qui favorise la micellisation, mais également un

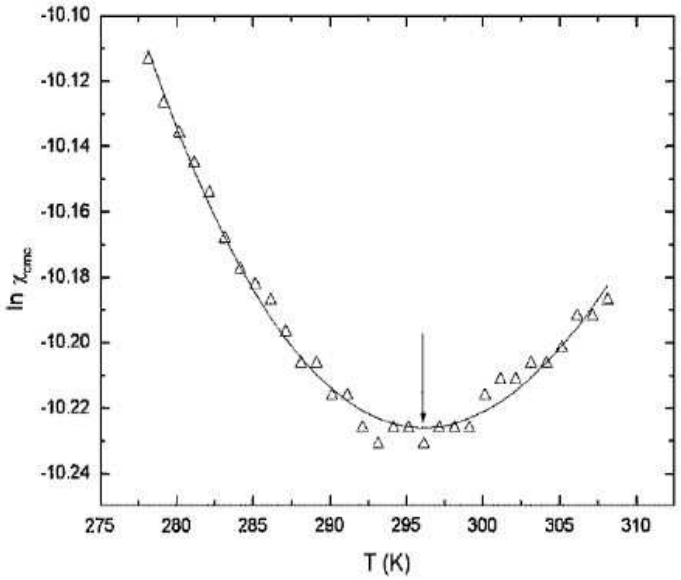


Figure I-10: Evolution du logarithme de la fraction molaire de tensioactif à la CMC x_{cmc} en fonction de la température pour le bromure de tetradecyldimethylbenzylammonium. Illustration tirée de la référence[89].

15 $cmc << \frac{\Omega}{j}$ donc $\ln cmc >> \ln \frac{\Omega}{j}$.

désordre accrû dans la structure de l'eau au voisinage des parties hydrophobes avant la CMC, qui défavorise la micellisation. La balance de ces effets opposés détermine l'évolution de la CMC sur une gamme de températures[92].

2.3 Méthodes d'étude de la micellisation

Plusieurs définitions de la CMC ont été proposées, mais la plus communément utilisée vient de Phillips[86], qui a défini la CMC comme la concentration totale C pour laquelle le changement maximum du gradient d'une propriété physique quelconque P est observé :

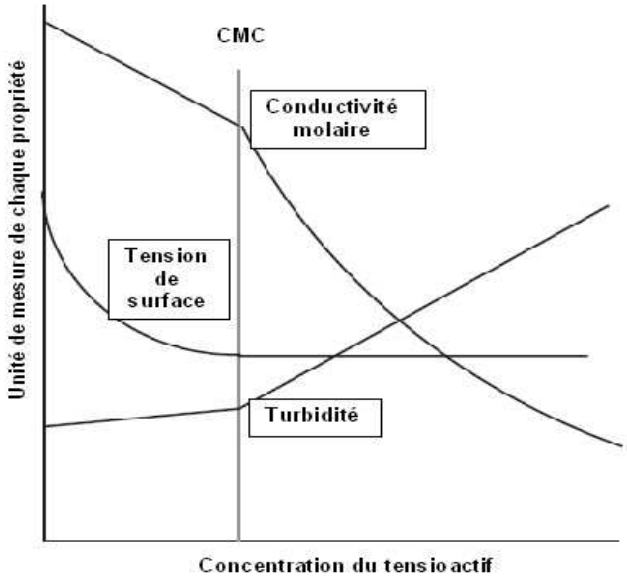


Figure I-11: Variations observées au voisinage de la CMC : exemples de la conductivité molaire, de la tension de surface et de la turbidité. Illustration adaptée de la référence [78]

$$\left(\frac{d^3P}{dC^3}\right)_{C=CMC} = 0 \qquad \text{(I-21)}$$

Ainsi, la CMC d'un tensioactif ionique peut être trouvée par la mesure de l'évolution de plusieurs propriétés physiques qui subissent une variation à la CMC : la conductivité κ, la tension de surface, la turbidité en sont quelques exemples.

La conductimétrie est une technique qui permet de tirer plusieurs informations utiles, et notamment d'obtenir la valeur de la CMC d'un amphiphile. Nous allons aborder les notions basiques relatives à la conductivité de solutions électrolytiques, puis les mettre en relation avec les

développements issus des modèles décrits ci-dessus.

2.3.1 Les paramètres décrivant les solutions électrolytiques[21]

La **conductivité κ** est définie à partir de la **conductance S** d'une solution électrolytique comme suit :

$$S=\frac{1}{R}=\kappa\frac{A}{d} \qquad \text{(I-22)}$$

La conductance S s'exprime en Siemens (S) et elle est l'inverse de la résistance R de la solution (en Ohm, Ω). A est l'aire microscopique de chaque électrode (en cm^2) et d est la distance (en cm) entre les deux électrodes. La grandeur $\frac{d}{A}$ est appelée « constante de cellule », et elle fréquemment de 1 cm^{-1}, ce qui permet alors d'identifier conductivité et conductance. Lorsque l'électrolyte dissous est un électrolyte fort, c'est-à-dire complètement dissocié, la solution a une conductivité qui varie linéairement avec la concentration ionique. On peut décrire la conductivité comme la somme de toutes les contributions des ions i présents :

$$\kappa=F\sum_i |z_i|u_i C_i \qquad \text{(I-23)}$$

où z_i est la valence, $\mathbf{u_i}$ **est la mobilité** et C_i la concentration (en $mol.cm^{-3}$) de chaque espèce ionique qui est mobile et peut supporter le courant. F est la constante de Faraday (en $C.mol^{-1}$).

La mobilité d'un ion est une grandeur spécifique qui dépend de plusieurs paramètres :

$$u_i=\frac{|z_i|e}{6\pi\eta R_i} \qquad \text{(I-24)}$$

où z_i est la charge de l'ion i, R_i est son rayon solvaté, η est la viscosité du solvant et e la charge élémentaire.

L' équation (I-24) montre que la mobilité des ions diminue lorsque leur rayon ionique hydraté augmente. L'équation (I-23) montre en outre qu'il est le seul paramètre ionique spécifique qui influence la conductivité des ions monovalents.

La conductivité étant dépendante de la concentration il a été utile d'introduire la **conductivité molaire Λ** afin de comparer directement les espèces. Elle se définit comme le rapport entre la conductivité d'une solution et sa concentration C :

$$\Lambda = \frac{\kappa}{C} \qquad \text{(I-25)}$$

On obtient ainsi une relation simple entre la conductivité κ et la concentration C:

$$\kappa(C) = \Lambda\, C \qquad \text{(I-26)}$$

Cependant, la conductivité molaire Λ n'est pas constante sur une gamme de concentration. La formation de paire d'ions dans le cas des électrolytes faibles provoque une diminution de la conductivité molaire Λ lorsque la concentration s'accroît. La valeur de la conductivité molaire quelle que soit la concentration est donnée par loi de Kohlrausch :

$$\Lambda(C) = \Lambda^\circ - K\sqrt{C} \qquad \text{(I-27)}$$

où **Λ° est la conductivité molaire à dilution infinie** et K est un coefficient qui dépend de l'électrolyte.

Les valeurs de la **conductivité molaire à dilution infinie** ont été trouvées pour de nombreux sels, et leur analyse a montré qu'on pouvait l'exprimer comme la **somme des contributions des ions présents**. Ce phénomène est connu comme la loi de Kohlrausch sur la migration indépendante des ions :

$$\Lambda^\circ = v_x \lambda^\circ_x + v_y \lambda^\circ_y \qquad \text{(I-28)}$$

v_x et v_y sont les coefficients stoechiométriques pour le cation et l'anion dans le sel[16]. λ°_x et λ°_y sont les **conductivités ioniques molaires à dilution infinie**. Elles ont été déterminées pour un grand nombre d'ions mono et polyatomiques, à 25°C, et évoluent avec la température selon un coefficient de 0,02 deg^{-1} :

$$\lambda^\circ_{i,T} = \lambda^\circ_{i,25^\circ C}[1 + 0{,}02(T - 25^\circ C)] \qquad \text{(I-29)}$$

L'équation (I-26) reliant la conductivité à la conductivité molaire peut aussi être exprimée en fonction des conductivités molaires ioniques λ_i de chaque ion i en présence :

$$\kappa = \lambda_x c_x + \lambda_y c_y \qquad \text{(I-30)}$$

Les processus de micellisation pouvant dans la plupart des cas être considérés comme se produisant en milieu dilué, on pourra alors identifier λ_i et λ_i°[17]. On obtient la relation générale suivante:

16 *Pour un tensioactif AX_Ω tel qu'on l'a décrit au paragraphe 2.2.1, la relation (I-28) s'écrit* $\Lambda^\circ = \lambda^\circ_A + \Omega\lambda^\circ_X$.

17 *Cette approximation revient à considérer que Λ=Λ°=constante dans la gamme de concentration dans laquelle la micellisation se produit (voir les équations (I-27) et (I-28)). La formation éventuelle de paires d'ions avant la CMC est alors négligée, et on considère que la conductivité κ augmente de façon strictement linéaire avec la concentration (équation (I-26) pour Λ constante). Le paragraphe 2.3.2.2 est consacré à la mise en évidence par la mesure conductimétrique de phénomènes se produisant avant la CMC (voir également la note 27).*

$$\kappa = \sum_i \lambda^\circ_i c_i \tag{I-31}$$

où i représente chaque espèce ionique en solution.

2.3.2 La méthode conductimétrique d'étude de la micellisation

On a vu au paragraphe précédent que la conductivité d'une solution évolue en fonction des concentrations de chaque espèce ionique en solution. Ainsi, lors de la formation des micelles, les concentrations du tensioactif ionique et de son contre-ion sont modifiées, ce qui se répercute sur la conductivité de la solution. Nous présenterons tout d'abord la méthode conductimétrique de détermination de la CMC, et les modèles utilisés pour estimer le degré d'ionisation des micelles à la CMC. Nous avons évoqué la possibilité pour les tensioactifs de former des agrégats prémicellaires ou des paires d'ions avant la CMC. Ces phénomènes ont des conséquences différentes sur la courbe de la conductivité avant la CMC, qui seront explicitées dans une deuxième partie.

2.3.2.1 Détermination de la CMC et du degré d'ionisation

La Figure I-12 illustre la micellisation et son impact sur la conductivité de la solution de tensioactif. En-dessous de la CMC et en l'absence d'agrégation prémicellaire[18] ou de formation de paires d'ions, la conductivité évolue linéairement en fonction de la concentration du tensioactif. A la CMC, la diminution de la mobilité des amphiphiles agrégés dans les micelles ainsi que le confinement des contre-ions provoque une rupture de pente. La micelle étant chargée, elle est une espèce ionique conductrice possédant une conductivité ionique molaire λ_M. Les pentes des deux droites avant et après la CMC sont notées S_1 et S_2 respectivement.

La CMC est fréquemment déterminée comme étant la concentration à l'intersection des deux droites extrapolées à partir des valeurs expérimentales de $\kappa_{C<CMC}$ et $\kappa_{C>CMC}$.

Si on se place dans le **cadre du modèle de la pseudophase**, on peut utiliser les équations (I-7), (I-8), (I-9) et (I-10) pour exprimer la conductivité de la solution avant et après la CMC. Pour plus de commodité, on note c_A la concentration du tensioactif ionique $[A_j^{iz_s}]$, c_X la concentration du contre-ion $[X^{z_c}]$ et c_M la concentration des micelles $[A_{j,N}^{Niz_s+pz_c}]$, tandis que C représente la

18 *Avant la CMC, il peut se produire une agrégation de quelques molécules tensioactives en raison de leur grande hydrophobie, mais en nombre insuffisant pour former une poche hydrocarbonée permettant de solubiliser des molécules hydrophobes. Ce phénomène, désigné comme une « prémicellisation » peut être détecté par la mesure conductimétrique (voir le paragraphe 2.3.2.2).*

concentration totale en mol.L^{-1} de molécule tensioactive.

Avant la CMC, la conductivité $\kappa_{C<CMC}$ est la somme des conductivités partielles du tensioactif ionique et de son contre-ion[19]:

$$\kappa = \lambda_A c_A + \lambda_X c_X \tag{I-32}$$

Si on insère (I-7) dans (I-32), on obtient l'expression suivante :

$$\begin{gathered} \kappa_{C<CMC} = (\lambda_A + \Omega \lambda_X) C \\ S_1 = \lambda_A + \Omega \lambda_X \end{gathered} \tag{I-33}$$

Après la CMC, $\kappa_{C>CMC}$ comprend un terme supplémentaire correspondant à la contribution des micelles :

$$\kappa = \lambda_A c_A + \lambda_X c_X + \lambda_M c_M \tag{I-34}$$

$\kappa_{C>CMC}$ s'exprime en insérant les équations (I-8), (I-9) et (I-10) dans (I-34):

$$\kappa_{C>CMC} = \lambda_A CMC + \lambda_X \Omega [\alpha C + (1-\alpha) CMC] + \lambda_M \left(\frac{C - CMC}{N}\right) \tag{I-35}$$

L'expression de la conductivité ionique molaire d'une micelle λ_M diffère selon les modèles. **Zana[117]**, suivi de nombreux auteurs par la suite, a fait l'**approximation qu'un tensioactif dans la micelle dont la charge n'est pas neutralisée par un contre-ion contribue à la conductivité de la**

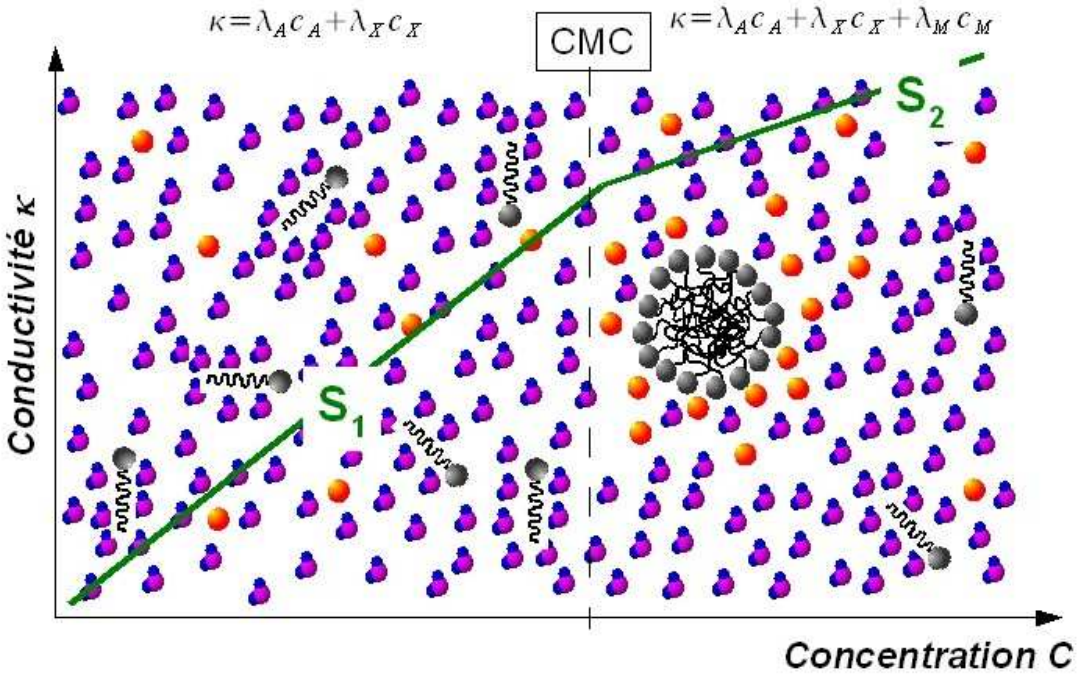


Figure I-12: Représentation de la micellisation suivie par conductimétrie. Les indices A, X et M sont attribués respectivement aux tensioactifs ioniques, aux contre-ions et aux micelles. S_1 et S_2 sont les pentes de κ(C) respectivement avant et après la CMC.

19 *On néglige ici la conductivité de l'eau pure qui est généralement de l'ordre de 1µS.cm^{-1}.*

solution dans les mêmes proportions que s'il est libre:

$$\lambda_M = N \alpha \lambda_A \tag{I-36}$$

Si on insère l'équation (I-36) dans (I-35), on obtient les expressions suivantes pour $\kappa_{C>CMC}$:

$$\kappa_{C>CMC} = (1-\alpha)(\lambda_A + \Omega \lambda_X) CMC + \alpha (\lambda_A + \Omega \lambda_X) C$$
$$S_2 = \alpha (\lambda_A + \Omega \lambda_X) \tag{I-37}$$

où K_0 est une expression faisant intervenir les conductivités ionique molaires λ_A et λ_X, le degré d'ionisation α et Ω . Si on compare les équations (I-33) et (I-37), on constate que **le degré d'ionisation peut alors être obtenu en faisant le rapport des pentes avant et après la CMC** :

$$\alpha = \frac{S_2}{S_1} \tag{I-38}$$

L'expression (I-38) a été très largement utilisée pour déduire le degré d'ionisation des mesures conductimétriques. Cependant, l'approximation (I-36) sous-estime la contribution des micelles dans la conductivité totale, et cela conduit à des valeurs surestimées pour le degré d'ionisation. De plus, cette erreur augmente avec la valeur de α[101].

Evans a proposé dans les années cinquante[30] une estimation de la conductivité ionique micellaire qui donne de meilleurs résultats pour le calcul des degrés d'ionisation[113]:

$$\lambda_M = N^{5/3} \alpha^2 \lambda_A \tag{I-39}$$

L'expression théorique de la conductivité au-delà de la CMC selon le modèle d'Evans peut être obtenue en insérant (I-39) dans l'équation (I-35), et en utilisant l'expression de S_1 (équation (I-33) pour simplifier. Ainsi, la conductivité après la CMC s'exprime en fonction de la CMC, de N, de α, de la pente S_1 avant la CMC et de la conductivité ionique molaire du contre-ion λ_X:

$$\kappa_{C>CMC} = (S_1(1-N^{2/3}\alpha^2) + \lambda_x \Omega \alpha (\alpha N^{2/3} - 1)) CMC + (\alpha^2 N^{2/3} (S_1 - \Omega \lambda_X) + \alpha \Omega \lambda_X) C \tag{I-40}$$

Lorsque le nombre d'agrégation N à la CMC a été déterminé par une autre méthode et que la conductivité ionique molaire du contre-ion λ_X est connue, les pentes S_1 et S_2 permettent de déterminer le degré d'ionisation[20]:

$$S_2 = \alpha^2 N^{2/3} (S_1 - \Omega \lambda_X) + \alpha \Omega \lambda_X \tag{I-41}$$

Ainsi, le nombre d'agrégation et le degré d'ionisation sont généralement déterminés par

20 *On peut remarquer que cette expression intègre le paramètre* $\Omega = |\frac{iz_s}{z_c}|$ *qui dépend de la structure du tensioactif et de la charge de son contre-ion. Cette formule est généralement présentée pour* Ω*=1 (voir par exemple la référence [113]).*

deux méthodes différentes. Cependant, des méthodes d'analyse des données conductimétriques plus sophistiquées ont vu le jour afin de déterminer simultanément ces deux paramètres. Des méthodes d'analyse des données conductimétriques basées sur le modèle de la pseudophase ont été créées, mais la validité de ce modèle pour les micelles de faible nombre d'agrégation est contestable comme on l'a noté au paragraphe 2.2.2, aussi des **méthodes basées sur la loi d'action de masse** sont apparues récemment (voir par exemple la référence [71]). On peut remarquer en particulier celle de Shanks et Franses[94], qui permet de déterminer la CMC, α et N par la régression non-linéaire des résultats conductimétriques expérimentaux selon une fonction établie reliant la conductivité à la concentration. Ce modèle prend en compte l'effet de la force ionique sur la micellisation, et nécessite un traitement mathématique assez complexe et un paramétrage initial soigné. Les résultats obtenus sont très satisfaisants pour la CMC et le degré d'ionisation, tandis que les estimations des nombres d'agrégation à la CMC sont plus incertaines et assez sensibles au paramétrage initial, ce qui est une limite du modèle.[21]

Plus récemment, **Jalsenjak et Tezak** ont proposé une méthode également basée sur le modèle de la loi d'action de masse[46], mais qui n'intègre pas la force ionique dans les paramètres. C'est une méthode beaucoup plus simple à appliquer, qui ne nécessite pas d'introduire la valeur de la CMC dans le paramétrage initial et qui permet d'estimer simultanément α et N. Une régression non-linéaire est menée sur la dérivée des résultats conductimétriques expérimentaux en fonction de la concentration, $\frac{d\kappa}{dC}$, et selon une fonction établie à partir du modèle de la loi d'action de masse, pour les tensioatifs monomériques à contre-ion monovalent. Le traitement de Jalsenjak et Tezak ne vaut donc que pour des molécules amphiphiles pour lesquelles Ω=1. Le modèle a été testé avec succès sur deux tensioactifs très connus, le SDS et le C_{12}TAB, pour lesquels les données expérimentales disponibles ont pu être comparées avec les valeurs obtenues.

2.3.2.2 *Prémicellisation et formation de paires d'ions*

Les travaux de Raoul Zana[120] sur le comportement des tensioactifs en solution à concentration inférieure à la CMC ont permis de préciser les effets induits par la formation de paires d'ions ou d'agrégats prémicellaires sur les mesures conductimétriques décrites ci-dessus.

La Figure I-13 compare de façon schématique les effets de la formation de paires d'ions (à gauche) et d'agrégats prémicellaires (à droite) par rapport à une solution idéale dans laquelle

21 *D'autres études s'appuyant sur le modèle de Shanks et Franses ont également été proposés (voir par exemple la référence [23]).*

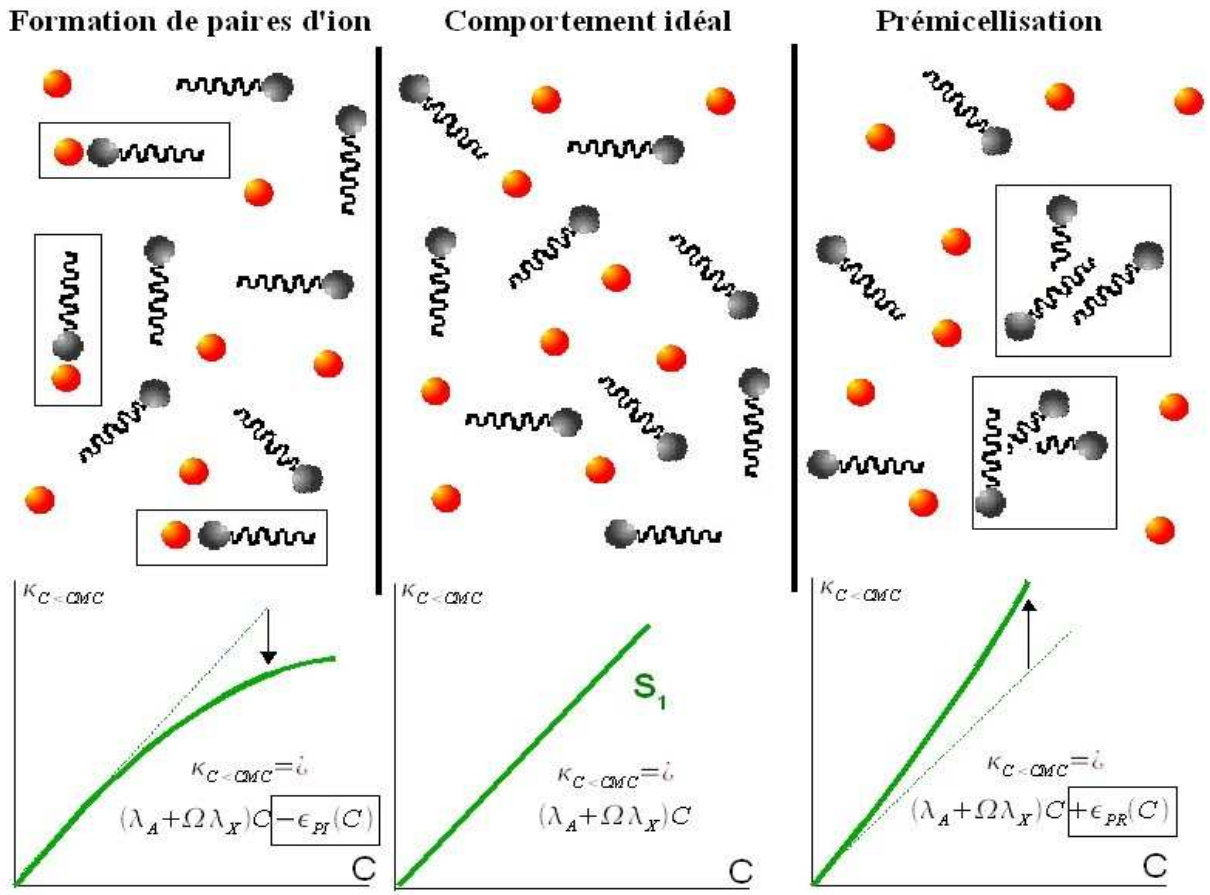


Figure I-13: Effet de la formation de paires d'ions et d'agrégats prémicellaires sur la conductivité d'une solution de tensioactif avant la CMC.

toutes les espèces ioniques présentes sont dissoutes isolément. Le comportement « idéal », représenté au centre de la figure, entraîne une évolution linéaire de la conductivité avec la concentration selon les équations décrites au paragraphe précédent. Lors de la formation de paires d'ions, les molécules tensioactives et les contre-ions impliqués dans la liaison ne participent plus à la conductivité totale de la solution, de sorte que celle-ci est inférieure à celle obtenue pour un comportement idéal. On a vu au paragraphe 2.3.1 que la conductivité molaire Λ diminue lorsque la concentration augmente, ce qui implique que l'effet de la formation de paires d'ions sur la conductivité avant la CMC $\kappa_{C<CMC}$ s'accroît avec la concentration. Selon Zana, la formation de paire d'ions n'est sensible que si les systèmes ont une CMC suffisamment élevée pour que ce phénomène puisse apparaître, c'est-à-dire pour les systèmes à courte chaîne hydrophobe.

Les agrégats prémicellaires se distinguent des micelles car ils sont composés de quelques molécules tensioactives ne permettant pas de créer une véritable poche hydrocarbonée permettant la dissolution de molécules hydrophobes. En outre, la disposition des têtes polaires au sein de ces agrégats ne permet pas d'établir un champ électrostatique suffisant pour confiner les contre-ions, de sorte qu'ils sont totalement ionisés : le degré d'ionisation α de ces assemblages est donc de 1, et

tous les contre-ions participent donc à la conductivité totale de la solution. Si on utilise la formule d'Evans (équation (I-39)) pour estimer la conductivité d'un agrégat prémicellaire pour lequel α=1, on constate qu'elle est supérieure à la somme des conductivités des tensioactifs qui le composent[22]. Ainsi, la conductivité totale d'une solution contenant de tels agrégats est supérieure à la conductivité d'une solution idéale de même concentration, et la courbe conductimétrique est déviée vers l'axe des ordonnées.

2.3.3 La méthode tensiométrique

Comme on l'a vu au paragraphe 1.1 de ce chapitre, l'adsorption aux interfaces des molécules tensioactives est l'une des voies possibles pour limiter l'interaction des chaînes hydrophobes avec l'eau. Lorsque des molécules tensioactives sont ajoutées à de l'eau pure à concentration inférieure à la CMC, la seule possibilité pour elles de réduire leur énergie libre est de se placer aux interfaces lorsque celles-ci sont favorables. Ainsi, l'interface air-eau se remplit progressivement de molécules amphiphiles (voir la Figure I-14) lorsque la concentration C est augmentée, réduisant ainsi la tension de surface γ. Au-delà de la CMC, les tensioactifs ajoutés s'insèrent dans les micelles au lieu de se mettre à l'interface air-eau, et la tension de surface cesse de décroître pour se stabiliser.

Dans la pratique, la détermination directe du nombre de molécules adsorbées à l'interface est difficile à réaliser[23], aussi on utilise très couramment une méthode indirecte basée sur la mesure de la tension de surface en fonction de la concentration. Traditionnellement, on trace l'évolution de la tension de surface en fonction du log de la concentration, car la pente de cette courbe est une mesure de la concentration de surface des amphiphiles. En effet, l'équation d'adsorption de Gibbs relie la tension de surface du solvant à la concentration excédentaire de surface Γ_i et au potentiel chimique μ_i de chaque espèce i en solution[92], c'est-à-dire de l'amphiphile et de ses contre-ions:

$$d\gamma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i \qquad \text{(I-42)}$$

La concentration excédentaire de surface Γ_i peut être assimilée au nombre de moles de chaque espèce par unité d'aire interfaciale[82][24]. Le potentiel chimique μ_i d'une espèce i est relié à

22 *α^2=1, c'est le facteur $N^{5/3}$ qui détermine alors la conductivité des agrégats, et $N^{5/3}\lambda_A > N\lambda_A$.*

23 *La réflectivité des neutrons à l'interface air-eau est une technique relativement récente qui permet la mesure directe de la quantité de molécules adsorbées. A ce sujet, les travaux des groupes de R. K. Thomas et J. Penfold sont tout particulièrement intéressants (voir par exemple les références [98][100][6][56][84][57][75]). D'autres méthodes peuvent être utilisées parmi lesquelles la spectroscopie de réflectivité différentielle infrarouge (IRRAS).*

sa concentration C_i[25] de telle sorte que l'équation (I-42) peut s'écrire[92]:

$$d\gamma = -RT \sum_i \Gamma_i d\ln C_i \qquad \text{(I-43)}$$

où R est la constante des gaz parfaits et T la température.

Pour des solutions de tensioactifs ioniques complètement dissociés, en utilisant le formalisme présenté au paragraphe 2.2.1 de ce chapitre, l'expression (I-43) devient:

$$d\gamma = -RT\left[\Gamma_A d\ln C_A + \Gamma_X d\ln C_X\right] \qquad \text{(I-44)}$$

Cette expression se simplifie si on considère que l'interface doit satisfaire la condition d'électroneutralité $\Gamma_X = \Omega\Gamma_A$, où Ω est le rapport des charges $\left|\frac{iz_s}{z_c}\right|$ que nous avons déjà rencontré:

$$d\gamma = -(1+\Omega)RT\,\Gamma_A d\ln C \qquad \text{(I-45)}$$

La grandeur $1+\Omega$ est appelée « préfacteur », et dans la littérature elle est généralement notée n, m ou P, cette dernière notation étant celle que nous retenons ici. Ainsi, on peut écrire la concentration excédentaire de surface Γ_A:

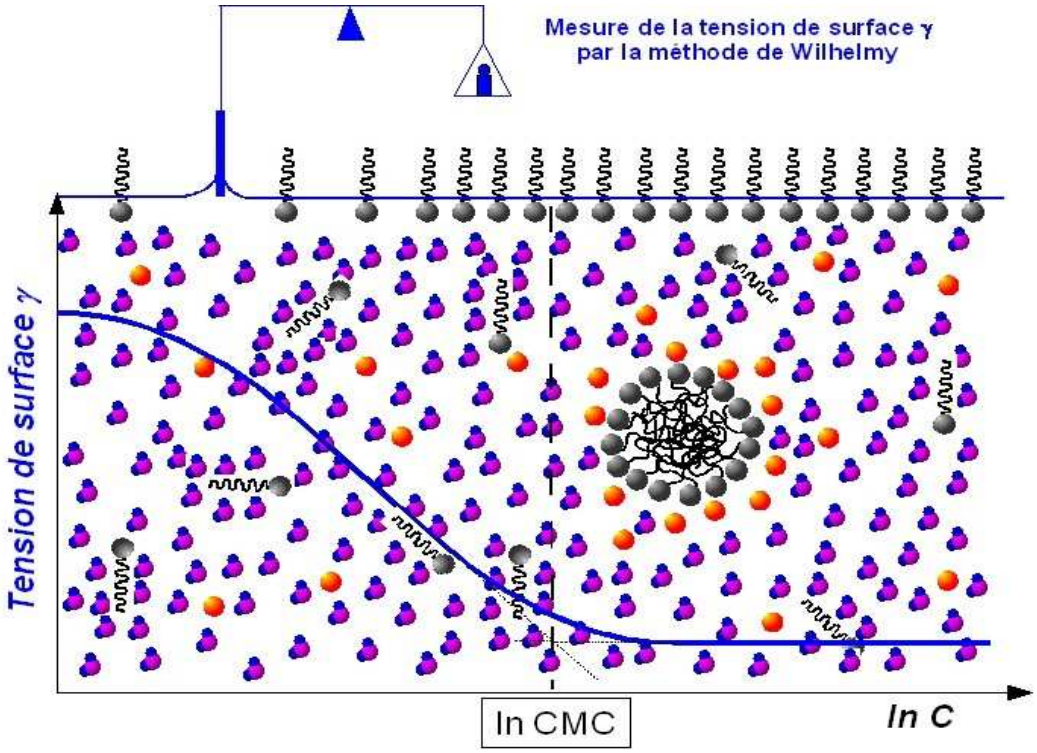


Figure I-14: Représentation de la micellisation suivie par mesure de la tension de surface en fonction de la concentration. Exemple de mesure par la méthode de Wilhelmy.

24 *En r* ... *antité présé* ... *nodèle hypo* ... *omme une* ...

25 *En r* ... *ndant, l'approximation $a_i = C_i$ est courante à faible concentration bien qu'elle ait été remise en cause récemment (voir la référence [28])*

$$\Gamma_A = \frac{-1}{PRT} \frac{d\gamma}{d \ln C}$$
$$\Gamma_A = \frac{-1}{2{,}303\, PRT} \frac{d\gamma}{d \log C} \qquad \text{(I-46)}$$

Si on observe la courbe expérimentale typique représentée à la Figure I-14, on observe qu'elle devient linéaire un peu avant la transition de la micellisation, c'est-à-dire que la concentration excédentaire de surface Γ_A est constante dans cette gamme de concentration. Ceci indique que l'interface, après s'être remplie, a atteint la saturation, et que la diminution de la tension de surface est dûe à une augmentation de la concentration du milieu[92]. La valeur du log de la CMC est trouvée à l'intersection des deux droites extrapolées avant et après la transition, comme représenté à la Figure I-14.

L'équation (I-46) permet en théorie de déterminer l'aire par molécule à l'interface air-eau, mais ceci dépend de la valeur du préfacteur P. Le préfacteur P dépend du nombre d'espèces ioniques qui composent le tensioactif, ainsi, en théorie, pour les amphiphiles monomériques à contre-ion monovalent, P=2, tandis que pour les amphiphiles dimériques à contre-ion monovalent, P=3. Cependant, de nombreuses études contradictoires ont montré que la valeur de P pouvait s'écarter notablement de ces valeurs théoriques (en général, les valeurs reportées sont inférieures aux valeurs attendues). Les approximations qui ont conduit à écrire l'équation (I-45) sont sans doute à l'origine de cet écart. Plusieurs raisons ont donc été invoquées, à commencer par une dissociation incomplète des tensioactifs en solution (ou formation de paires d'ions, selon Alami et al., sur une suggestion de Devinsky[1]). Cette hypothèse n'est pas unique, car il existe des systèmes complètement dissociés qui présentent un préfacteur inférieur à la valeur théorique attendue[120]. Il a été montré que la présence d'impuretés, notamment les ions polyvalents, affecte drastiquement la valeur du préfacteur[28], même à très faible concentration. Ceci est sans doute la principale cause des écarts observés pour la valeur du préfacteur. Les expériences de tensiométrie sont connues pour être extrêmement sensibles à la présence d'impuretés, au point que cette méthode est parfois utilisée pour vérifier la pureté de produits, en recherchant la présence d'un minimum sur la courbe tensiométrique.

2.3.4 La méthode colorimétrique

Le spectre UV-visible d'un colorant n'est pas le même s'il est réalisé dans l'eau pure ou dans une solution micellaire. En effet, l'interaction du colorant avec les micelles se traduit par un

déplacement des pics caractéristiques du colorant (voir la Figure I-15). Ainsi, on peut détecter la micellisation en mesurant l'absorbance d'une solution de colorant en augmentant progressivement la concentration totale du tensioactif. Dans la pratique, la quantité de colorant ajouté doit être très faible afin d'éviter de perturber la formation de micelles. Il faut donc choisir un colorant possédant un coefficient d'extinction élevé afin de pouvoir le détecter à très faible concentration. Voici quelques colorants très utilisés pour étudier la micellisation : la fluorescéine, l'érythrosine, le chlorure de pinacyanol, l'éosine Y, la merocyanine 540, l'orange de méthyle et la rhodamine 6G. Toutes ces molécules ont un spectre d'absorbance très sensible à leur environnement, le déplacement des pics se produisant sur plusieurs dizaines de nanomètres lors de la micellisation.

L'ajout de colorant à une solution de tensioactif, même en très faible quantité, se traduit par une diminution des CMC mesurées par ce biais[82]. Cet effet est d'autant plus important que la CMC est faible par rapport à la concentration du colorant. Un autre effet important est à noter, relatif à l'utilisation de colorants ioniques de signe opposé aux micelles. Ces molécules sont généralement de poids moléculaire élevé, et comprennent des structures aromatiques qui induisent aisément la formation d'un sel insoluble avec une molécule amphiphile de signe opposé.

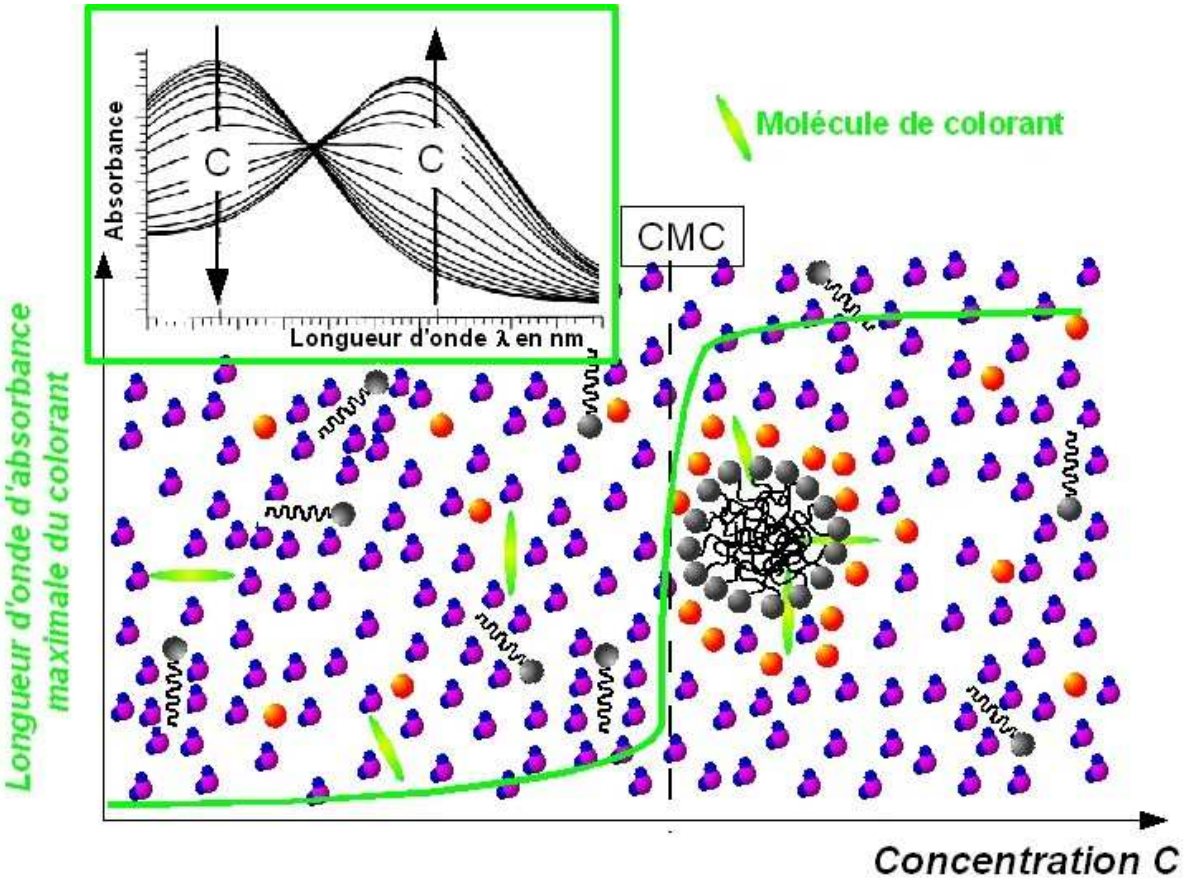


Figure I-15: Représentation de la micellisation suivie par mesure de l'absorbance d'un colorant en fonction de la concentration.

Le précipité formé reste en suspension dans la solution, et échappe à la détection spectroscopique. A la micellisation, les micelles redissolvent ce précipité, et le changement de couleur attribué à la micellisation est perçu. Cependant, la formation du sel insoluble avant la CMC consomme du tensioactif qui ne participe pas à la formation de micelles, ce qui introduit une erreur sur la détermination de la CMC[82]. Lorsque la micellisation a lieu à des concentrations largement supérieures à la concentration du colorant, cette erreur peut cependant être négligée. A faible CMC en revanche, il faut s'assurer qu'une telle précipitation saline ne se produise pas.

3 EFFET DE LA STRUCTURE MOLÉCULAIRE DU TENSIOACTIF ET DES ADDITIFS SUR LES PROPRIÉTÉS DES AGRÉGATS

Les forces qui gouvernent la micellisation, la solubilité et la morphologie des agrégats formés sont variables d'un tensioactif à l'autre, et sont modifiées par la présence d'additifs neutres ou salins. L'objectif de cette partie est de déterminer l'influence de la structure moléculaire sur les propriétés d'agrégation des molécules amphiphiles. La bibliographie relative à ce sujet est extrêmement vaste aussi seules les grandes lignes seront abordées afin d'introduire les éléments essentiels à la compréhension des phénomènes étudiés par la suite. Les effets ioniques seront notamment présentés de façon très simplifiée, et feront l'objet d'une étude plus approfondie dans la quatrième partie. La première partie présente les effets généralement observés sur la micellisation et la solubilité des tensioactifs. Nous verrons ensuite l'influence de la structure moléculaire sur la morphologie et la taille des agrégats. Lorsque on augmente la concentration bien au-delà de la CMC et si le tensioactif est soluble, des phases nouvelles (mésophases) apparaissent dans lesquelles l'amphiphile adopte des stratégies conformationnelles variables afin de s'accomoder de la restriction volumique qu'il subit. Ainsi, les agrégats formés seront dépendants de la température et de la concentration, de sorte que pour chaque amphiphile on peut construire un diagramme de phase qui peut être extrêmement complexe. La dernière partie présentera brièvement les mésophases les plus courantes, notamment les phases liquides cristallines souvent rencontrées dans la littérature relative aux tensioactifs.

3.1 Effet de la structure moléculaire du tensioactif et des additifs sur la micellisation et la solubilité

On peut décrire une molécule amphiphile comme composée de deux fragments, la chaîne hydrophobe et la tête hydrophile. Dans le cas des amphiphiles ioniques, le contre-ion peut être vu comme faisant partie de la tête polaire ou comme une troisième entité distincte, cette dernière option étant celle que nous avons retenue dans cet exposé. L'effet de la longueur de chaîne hydrophobe et des modifications structurales seront abordés tout d'abord, puis nous décrirons l'influence de la nature et de la taille de la tête polaire sur la CMC, le degré d'ionisation, le nombre d'agrégation et l'aspect thermodynamique de la micellisation. Nous présenterons ensuite quelques éléments fondamentaux concernant l'effet de la nature du contre-ion sur les paramètres de la micellisation. Pour finir, nous aborderons l'effet de l'ajout d'additifs neutres et salins sur la

micellisation.

3.1.1 Influence de la partie hydrophobe

La longueur de la chaîne hydrophobe est un facteur majeur qui influence drastiquement la micellisation et la solubilité des amphiphiles. Pour un tensioactif donné, **la relation entre log CMC et le nombre de carbones m de la chaîne hydrophobe est linéaire** jusqu'à 16 carbones au moins[78][38]:

$$\log CMC = A - Bm \qquad \text{(I-47)}$$

Au-delà de 16 carbones, il arrive que la CMC ne décroisse plus aussi vite en raison du phénomène de prémicellisation, favorisée par la grande hydrophobie du tensioactif et qui permet de stabiliser suffisamment le système pour « retarder » la formation de micelles. Le Tableau I-3 rassemble quelques valeurs de CMC pour des tensioactifs de longueurs différentes.

Les paramètres A et B sont connus sous le nom de constantes de Klevens, et sont disponibles dans la littérature pour de nombreux tensioactifs[26]. La valeur de A est approximativement constante pour une tête polaire ionique particulière, tandis que B peut être considéré comme constant et égal à log 2 pour tous les tensioactifs ioniques dotés d'une seule chaîne hydrophobe et d'une tête polaire. Si on considère que l'allongement de la chaîne alkyle intensifie l'effet hydrophobe tout en ne modifiant pas la répulsion stérique entre les têtes polaires, les constantes de Klevens peuvent être vues comme les contributions de chaque effet : A est spécifique d'un couple ionique constituant la tête polaire, et B reflète l'effet de l'insertion d'un CH_2 supplémentaire dans la poche micellaire[78].

L'allongement de la chaîne hydrophobe a aussi pour conséquence d'augmenter le nombre d'agrégation N des structures micellaires formées[78], comme on peut le voir dans le Tableau I-2.

Comme le log de la CMC, la température de Krafft varie elle aussi linéairement avec le nombre de carbones m de la chaîne alkyle, mais dans l'autre sens. **Dans ce cas, l'allongement de la chaîne se traduit par une augmentation de la T_K**[38].

Les modifications structurales sur les chaînes alkyles des amphiphiles auront des répercussions sur la micellisation. A ce sujet, l'ouvrage de Drew Myers[78] est particulièrement détaillé et présente de nombreux exemples. La présence sur la chaîne d'une insaturation augmente

26 *Les CMC de très nombreux tensioactifs monomériques sont connues, et le livre de Milton Rosen[92] en propose une liste impressionnante.*

la CMC d'une tensioactif d'un facteur 3 à 4 par rapport à son homologue saturé. La présence d'un groupement hydrophile dissocié de la tête polaire, tel qu'un atome d'oxygène, d'azote, ou le remplacement d'un proton éthylénique par un groupement hydroxyle augmente également la CMC. La substitution des hydrogènes de la chaîne aliphatique par des fluors se traduit en revanche par une diminution très importante de la CMC d'un amphiphile : on peut estimer grossièrement que la CMC d'un tensioactif à m groupements CF_2 équivaut à celle de son homologue hydrocarboné à 1,5 m carbones environ (2m carbones selon Myers[76]).

Les modifications structurales des chaînes influencent également la T_K : la présence d'une insaturation ou d'un groupement hydrophile sur la chaîne induit une diminution de la T_K d'un amphiphile par rapport à celle de son homologue entièrement hydrocarboné (voir le Tableau I-4 au paragraphe suivant). Le remplacement par une chaîne fluorocarbonée provoque l'effet inverse : la T_K d'un tensioactif comprenant m CF_2 sera sensiblement identique à celle du même tensioactif hydrocarboné à 2m carbones environ.

Enfin, on peut noter que l'allongement de la chaîne hydrophobe n'influence pas notablement le ratio CMC/C_{20}[92]. En revanche, la présence de branchements sur la chaîne hydrophobe, ou son remplacement par une chaîne fluorocarbonée augmentent sensiblement le ratio CMC/C_{20}. Selon Rosen, ceci provient de la difficulté plus grande pour les tensioactifs de tasser les chaînes hydrophobes dans les micelles sphériques plutôt qu'à l'interface plane.

3.1.2 Influence de la tête polaire

La nature et la taille de la chaîne hydrophobe influencent la micellisation par leur impact sur l'effet hydrophobe impliqué dans ce processus. Les modifications structurales de la tête polaire joueront sur l'autre force déterminante, la répulsion entre les têtes polaires. On peut noter ici que pour la même longueur de chaîne, les tensioactifs non ioniques ont une CMC inférieure d'un

Tensioactif	Température (°C)	Nombre d'agrégation
$C_{10}H_{21}SO_3^-\ Na^+$	30	40
$C_{12}H_{25}SO_3^-\ Na^+$	40	54
$(C_{12}H_{25}SO_3^-)_2Mg^{2+}$	60	107
$C_{12}H_{25}SO_4^-\ Na^+$	23	71
$C_{14}H_{29}SO_3^-\ Na^+$	60	80
$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3^+Br^-$	23	50

Tableau I-2: Nombres d'agrégation à la CMC de quelques tensioactifs de longueurs de chaîne et de têtes polaires différentes. Illustration tirée de la référence[78].

facteur 10 environ à celle des tensioactifs ioniques[78], ces derniers subissant une répulsion électrostatique importante qui défavorise la formation de micelles.

Avant de parler des variations de CMC, intéressons-nous à l'effet de la tête hydrophile sur le nombre d'agrégation à la CMC (voir le Tableau I-2). On peut dire simplement que plus la tête polaire d'un amphiphile est hydrophile, plus le nombre d'agrégation à la CMC des micelles formées est réduit.

Lorsque le groupement hydrophile est déplacé sur la chaîne hydrophobe depuis sa traditionnelle place terminale vers une position plus centrale, la CMC du tensioactif augmente. La molécule est alors composée de deux fragments hydrophobes plus ou moins longs reliés à la tête, et il a été montré que l'allongement du fragment le plus court a environ deux fois moins d'effet sur la CMC que l'allongement de la chaîne principale[30]. Cet exemple illustre l'importance de la contrainte stérique dans la formation de micelles.

Parmi les amphiphiles cationiques, on observe que la CMC est plus faible pour une tête polaire pyridinium que pour un ammonium quaternaire, probablement en raison d'un meilleur empilement des pyridiniums plans par rapport à la structure pyramidale des ammoniums quaternaires[92]. En général, une tête polaire grosse et/ou hydratée défavorise la micellisation. Le Tableau I-3 donne quelques exemples de tensioactifs présentant la même longueur de chaîne et pour lesquels la nature de la tête polaire a été variée. Le remplacement d'une tête polaire ammonium NH_3^+ par un triméthyl ammonium $N(CH_3)_3^+$ (cas o) augmente effectivement la CMC.

Chaîne hydrophobe			Tête hydrophile	Température (°C)	CMC (mM)
$C_{12}H_{25}$			$COO^- K^+$	25	12.5
			$SO_3^- K^+$	25	9.0
			$SO_3^- Na^+$	25	8.1
			$H_3N^+ Cl^-$	30	14
			$(CH_3)_3N^+ Cl^-$	30	20
			$(CH_3)_3N^+ Br^-$	25	16
$C_{16}H_{33}$	o		$H_3N^+ Cl^-$	55	0.85
	o	x	$(CH_3)_3N^+ Cl^-$	30	1.3
			$(CH_3)_3N^+ Br^-$	60	1.0
		x	$(CH_3)_2C_2H_4OH\ N^+Cl^-$	30	1.2
		x	$(CH_3)(C_2H_4OH)_2N^+ Cl^-$	30	1.0
		x	$(C_2H_4OH)_3N^+ Cl^-$	30	1.0

Tableau I-3: CMC de quelques tensioactifs de même longueur de chaîne à têtes polaires différentes. Illustration tirée de la référence [78].

On constate cependant que la nature de la tête polaire a un impact beaucoup moins prononcé sur la micellisation que les modifications de la chaîne hydrophobe. Ceci reflète l'importance majeure de l'effet hydrophobe par rapport à la répulsion entre les têtes polaires dans le processus de formation des micelles.

Un effet est toutefois intéressant à noter dans le Tableau I-3. On observe que la substitution des méthyls de la tête polaire des chlorures d'alkylammonium quaternaires par des groupements hydroxyethyls se traduit par une légère diminution de la CMC (cas x), contrairement à ce que nous aurions pu prédire au vu de l'hydrophilie de ces groupements et de la contrainte stérique induite. Un effet similaire est observé pour les tensioactifs de formule générale $R(OCH_2CH_2)_xOSO_3^-Na^+$, dont la CMC diminue lorsque x augmente (non représenté)[78]. De plus, la T_K, dont l'évolution en fonction d'un paramètre évolue traditionnellement en sens inverse de la CMC, diminue également avec l'accroissement de x (voir le Tableau I-4 cas #, pour les chaînes en C_{16}). Les raisons de ce comportement inhabituel ne sont pas complètement éclaircies, mais indiquent qu'il est parfois difficile d'interpréter les comportements de tous les tensioactifs selon les même règles simples[78].

Si la CMC subit de faibles variations dûes au changement de la tête polaire, la T_K des tensioactifs y est en revanche très sensible. Quelques exemples sont présentés au Tableau I-4, et on trouvera une liste beaucoup plus complète de T_K de divers tensioactifs monomériques dans

	Tensioactif	T_K (°C)
X	$C_{12}H_{25}SO_3^-Na^+$	38
X	$C_{14}H_{29}SO_3^-Na^+$	48
	$C_{16}H_{33}SO_3^-Na^+$	57
	$C_{12}H_{25}OSO_3^-Na^+$	16
X	$C_{14}H_{29}OSO_3^-Na^+$	30
	$C_{16}H_{33}OSO_3^-Na^+$	45
	$C_{10}H_{21}CH(CH_3)C_6H_4SO_3^-Na^+$	32
	$C_{12}H_{25}CH(CH_3)C_6H_4SO_3^-Na^+$	46
	$C_{14}H_{29}CH(CH_3)C_6H_4SO_3^-Na^+$	54
	$C_{16}H_{33}CH(CH_3)C_6H_4SO_3^-Na^+$	61
#	$C_{16}H_{33}OCH_2CH_2OSO_3^-Na^+$	36
#	$C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_2OSO_3^-Na^+$	24
#	$C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_3OSO_3^-Na^+$	19
	$C_{10}H_{21}COOC(CH_2)_2SO_3^-Na^+$	8
	$C_{12}H_{25}COOC(CH_2)_2SO_3^-Na^+$	24
	$C_{14}H_{29}COOC(CH_2)_2SO_3^-Na^+$	36
	$C_{10}H_{21}OOC(CH_2)_2SO_3^-Na^+$	12
	$C_{12}H_{25}OOC(CH_2)_2SO_3^-Na^+$	26
	$C_{14}H_{29}OOC(CH_2)_2SO_3^-Na^+$	39

Tableau I-4: Températures de Krafft de quelques tensioactifs. Illustration tirée de la référence [78].

l'ouvrage de Rosen[92]. On a vu que la T_K dépend principalement de la stabilité de l'état solide du sel formé et celle-ci est largement influencée par les variations de taille et de nature de la tête polaire. On observe par exemple que le retrait d'un CH_2 sur la chaîne hydrophobe du tensioactif $RSO_3^-Na^+$ se traduit par une diminution de la T_K plus faible que celle observée pour l'ajout d'un O à la tête polaire (cas x).

Enfin, on peut noter que le ratio CMC/C_{20} est largement augmenté si la tête polaire d'un amphiphile est plus grosse[92], ce qui indique que la micellisation est davantage défavorisée par rapport à l'adsorption. Ceci indique que l'effet des contraintes stériques a plus d'impact sur la micellisation que sur l'adsorption à l'interface, comme nous l'avions évoqué au paragraphe précédent relatif à l'influence de la chaîne hydrophobe.

3.1.3 Influence du contre-ion

Les modifications structurales de la tête polaire ont un impact important sur la T_K et plus réduit sur la micellisation. Dans le cas des tensioactifs ioniques, le contre-ion peut être considéré comme faisant partie intégrante de la tête polaire car il en influence beaucoup les propriétés. Ainsi, la nature du contre-ion a un impact important sur les processus sensibles aux modifications de la partie hydrophile du tensioactif.

Le degré d'ionisation α[27] qui mesure l'affinité des contre-ions pour la surface micellaire varie selon Rosen[92] en fonction du rayon hydraté, de la polarisabilité et de la valence des contre-ions : un petit rayon hydraté, une polarisabilité ou une charge de l'ion importante favorisent un faible degré d'ionisation, c'est-à-dire la formation de micelles peu ionisées. Il a aussi été montré qu'une diminution du degré d'ionisation s'accompagne d'une diminution de l'aire par molécule[117]. Ce rapprochement des têtes polaires est permis par l'écrantage induit par les contre-ions davantage liés aux micelles, qui réduit la répulsion électrostatique entre les têtes polaires.

La CMC d'un tensioactif particulier reflète le degré de liaison des contre-ions à la micelle, lequel est influencé par la nature du contre-ion. Rosen[92] introduit quelques règles empiriques pour relier CMC et α aux propriétés du contre-ion, rassemblées dans la Figure I-16. Pour le sulfate de lauryle $C_{14}H_{29}SO_4^-$ par exemple, il a été montré que la CMC et le degré d'ionisation diminuent dans l'ordre des contre-ions $Li^+>Na^+>K^+>Cs^+>N(CH_3^+)_4>N(C_2H_5)_4^+>Ca^{2+}\approx Mg^{2+}$, c'est-à-dire lorsque leur polarisabilité et/ou leur charge augmentent, ou que leur rayon hydraté diminue[87]. En outre, lorsque le contre-ion est une amine $R\text{-}NH_3^+$, la CMC diminue avec l'allongement de la chaîne

27 *Les degrés d'ionisation présentés dans l'ouvrage de Rosen sont obtenus par le rapport des pentes S_2/S_1.*

hydrophobe[75]. Pour les sels de dodecyltrimethylammonium, ou dodecylpyridinium, Mukerjee a montré que la CMC et le degré d'ionisation diminuent dans l'ordre $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$[69], ce qui correspond également à une polarisabilité croissante et un rayon hydraté décroissant.

Les classements ioniques observés correspondent aux séries de Hofmeister présentées à l'Annexe I car la polarisabilité des ions à laquelle est lié l'effet de Hofmeister détermine aussi le degré d'ionisation des micelles. Dans les exemples présentés ci-dessus, les ions les plus polarisables ou les plus chaotropes sont ceux pour lesquels le degré d'ionisation est le plus faible. Les ions multivalents représentent toutefois une exception notable : leur charge semble avoir un effet prépondérant sur la micellisation de sorte qu'ils sont tous classés du côté des ions les plus chaotropes.

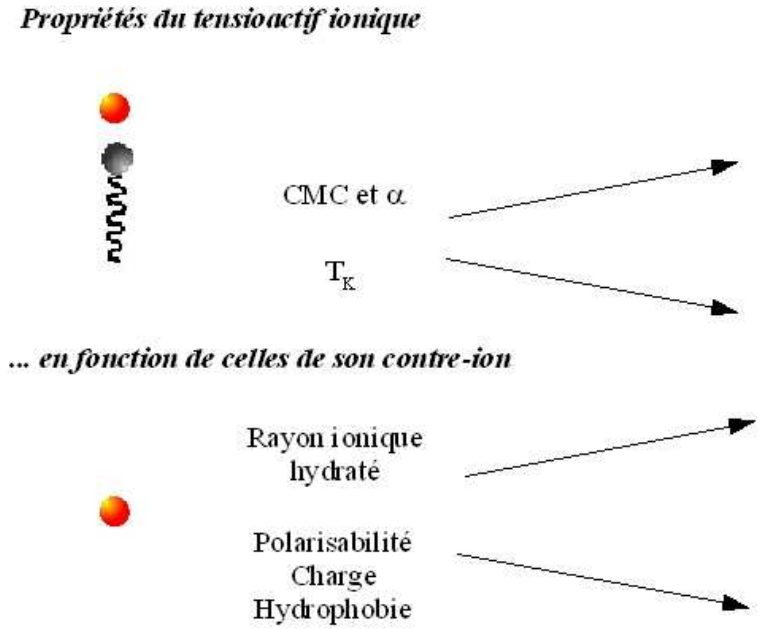


Figure I-16: Effets généralement observés du contre-ion sur la CMC et le degré d'ionisation micellaire d'un tensioactif ionique quelconque.

En résumé, les micelles ioniques dont les contre-ions sont davantage confinés ont un caractère plus « non ionique » que celles possédant un degré d'ionisation élevé : leur CMC est plus faible, de même que leur solubilité (leur T_K est plus élevée). De plus, les micelles à faible degré d'ionisation ont un nombre d'agrégation à la CMC plus élevé car la proximité des contre-ions permet un empilement plus compact des molécules tensioactives[85].

L'effet du contre-ion sur la température de Krafft est très important, reflétant l'importance de la tête hydrophile dans la dissolution. Selon Rosen[85], l'effet du contre-ion sur la T_K des tensioactifs anioniques suit l'ordre $Li^+ < NH_4^+ < Na^+ < K^+$, cependant Björn Lindman[54] remarque quant à lui qu'aucune généralité ne peut être faite car cet ordre est valable pour les n-

alkylsulfonates et les alkylsulfates, mais c'est l'ordre inverse qui est observé pour les alcanoates. Pour les tensioactifs cationiques, on observe que la T_K augmente dans l'ordre $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$, un ordre pour lequel la polarisabilité augmente et le rayon ionique hydraté diminue légèrement. La T_K augmente également avec l'hydrophobie et la charge du contre-ion, l'importance relative de chaque effet impliqué étant assez difficile à démêler.

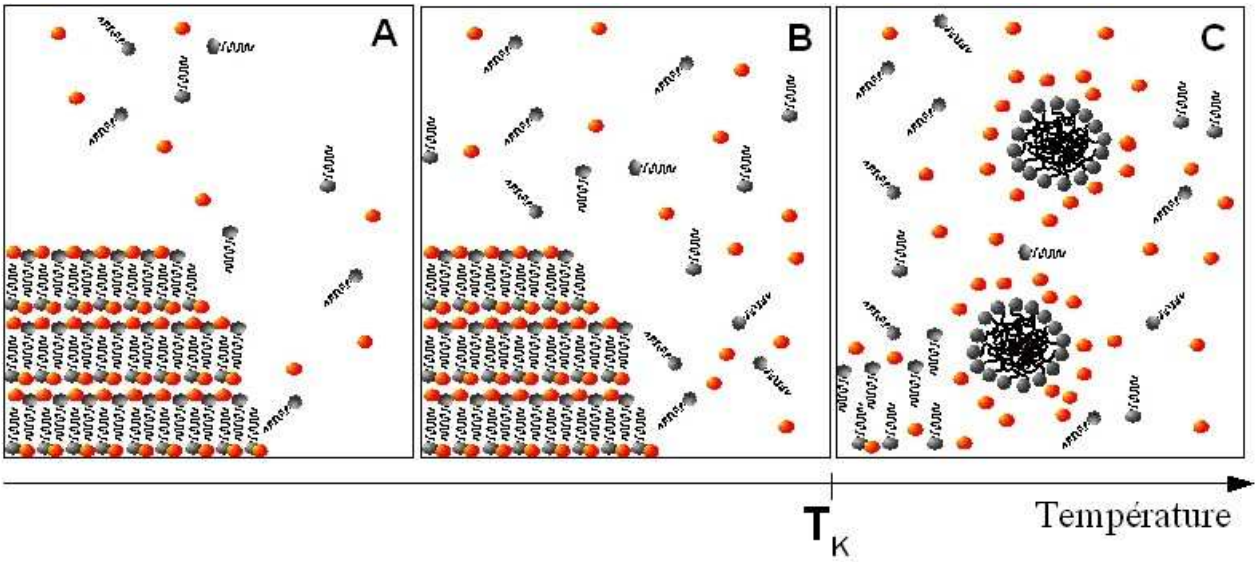


Figure I-17: Illustration de la formation de micelles lors du passage de la température de Krafft.

La littérature est relativement avare d'études concernant l'effet du contre-ion sur la température de Krafft par rapport à la micellisation, pour diverses raisons. D'une part, les tensioactifs qui trouvent des applications intéressantes doivent généralement être solubles dans l'eau afin de profiter de leur pouvoir tensioactif ou de leurs propriétés d'agrégation, aussi les contre-ions connus empiriquement pour défavoriser la dissolution sont simplement écartés. Ensuite, l'effet de contre-ion est en général assez peu étudié, au détriment de l'effet de l'ajout de sel à une solution micellaire que nous aborderons un peu plus loin. Enfin, la solubilité des tensioactifs en fonction de leur contre-ion dépend de paramètres différents, bien qu'intimement liés, de ceux impliqués dans les processus de micellisation, ce qui entraîne une certaine complexité.

Selon Lindman[54], il est judicieux d'étudier le point de Krafft par comparaison entre l'évolution des solubilités du tensioactif et des micelles formées par ce tensioactif, en fonction de la température. En effet, nous avons vu précédemment que la T_K varie en fonction de la stabilité de l'état solide et de la solution micellaire. La solubilité du tensioactif non micellisé augmente linéairement avec la température, et elle dépend de l'énergie réticulaire de l'état solide et des énergies d'hydratation des ions qui composent la molécule amphiphile. La Figure I-17 illustre l'effet de l'augmentation de la température sur l'équilibre entre un cristal hydraté de tensioactif et

les molécules dissoutes dans l'eau. Lorsqu'un tensioactif est mis dans l'eau à une température inférieure à la T_K, la fraction de molécules dissoutes est inférieure à la CMC (Figure I-17 A et B) aussi aucune micelle ne peut se former. L'augmentation de la température augmente la concentration de tensioactifs dissous jusqu'à ce qu'elle atteigne la CMC (Figure I-17 C). La formation de micelles induite à cette température provoque une augmentation drastique de la solubilité : c'est la température de Krafft. Ainsi, la T_K d'un tensioactif dépend à la fois de la stabilité de l'état solide, de la solubilité des ions qui le composent, et de sa CMC. On peut remarquer cependant que selon ce point de vue, une faible CMC semble favoriser une faible T_K, ce qui n'est généralement pas observé empiriquement. Ceci montre que la balance mise en place entre l'ensemble des paramètres qui influencent la solubilité est fine, et que les incohérences parfois observées doivent sans doute provenir d'un effet prépondérant qui aura été sous-estimé.

3.1.4 Influence des additifs

Nous aborderons les effets de deux types d'additifs dans ce paragraphe : les molécules organiques non chargées et les sels. Parmi les molécules organiques non chargées, nous distinguons trois types d'additifs : les apolaires, les amphiphiles, et les hydrophiles (voir la Figure I-18). Les molécules apolaires seront dissoutes dans le coeur hydrophobe des micelles, ce qui se traduit par des modifications assez remarquables de la morphologie des agrégats, donc de la courbure de la surface micellaire. De plus, l'interaction hydrophobe entre les chaînes du tensioactif sera sensiblement différente en présence d'un tel additif. Ces effets conjugués conduisent

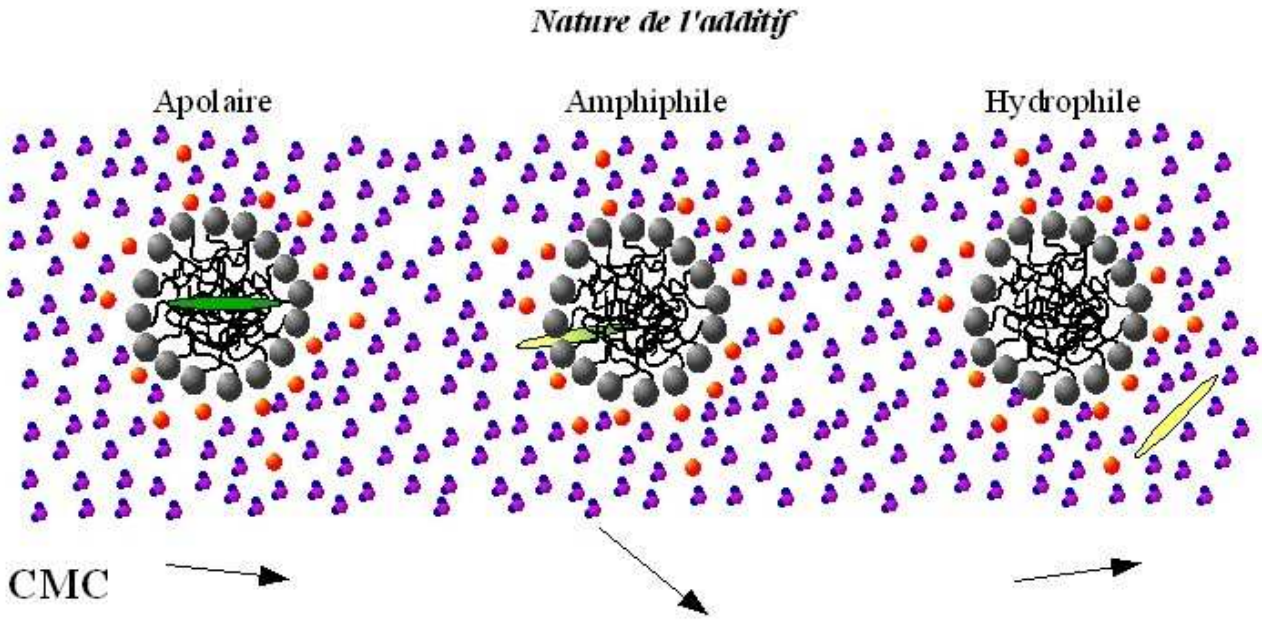


Figure I-18: Effet de la nature de l'additif sur sa position par rapport à la micelle et sur la CMC du tensioactif.

généralement à une diminution relativement faible de la CMC.

Les additifs amphiphiles, comme les alcools à longue chaîne, ont en revanche un effet beaucoup plus prononcé sur la CMC. Leur double nature leur permet d'être solubilisés à la fois dans le coeur et dans la « palissade » de la micelle. Ils influencent ainsi notablement l'interaction hydrophobe et la répulsion entre les têtes polaires de sorte que la CMC est sensiblement réduite par leur présence. On peut noter en outre que les additifs amphiphiles possédant plus d'un groupe pouvant former des liaisons hydrogènes avec l'eau diminuent plus fortement la CMC, sans doute parce-que l'effet de la pression latérale qui tend à repousser l'additif dans le coeur micellaire est alors contrebalancé.

Les additifs « hydrophiles » désignent les molécules dont la miscibilité avec l'eau est suffisamment élevée pour que leur partition se fasse préférentiellement dans l'eau : l'urée, le formamide, les alcools courts, l'éthylène glycol ou les sucres comme le fructose en font partie. Dans ce cas, leur interaction avec les micelles a lieu à concentration beaucoup plus élevée. Parmi eux, à l'instar des ions, on peut distinguer des molécules chaotropes et kosmotropes. Les additifs chaotropes auront tendance à désorganiser la structure de l'eau avant la CMC, de sorte que le gain entropique de la micellisation sera réduit, et la CMC augmentée par conséquent. Les molécules kosmotropes auront l'effet exactement inverse et conduiront donc plutôt à une réduction de la CMC. A concentration élevée, ces additifs modifieront les propriétés de l'eau, son paramètre de solubilité et/ou sa constante diélectrique, de sorte que la micellisation est généralement défavorisée. De façon générale, la présence de tels additifs conduit donc à une CMC légèrement supérieure à celle observée dans l'eau pure[92].

Les règles énoncées ci-dessus sont très générales et certaines structures moléculaires échappent à ce type de classement, de même que certaines têtes polaires induisent des effets particuliers. Ainsi, un additif possédant un ou plusieurs cycles aromatiques sera préférentiellement solubilisé dans le coeur hydrophobe d'une micelle de tensioactifs anioniques, tandis qu'il sera plutôt au contact des têtes polaires d'une micelle de tensioactifs cationiques, en raison de la forte interaction de polarisation qui existe entre les cycles et les cations[78].

L'effet des additifs électrolytiques est important sur la CMC des amphiphiles ioniques, sensible sur les zwitterioniques, et faible sur les non-ioniques. L'ajout de sels diminue fortement la CMC des tensioactifs ioniques, principalement en raison de l'écrantage des charges à la surface des agrégats provoqué par la concentration accrûe des contre-ions. L'épaisseur de la double couche électrique se trouve considérablement réduite, les têtes polaires du tensioactif peuvent se

rapprocher les unes des autres, et les micelles acquièrent un caractère davantage non-ionique. La nature des ions ajoutés joue également un rôle, de la même manière que celle des contre-ions dans le cas d'une solution de tensioactifs dans l'eau pure. Bien que la micellisation soit favorisée par l'ajout d'électrolytes, le ratio CMC/C_{20} est aussi largement augmenté[92] : l'adsorption à l'interface est donc davantage facilitée par rapport à la micellisation par l'écrantage des charges à l'interface.

3.2 Structure moléculaire et morphologie micellaire

Au-delà de la CMC et de la T_K, les molécules de tensioactifs sont auto-assemblées de façon à réduire le contact entre leurs parties hydrophobes et l'eau, sous forme de micelle sphérique ou de morphologies différentes qui remplissent aussi cette condition. De la même manière, lorsque les amphiphiles sont dissous dans des solvants organiques, des auto-assemblages tendant à réduire le contact entre la tête polaire et le solvant se forment et sont qualifiés de « phases inversées ». Les morphologies des auto-assemblages sont très diverses et peuvent être corrélées à la structure de l'amphiphile. Israelachvili, Mitchell et Ninham[44][45] ont proposé un modèle basé sur les paramètres structuraux des amphiphiles et notamment la courbure de l'interface eau/têtes polaires ou «courbure spontanée». Le **paramètre d'empilement *p*** de l'amphiphile, dont la valeur correspond à une morphologie de l'agrégat est défini comme

$$p = \frac{V_H}{a_0 l_c} \qquad \text{(I-48)}$$

où V_H est le volume effectif des chaînes hydrophobes, a_0 est la surface de la tête polaire et l_c est la longueur de la chaîne alkyle. Selon les valeurs de p (voir la Figure I-19), il se forme des agrégats à forte courbure spontanée comme des micelles sphériques ($p < 0,33$), des agrégats de courbure intermédiaire comme des micelles allongées ($0,33 < p < 0,5$), des agrégats de courbure nulle comme des lamelles, des vésicules ($0,5 < p < 1$), ou de courbure négative comme les phases inversées ($p > 1$).

Selon Tanford[106], le volume V_H d'une chaîne hydrophobe dépend du nombre de carbones n de la chaîne insérés dans le coeur hydrophobe (le nombre total de carbones de la chaine, ou un de moins)[92][77] :

$$V_H = 27,4 + 26,9\, n\, \mathring{A}^3 \qquad \text{(I-49)}$$

La longueur de la chaîne hydrophobe l_c peut également être estimée en fonction de n:

$$l_c \leqslant 1,5 + 1,265\, n\, \mathring{A} \qquad \text{(I-50)}$$

La longueur l_c est maximale pour une chaîne totalement insaturée et complètement dépliée.

La relation (I-48) permet de se faire une idée qualitative de la morphologie micellaire adoptée par un amphiphile en fonction de sa structure moléculaire sans prétendre être un système de prédiction infaillible. Les conséquences impliquées par ce modèle sont bien vérifiées et peuvent être établies en quelques points.

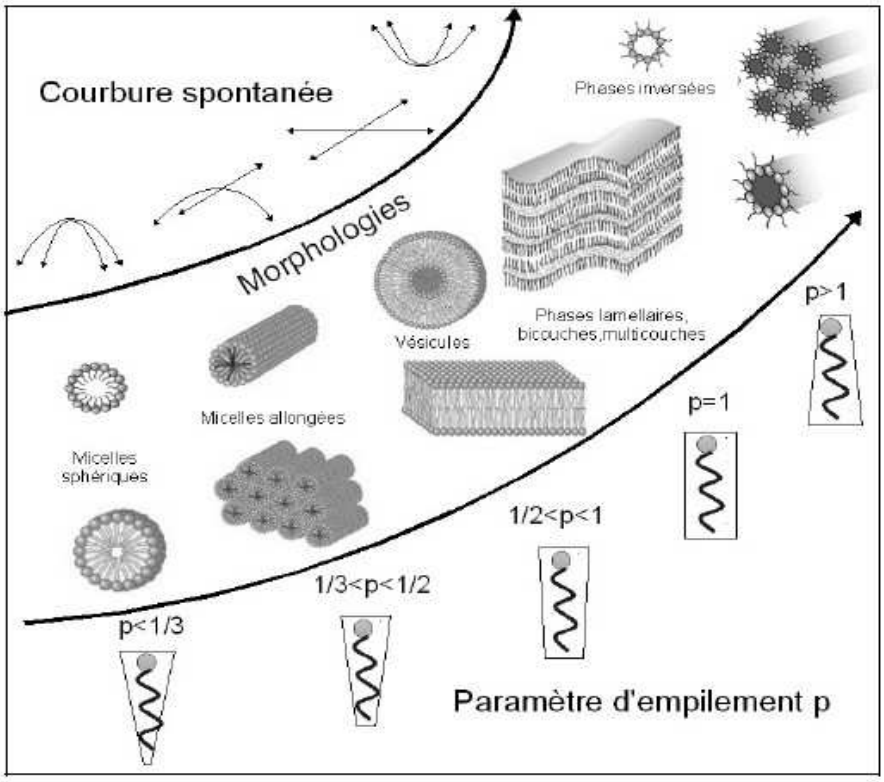


Figure I-19: Morphologies d'agrégats d'amphiphiles en fonction de leur paramètre d'empilement p.

Le paramètre d'empilement varie en fonction de la température, des sels, additifs ou des autres tensioactifs ajoutés, de la taille et de la structure moléculaire du tensioactif et du contre-ion. La solubilisation d'un composé hydrocarboné dans le coeur hydrophobe augmentera V_H et donc le paramètre d'empilement. L'ajout d'une chaîne hydrophobe supplémentaire à la structure moléculaire d'un tensioactif aura la même conséquence. D'une façon générale, tout effet induisant un accroissement du volume V_H sans modification sensible des autres paramètres augmentera p, conduisant à des agrégats plus étendus dans une ou plusieurs dimensions. La surface de la tête polaire a_0 ne varie pas seulement avec la structure chimique mais aussi avec la température, la présence d'électrolytes ou d'additifs dans le milieu. Certains additifs comme les alcools à chaînes courtes sont solubilisés à proximité immédiate de la tête ce qui augmente la valeur de a_0 et conduit à réduire le paramètre d'empilement. Dans le cas des tensioactifs ioniques, un faible degré

d'ionisation permet un rapprochement des têtes polaires ce qui réduit la surface de la tête polaire a_0. De même, en présence de sels, a_0 diminue avec l'augmentation de la concentration électrolytique qui induit une compression de la double couche électrique, permettant le rapprochement des têtes polaires. L'augmentation de la concentration du tensioactif ionique conduit au même résultat, car la concentration des contre-ions en solution est elle-même augmentée[92]. D'une façon générale, tout effet tendant à rapprocher les têtes polaires d'un tensioactif entre elles se traduit par un changement morphologique vers des agrégats plus étendus. Pour conclure rapidement, on peut dire qu'en milieu aqueux, les tensioactifs avec de gros groupes hydrophiles faiblement compactés et de longues chaînes hydrophobes formeront préférentiellement des micelles sphériques ; les tensioactifs avec de courts segments hydrophobes massifs accompagnés de petites têtes polaires compactées tendront à s'auto-assembler en micelles géantes ou en phases lamellaires.

Plusieurs morphologies micellaires nouvelles ont été introduites qu'il convient de décrire. Pour cela, nous nous appuierons sur la Figure I-19. Les **micelles géantes**, ou **micelles allongées**, pour lesquelles p varie typiquement de 1/3 à 1/2 sont des agrégats fibrillaires composés d'un coeur hydrophobe plein, semblable à celui d'une micelle. Dans l'eau, les têtes polaires sont réparties sur la surface du cylindre ainsi formé. Les **vésicules** et les **phases lamellaires** ont un paramètre d'empilement semblable qui varie de 1/2 à 1, et présentent un arrangement moléculaire semblable en bicouches, ou en multicouches, c'est-à-dire plusieurs bicouches empilées. Les vésicules sont de forme globalement sphérique, mais à la différence des micelles leur taille varie de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs centaines de micromètres dans le cas de vésicules géantes. La paroi de la vésicule est constituée d'une ou de plusieurs bicouches de tensioactifs, on parle alors de vésicule unilamellaire ou multilamellaire, tandis que le coeur de l'agrégat est une sorte de poche de solvant. La formation de vésicule peut se produire spontanément par simple dissolution, mais aussi se faire par sonication d'une phase lamellaire. Des techniques diverses sont appliquées pour obtenir des solutions monodisperses de vésicules unilamellaires. Ces structures sont moins dynamiques que les micelles : l'échange d'un tensioactif de la vésicule vers l'eau se produit en quelques millisecondes, et la disparition d'une vésicule peut prendre plusieurs millisecondes ou plus[88]. Les **phases lamellaires** sont généralement planes, avec des dimensions plus ou moins grandes. Une grande variété morphologique est possible : des disques constitués d'une seule bicouche[60] (appelés bicelles) à des assemblages fibrillaires de multicouches en passant par des tubules creuses, la liste des possibilités est trop longue pour être dressée de façon exhaustive.

Plusieurs morphologies peuvent en outre coexister au sein du même échantillon, mais également dans le même agrégat. Ainsi, des micelles géantes peuvent par exemple former localement des rubans lamellaires, comme l'indiquent les flèches situées sur l'image A de la Figure I-20[80].

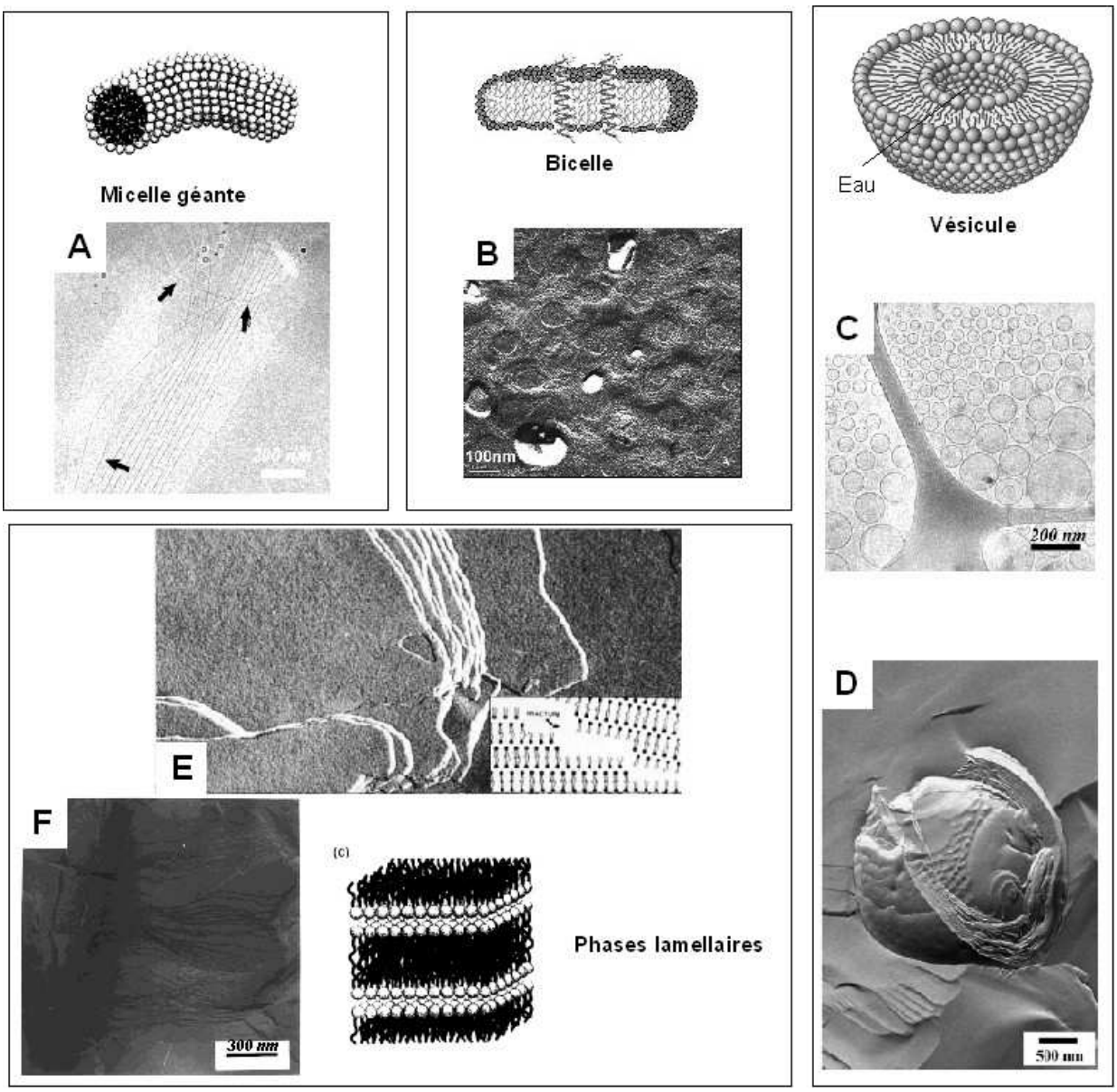


Figure I-20: Quelques morphologies micellaires illustrées d'images tirées des références [80] pour (A) et (C), [60] pour (B), [42] pour (D), [39] pour (E), [53] pour (E). Les schémas de micelles géantes, bicelles, vésicules et phases lamellaires sont issues respectivement des références [41], [124], [123] et [41].

L'**aspect macroscopique** des solutions sera dépendant de la morphologie des agrégats. Ainsi, une solution de micelles sphériques sera limpide et fluide, car les micelles sont trop petites pour diffuser la lumière et ne peuvent pas piéger les molécules de solvant. Une solution de micelles géantes ou allongées sera limpide mais peut devenir très visqueuse, les fibres micellaires, si elles sont enchevêtrées, permettent d'immobiliser le solvant. Une solution de vésicules sera fluide, et limpide si les vésicules sont de taille inférieure à la longueur d'onde limite du visible

(environ 400nm) ou translucide dans le cas contraire. Les phases lamellaires sont plus complexes, mais conduisent souvent à des solutions translucides ou opaques, biréfringentes, et souvent visqueuses en raison de la relative grande taille des agrégats formés.

3.3 Diagramme de phase des tensioactifs en solution

Lorsque la température est supérieure à la T_K et que la concentration est supérieure à la CMC, l'augmentation de la concentration[8] provoque une transformation progressive des morphologies des auto-assemblages en solution. Plusieurs paramètres dont la température[93], la présence de sels[27] ou d'additifs[28] influencent également les morphologies observées. Pour un tensioactif donné, un diagramme de phase comprenant plusieurs mésophases en fonction de la concentration et de la température peut être construit. Si on concentre une solution micellaire, les agrégats présents deviennent assez nombreux pour s'entasser ensemble et former différentes phases liquides cristallines selon la forme micellaire prélablement présente. Ces phases sont qualifiées de lamellaires, hexagonales ou cubiques en fonction de l'arrangement supramoléculaire[78]. La phase cubique, décrite comme des micelles compactées étroitement à haute concentration[92], est la plus difficile à mettre en évidence et à détecter. Les phases lamellaires et hexagonales sont en revanche bien connues et sont représentées schématiquement à la Figure I-21.

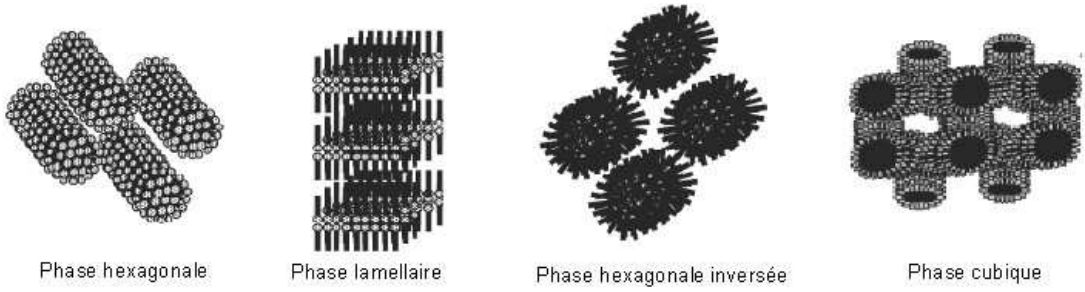


Figure I-21: Arrangements moléculaires pour les tensioactifs dans des réseaux cristallins. Illustration de la référence [78].

Les phases hexagonales sont des fluides très visqueux, composés de micelles cylindriques compactées, dans lesquelles les têtes polaires sont soit à l'extérieur du cylindre, soit à l'intérieur (phase hexagonale inversée). La phase lamellaire peut être vue comme une version mobile, « plastifiée », du cristal basique de tensioactif, avec une quantité de solvant plus importante et une plus grande liberté de mouvement des molécules [77][78].

28 *La présence de sels en solution est liée à notre étude aussi nous l'évoquerons dans la partie 6 de ce chapitre. En revanche l'effet des additifs n'est pas abordé ici car c'est un sujet extrêment vaste, comprenant notamment l'étude des émulsions, et relativement éloigné de ce travail.*

Pour un tensioactif donné, un diagramme de phase tel que celui représenté à la Figure I-22 peut être construit. Dans cet exemple, on peut remarquer que la température de Krafft à la CMC est inférieure à 0°C mais qu'une transition de phase vers le solide apparaît à plus haute concentration, où une température de Krafft peut être mesurée. La limite de la courbe de la température de Krafft vers le tensioactif pur est le point de fusion T_M. Ce diagramme est simplifié par rapport aux exemples réels rencontrés dans la littérature (celui du SDS[51] contient au moins vingt différentes zones!). Il arrive en outre que des phases coexistent, une phase solide pouvant par exemple apparaître dans une phase hexagonale.

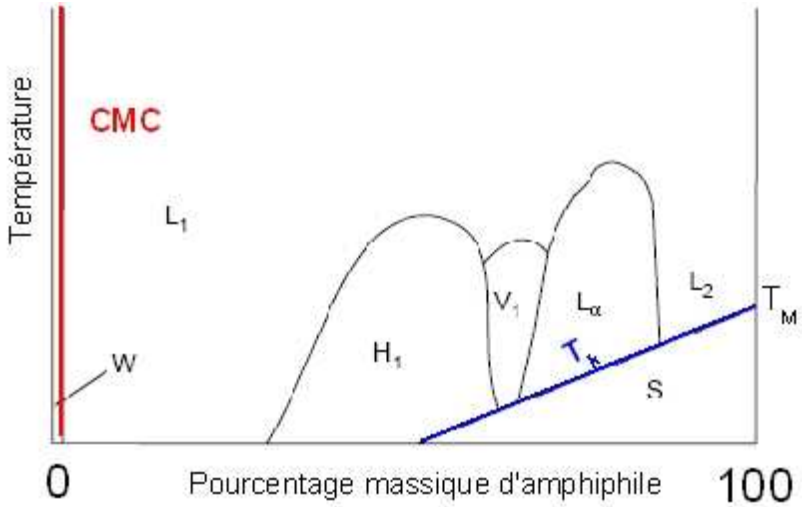


Figure I-22: Exemple de diagramme de phase d'un amphiphile. Les phases liquides cristallines hexagonale (H_1), cubique (V_1) et lamellaire ($L\alpha$) y sont présentes, ainsi que la solution aqueuse non micellaire (W), la solution micellaire (L_1), le tensioactif liquide contenant de l'eau (L_2) et le tensioactif solide (S).

4 LES TENSIOACTIFS CATIONIQUES OU « GEMINI »

Les gemini sont des molécules amphiphiles d'une classe particulière qui suscite beaucoup d'intérêt depuis plus de vingt ans. Les recherches effectuées ont abouti à créer aujourd'hui une vaste famille aux formes multiples et aux propriétés nouvelles. La première partie présente ces tensioactifs en mettant l'accent sur leur diversité structurale et sur leur propriétés exceptionnelles. Nous approfondirons ensuite dans une deuxième partie les concepts développés ci-dessus avec l'exemple des gemini

4.1 Généralités sur les gemini

Le terme de « gemini » a tout d'abord été attribué aux amphiphiles possédant 2 têtes polaires et 2 queues hydrophobes séparées par un espaceur aromatique rigide[63]. La définition d'un gemini a ensuite été généralisée, quoique de façon légèrement différente selon les auteurs. Zana[113] le décrit comme un tensioactif fait de deux amphiphiles connectés au niveau de leurs têtes polaires par un espaceur de nature variable (voir la Figure I-23). Parmi les gemini synthétisés par le passé, Menger et Keiper[62] ont relevé des caractéristiques communes qui permettent de les définir:

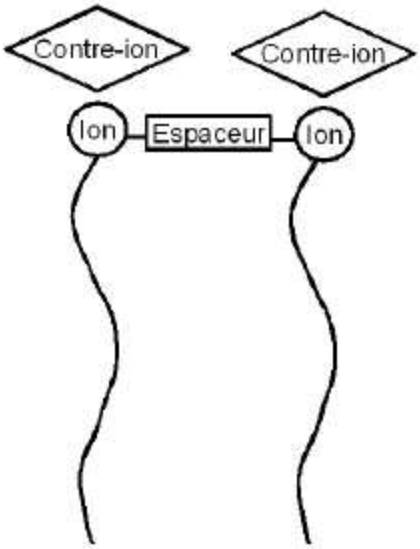


Figure I-23: Schéma d'un gemini dimérique ionique.

◆ Un gémini possède au moins deux têtes polaires et deux parties hydrophobes. Il existe également des gemini possédant au moins trois têtes polaires et trois chaînes alkyles[43], qui forment alors des tensioactifs oligomériques.

◆ Chaque constituant du gémini est séparé par un espaceur qui peut être court ou long (des exemples existent allant de 2 à 20 carbones), rigide ou flexible, polaire ou apolaire.

◆ Les têtes polaires peuvent être cationiques (ammonium), anionique (sulfate, phosphonate, carboxylate) ou non-ionique (polyether, hydrate de carbone).

◆ Généralement symétriques, les gemini peuvent aussi être constitués de deux têtes polaires et/ou de deux chaînes hydrophobes de taille ou de nature différentes.

Zana[113] et Menger et al. [62] s'accordent pour attribuer à Bunton et al. en 1971 le

premier article scientifique consacré à un gemini[15], composé de deux têtes ammoniums quaternaires. Les auteurs ont étudié comment les micelles de ce tensioactif pouvaient modifier la vitesse de réactions chimiques. Aujourd'hui, la diversité structurale des gemini présents dans la littérature est énorme et il semble que l'imagination des chimistes pour en créer de nouveaux est inépuisable.

La Figure I-23 présente quelques exemples illustrant cette variété. La famille de gemini **1** est sans aucun doute la mieux connue actuellement et a fait l'objet de très nombreuses études auxquelles nous consacrerons une partie un peu plus loin. A partir du motif constitué par deux ammoniums quaternaires cationiques séparés par un espaceur, de nombreuses variations structurales ont été introduites. Les substituants et la configuration de l'ammonium ont été modifiés (molécules **2** et **5**), de même que la nature et la symétrie des queues hydrophobes (molécules **4**, **6**) jusqu'à l'exotisme (molécule **9**). La nature de l'espaceur est un paramètre très étudié, et de nombreux exemples d'espaceurs différents (molécule **11** et **14**) ont vu le jour. La nature du contre-ion a été modifiée (molécule **3**). Nous reviendrons largement sur ce dernier point qui concerne directement notre travail. La molécule **13** est le pendant trimérique du gemini **1** avec un espaceur à 3 méthylènes. D'autres oligomérisations ont été menées, accompagnées de modifications structurales originales comme l'illustre le gemini **15**. La molécule **10** est l'un des gemini « historiques » à espaceur rigide synthétisés par Menger[63], et présente une particularité dans la famille des amphiphiles : leur CMC peut diminuer lorsqu'on augmente leur longueur de chaîne. C'est un gémini anionique, de même que la molécule **8**. Des gemini neutres tels que la molécule **7** ont également été synthétisés, ainsi que des gemini zwitterioniques comme le composé **12**[29] . Toutes ces modifications structurales conduisent à des paramètres d'empilement très différents d'un gemini à l'autre, et permettent donc d'obtenir des morphologies extrêmement variées.

Plusieurs raisons ont motivé l'intérêt actuel pour les gemini. Elles seront développées en cinq points principaux[114] :

◆ Leurs CMC sont plus faibles d'un à deux ordres de grandeur que celles de leur monomères correspondants. Par exemple, la CMC des gemini **1** pour s=2-8 et n=12 est de l'ordre de 1 mM[62][113] alors que celle du C_{12}TAB est de 16 mM.

◆ Ils sont plus efficaces que leurs monomères correspondants pour réduire la tension de

29 *Ce gemini a la particularité de former dans l'eau des chaînes de vésicules ressemblant à des colliers de perles entrelacés qui retiennent le solvant, conduisant à sa gélification.*

surface de l'eau : la concentration C_{20}[30] du gemini **1** pour s=2 et n=12 est environ 25 fois plus faible que celle du C_{12}TAB.

◆ Les solutions aqueuses de gemini à espaceur court peuvent avoir une grande viscosité pour des concentrations relativement faibles par rapport à leur monomère correspondant. Cette propriété provient essentiellement du fait que la distance entre les têtes polaires est contrôlée par la taille de l'espaceur. Dans le cas des amphiphiles monomériques, les têtes polaires sont distribuées de façon aléatoire à la surface des agrégats micellaires, à une distance de séparation qui correspond à l'équilibre thermodynamique de l'agrégat[113]. Dans les agrégats de gemini en revanche, deux distances de séparation des têtes polaires coexistent, celle induite par l'équilibre thermodynamique et celle qui est déterminée par la taille de l'espaceur. Pour les gemini à espaceurs courts, la taille de l'espaceur est plus petite que la distance de séparation « naturelle » entre les deux têtes. Ainsi, le paramètre d'empilement résultant sera plus grand que celui de l'amphiphile monomérique correspondant : les gemini à espaceur courts favorisent la formation de micelles géantes, ce qui explique les grandes viscosités observées à faible concentration.

◆ D'autres propriétés des gemini sont très favorables du point de vue industriel : ils permettent une meilleure émulsification de l'eau dans l'huile, améliorent dispersent mieux les solides, forment des mousses de grande stabilité, ils sont de meilleurs agents solubilisants etc...

◆ Ils sont très prometteurs en sciences biologiques pour des applications diverses dont la transfection.

Plusieurs revues ont été consacrées aux gemini dont les qualités sont trop nombreuses pour être citées ici de façon exhaustive. Parmi les gemini cationiques, nous avons choisi d'utiliser le plus simple et le mieux connu pour notre étude de l'effet de contre-ion, c'est-à-dire la molécule **1** de la Figure I-19. La partie suivante est consacrée à cette famille de tensioactifs cationiques.

30 *La C_{20} est la concentration pour laquelle la tension de surface γ d'une solution aqueuse de tensioactif est réduite de 20mN.m^{-1} par rapport à l'eau pure.*

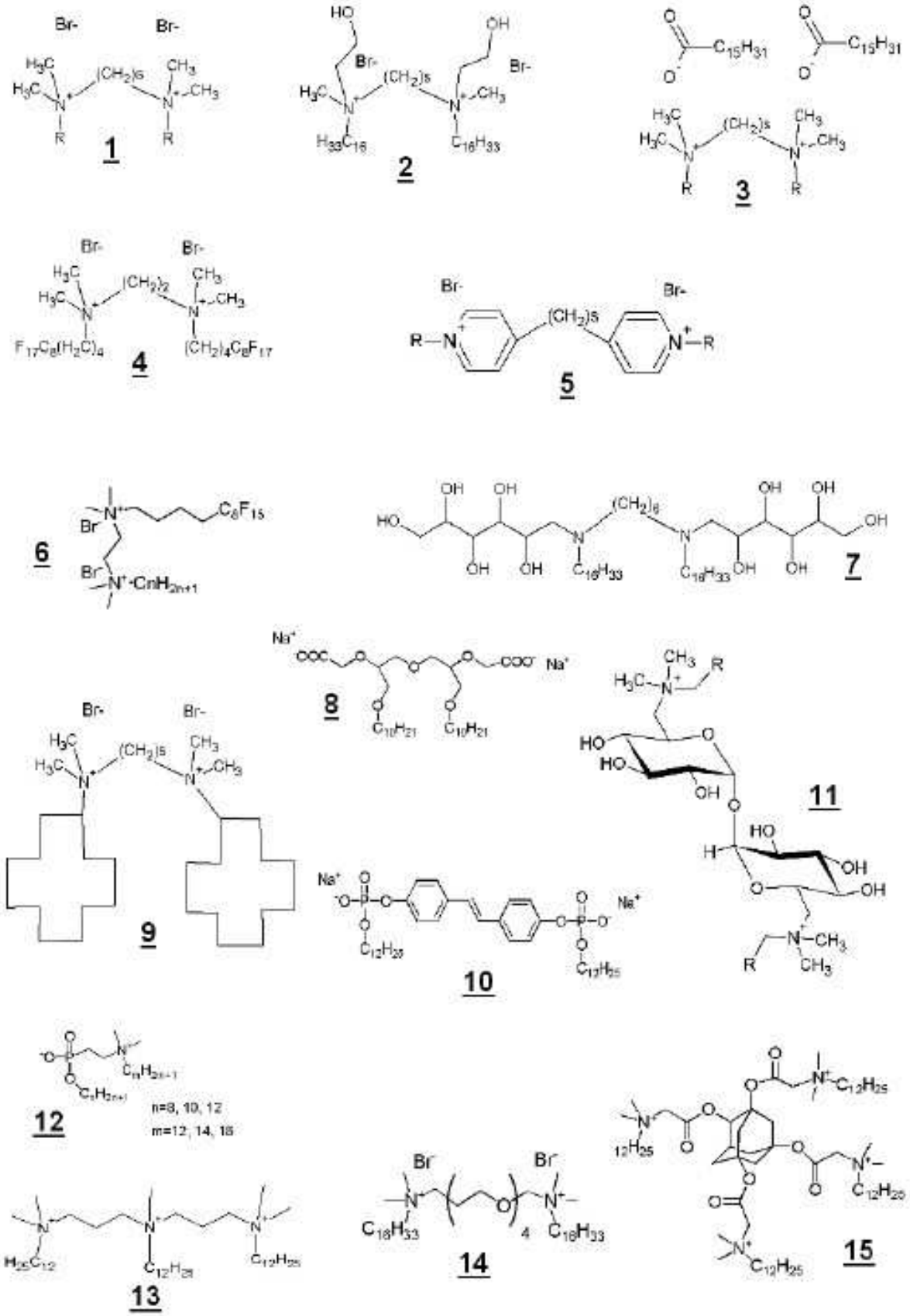


Figure I-24: Illustration de la diversité structurale des gemini (R représente une chaîne alkyle de taille variable). Les molécules 1 à 15 sont issues respectivement des références [115], [95], [9], [80], [64], [80], [7],[85],[47], [63], [65], [67], [116], [24], [66].

4.2 Les gemini à deux têtes ammonium quaternaire reliées par un espaceur éthylénique à contre-ion bromure

Ces amphiphiles dimériques dotés d'un contre-ion bromure (voir la molécule **1** de la Figure I- 19) ont été très largement étudiés depuis le début des années 1990 et leurs propriétés d'agrégation sont maintenant bien connues. Dans la suite, ces molécules seront désignées sous le vocable général de « gemini bromures ». La notation n-s-n sera utilisée, n désignant le nombre de carbones de chaque chaîne hydrophobe et s le nombre de carbones de l'espaceur. Nous allons présenter l'effet de certaines variations structurales comme l'allongement de la partie hydrophobe ou de l'espaceur sur la micellisation des gemini bromures, sur leur température de Krafft, et sur leur morphologie. Pour cela, nous nous sommes notamment appuyés sur l'ouvrage de Raoul Zana et Jiding Xia[114] entièrement consacré aux gemini.

4.2.1 La micellisation

Pour une même taille d'espaceur, les gémini bromures obéissent à la loi reliant la CMC à la taille de la chaîne hydrophobe[115] présentée à l'équation (I-47) pour les tensioactifs conventionnels. La Figure I-8 présente une illustration de ce résultat pour quelques systèmes. La valeur de B pour cette famille est de 0,43, et il semble que cette valeur soit stable quelle que soit la taille de l'espaceur ou qu'on le remplace par un motif plus hydrophile[113], ou qu'on change les méthyles de la tête pour des groupements alkyles plus longs (cas (+) sur la Figure I-8). Dans cette figure, l'évolution de la cmc[31] par tête polaire en fonction du nombre de carbones de la chaîne hydrophobe est présentée pour plusieurs types de tensioactifs à tête ammonium quaternaire, différant par le nombre de chaînes alkyles et de têtes polaires par molécule. On observe que toutes les droites ont la même pente, à l'exception de celle correspondant à l'amphiphile à deux chaînes hydrophobes pour une tête polaire dont la pente est deux fois plus importante. Cette différence n'est pas imputable au contre-ion chlorure de ce tensioactif, puisqu'il a été montré que le remplacement d'un contre-ion bromure par un chlorure ne change quasiment pas cette pente[113] (voir également le paragraphe 2.1.1 de ce chapitre). C'est le rapport du nombre de chaînes alkyles par tête polaire qui est responsable de cet écart. En effet, dans les autres cas présentés, chaque tête polaire n'est accompagnée que d'une seule chaîne alkyle, alors que pour ce tensioactif chaque tête

31 *Dans cet exposé, nous avons pris le parti de noter CMC en majuscule la concentration micellaire critique en mole de tensioactif par litre, quelle que soit la nature de ce dernier. Lorsque la cmc est écrite en minuscule, elle peut être exprimée en mole de chaîne alkyle ou de tête polaire par litre, selon les cas, et sera systématiquement explicitée dans le texte et dans les légendes des figures concernées.*

polaire est reliée à deux chaînes alkyles. Il semble donc plus judicieux de tracer l'évolution de la cmc en fonction du nombre total de carbones par tête polaire. Sur la figure initiale tirée de l'article de Zana et al., nous avons reconstruit en bleu (◆) le tracé de la droite (●) en fonction de 2m afin de montrer que la même pente est alors retrouvée. Si on s'intéresse maintenant aux valeurs absolues des cmc de ces amphiphiles, on observe que le remplacement des méthyles de la tête polaire du tensioactif monomérique par des propyles diminue un peu la cmc (**X**), tandis que la dimérisation la réduit fortement (**+**), comme nous l'avions indiqué précédemment. Le cas du tensioactif à deux chaînes par tête polaire est intéressant : sa cmc est beaucoup plus élevée pour un même nombre de carbones que celle du tensioactif monomérique. Ceci revient à dire que pour un même nombre de carbones sur la molécule, la réduction de la cmc est favorisée lorsque la tête polaire est placée à une extrémité de la chaîne hydrophobe, plutôt qu'au milieu de celle-ci.

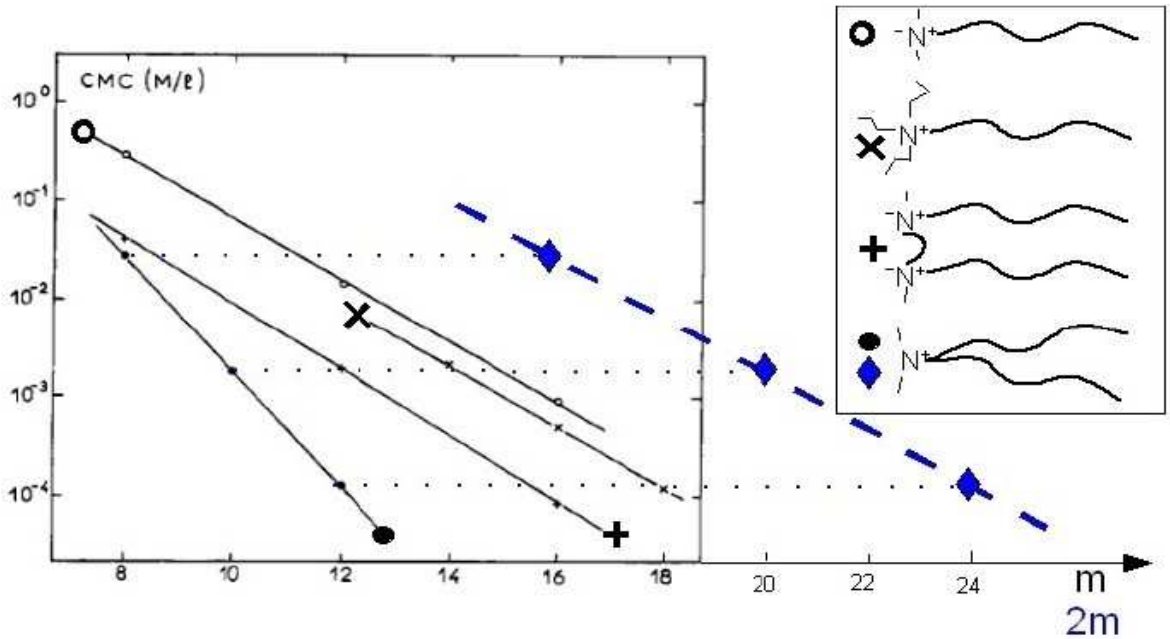


*Figure I-25: Variation de la cmc en fonction de la longueur de chaîne des tensioactifs : (○)$C_mH_{2m+1}N^+(CH_3)_3Br^-$, (**X**) $C_mH_{2m+1}N^+(C_3H_7)_3Br^-$, (●) $(C_mH_{2m+1})_2\ N^+(CH_3)_2\ Cl^-$ en fonction de m et (◆)$(C_mH_{2m+1})_2\ N^+(CH_3)_2\ Cl^-$ reconstruit en fonction de 2m , (+) $(CH_2)_6$-a,w-$((C_mH_{2m+1})_2\ N^+(CH_3)_2\ Br^-)_2$. La cmc est exprimée en mole de tête polaire. Figure tirée de la référence[115], excepté la reconstruction en bleu.*

La **CMC varie aussi avec la taille de l'espaceur** mais de façon différente. La Figure I-26 présente une compilation de résultats provenant de diverses équipes réalisée par Zana et al.[119]. On observe que tous les tracés de la cmc en fonction de la taille de l'espaceur pour les gemini m-s-m présentent un maximum pour s=5-6. L'augmentation de la CMC avec l'allongement de l'espaceur pour s<5-6 est attribuée à une augmentation des contraintes conformationnelles subies par les gemini insérés au sein des micelles formées. La taille de l'espaceur hydrophile du gemini

12-EOz-12 en revanche n'a pas le même effet sur la cmc qui augmente légèrement et régulièrement avec l'allongement de l'espaceur. Ceci indique que la diminution de la CMC à partir de 5-6 carbones sur l'espaceur des gemini m-s-m est dûe à l'incorporation progressive de l'espaceur hydrophobe dans la micelle, phénomène qui favorise une micellisation plus précoce. Cependant, on voit que la diminution de la CMC avec le nombre de carbones de l'espaceur n'a pas la même amplitude que lorsque c'est la chaîne alkyle du gemini qui est allongée (cas du gemini m-6-m en bleu sur la Figure I-26). En d'autres termes, un méthylène ajouté sur l'espaceur a moins de poids sur la micellisation que s'il est ajouté sur la chaîne alkyle.

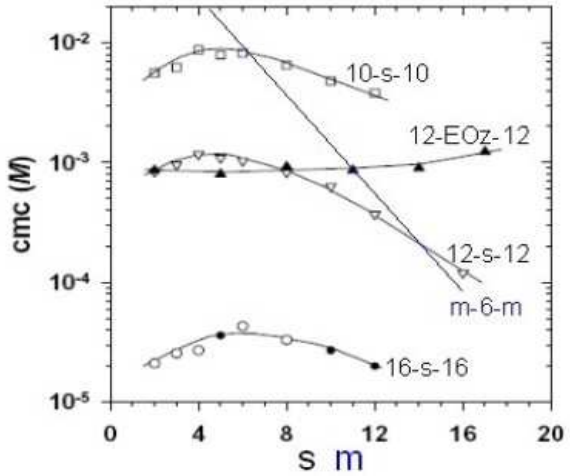


Figure I-26: Evolution de la cmc en fonction de la taille de l'espaceur pour les gemini 10-s-10, 12-s-12, 12-EOz-12 et 16-s-16[119]. Le gemini 12-EOz-12 est un analogue du 12-s-12 comportant un espaceur poly(ethylène oxyde) hydrophile. En bleu, évolution de la cmc en fonction de la longueur de chaîne m du gemini m-6-m.

L'**aspect thermodynamique** de la micellisation à travers l'étude de l'**énergie libre de micellisation** ΔG_M peut permettre de préciser les effets observés. ΔG_M peut être exprimé en kJ ou Kcal par mole de tensioactif, mais compte tenu des observations faites ci-dessus, lorsqu'on étudie des amphiphiles dimériques ou oligomériques, il est plus judicieux de l'exprimer en mole de chaîne alkyle afin de faciliter les comparaisons.

Dans le cas des gemini, on obtient ΔG_M en fonction de la cmc en mol.L^{-1} de chaînes alkyles et du degré d'ionisation α par la relation suivante[32] :

$$\Delta G_M = RT\,(1{,}5-\alpha)\ln cmc \qquad \text{(I-51)}$$

Lorsqu'on trace l'évolution de ΔG_M en fonction de la longueur de chaîne hydrophobe m (voir la Figure I-27), on obtient une relation linéaire. La pente $\frac{\Delta(\Delta G_M)}{\Delta m}$ de cette droite est négative, ce qui indique que la micellisation est favorisée par un allongement de la chaîne. Cette pente appelée « **variation d'énergie libre par méthylène ajouté** » est aussi notée $\Delta G_t(CH_2)$, car elle correspond également à la variation d'énergie de transfert entre l'eau et la pseudophase micellaire par méthylène ajouté. L'énergie de transfert des chaînes alkyles des amphiphiles de l'eau vers une micelle, qui détermine la CMC, peut être analysée de la même façon que l'énergie de transfert de chaînes alkyles de l'eau vers un solvant hydrocarboné organique, qui détermine leur

32 *Cette relation est une approximation d'une expression plus complexe (équation (I-20)) introduite au paragraphe 2.2.3 de ce chapitre.*

solubilité. La variation d'énergie de transfert d'un n-alkane entre l'eau et un solvant hydrocarboné par méthylène est bien connue et sa valeur de 3,7 kJ.mol^{-1}[45] pourra être utilement comparée aux $\Delta G_t(CH_2)$ des tensioactifs, car elle représente la valeur théorique de transfert «parfait» d'un méthylène du milieu aqueux vers le milieu hydrocarboné. Dans les trois cas présentés à la Figure I-27, $\Delta G_t(CH_2)$ a une valeur assez proche de 3,7 kJ.mol^{-1}, de 3,45 pour les monomères, de 3,2 pour les gemini à espaceur 6, et de 3,0 pour les bola-amphiphiles[118]. Ceci indique que chaque méthylène ajouté s'insère dans la pseudophase micellaire au détriment de l'eau, et qu'il est complètement déshydraté, ou presque, lors de ce processus. Plus la valeur de $\Delta G_t(CH_2)$ s'écarte de 3,7 kJ.mol^{-1}, moins le méthylène ajouté participe au coeur hydrophobe de la micelle.

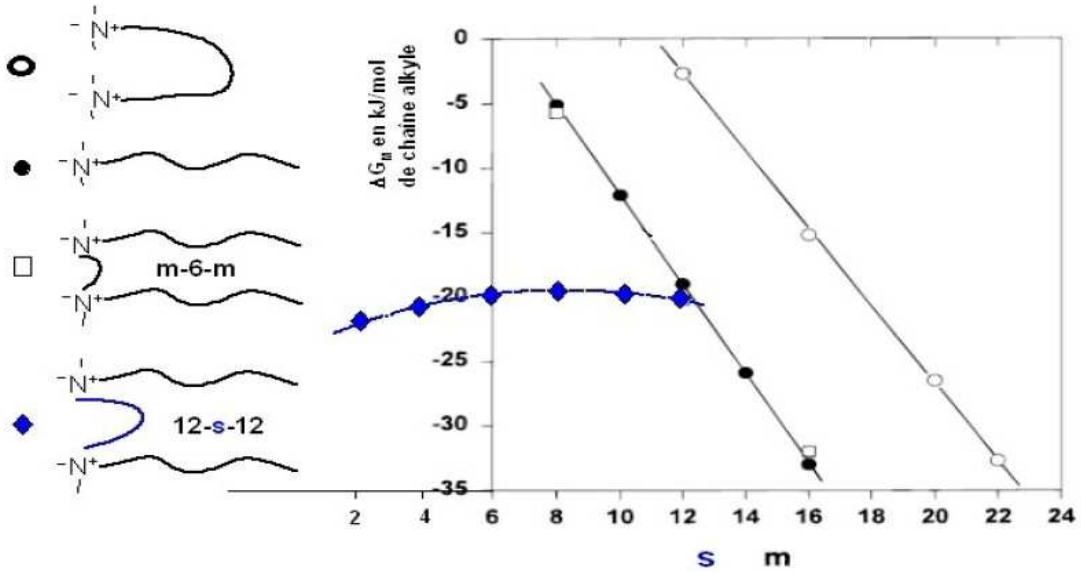


Figure I-27: Evolution de l'énergie libre de micellisation ΔG_M en kJ par mole de chaîne alkyle de divers tensioactifs : (○) $(CH_2)_m$-α,ω-$(N^+(CH_3)_3Br^-)_2$, (●) $C_mH_{2m+1}N^+(CH_3)_3Br^-$, (□) $(CH_2)_6$-α,ω-$((C_mH_{2m+1})_2\ N^+(CH_3)_2\ Br^-)_2$ ou m-6-m, en fonction de m (illustration tirée de la référence [118]) et (◆) $CH_2)_s$-α,ω-$((C_{12}H_{25})_2\ N^+(CH_3)_2\ Br^-)_2$ ou 12-s-12, en fonction de s. Les valeurs reportées en bleu ont été adaptées de la référence [113] pour être exprimées selon la même unité que les trois autres systèmes.

L'évolution de ΔG_M en fonction de la taille de l'espaceur s pour la série des gemini 12-s-12 est complètement différente. Elle n'est pas linéaire avec l'allongement de l'espaceur, et varie faiblement, avec un maximum très peu marqué pour s=8[113] (le lecteur pourra également consulter les références [5] et[37] pour des études calorimétriques). La valeur de $\Delta G_t(CH_2)$ est dans ce cas variable selon m, positive pour s<8, négative pour s>8, et de faible valeur absolue. Lorsque l'espaceur d'un gemini est allongé, l'hydrophobie croissante est en compétition avec d'autres phénomènes qui s'opposent à la formation de micelles. Les contraintes conformationnelles jouent sans aucun doute un rôle prépondérant. Dans le cas des bola-amphiphiles, que l'on pourrait représenter par la notation 1-s-1 par analogie avec les gemini, c'est l'espaceur lui-même qui est

directement responsable de la micellisation, et on a vu que son allongement conduit à une variation linéaire de ΔG_M avec s. Dans le cas des gemini 12-s-12, ce sont les chaînes dodecyles qui sont responsables de la micellisation, et qui contraignent la conformation du tensioactif dans la micelle. L'allongement de l'espaceur de 2 à 8 carbones est alors défavorable car étant trop court pour entrer dans le coeur hydrophobe, il est en contact avec le milieu aqueux et augmenter sa taille revient à augmenter le nombre de méthylènes situés dans cette position inconfortable. Ceci est confirmé lorsqu'on examine le Tableau I-5, qui montre que l'enthalpie de micellisation ΔG_M augmente assez fortement lorsqu'on passe de 2 à 4 méthylènes sur l'espaceur, continue d'augmenter à 6 méthylènes avant de diminuer progressivement à partir de 8 méthylènes, longueur suffisante pour permettre un repliement qui minimise le contact avec l'eau.

Tableau I-5: CMC, degrés d'ionisation, et énergie libre, enthalpie et entropie de micellisation des gemini 12-s-12 à 25°C. Valeurs issues de la référence [113] . Les degrés d'ionisation ont été obtenus par la méthode d'Evans après détermination des nombres d'agrégation à la CMC.

Surfactant	*CMC (mM)*	*Degré d'ionisation α*	ΔG_M^a *(kJ.mol⁻¹)*	ΔH_M^a *(kJ.mol⁻¹)*	$T\Delta S_M^a$ *(kJ.mol⁻¹)*
DTAB	15	0,20	-36,6	-1,7	34,9
12-2-12	0,84	0,16	-34,5	-11,0	23,5
12-4-12	1,17	0,16	-33,5	-4,6	28,9
12-6-12	1,03	0,20	-32,9	-4,2	28,7
12-8-12	0,83	0,25	-32,2	-4,5	27,7
12-10-12	0,63	0,26	-32,8	-5,8	27,0
12-12-12	0,37	0,31	-33,1	-6,1	27,0

a Ces valeurs ont été adaptées de la référence [113] pour être exprimées en mol.L^{-1} de chaîne alkyle.

Lorsqu'on étudie **la contribution entropique**, on voit qu'elle est très favorable à la micellisation. Le gain entropique qui accompagne la micellisation est dû à la libération des molécules d'eau qui entourent les tensioactifs dissous isolément : lorsqu'ils s'assemblent en micelles, ces molécules d'eau retrouvent une plus grande liberté de mouvement qui se traduit par une augmentation favorable de l'entropie du système. Lorsque l'espaceur est allongé jusqu'à 6 méthylènes, il en résulte une plus grande hydrophobie de la molécule amphiphile qui mobilisera plus de molécules d'eau lors de sa dissolution. Ainsi, à la micellisation, un plus grand nombre de molécules d'eau seront libérées lorsque l'espaceur sera plus hydrophobe : l'allongement de l'espaceur est favorable entropiquement à la formation de micelles. Au-delà de s=6, l'espaceur est sans doute assez long pour pouvoir interagir avec les chaînes alkyles lorsqu'il est dissous isolément, et mobilise donc moins de molécules d'eau : le gain entropique accompagnant la micellisation diminue.

On le voit, les aspects moléculaires influencent la micellisation de façon parfois complexe, et l'exemple de l'allongement de l'espaceur est assez révélateur. L'interaction de plusieurs phénomènes est responsable de l'évolution

Pour les gemini m-2-m[122], m-3-m , m-5-m[26] et m-6-m[115][31], la relation entre le log de la CMC et la longueur de chaîne alkyle est linéaire jusqu'à m=16. Au-delà de cette valeur, **la grande hydrophobie des chaînes conduit à une prémicellisation à des concentrations nettement inférieures à la CMC.** Pour les gemini m-4-m, la prémicellisation ne se produit qu'à partir de 18 carbones sur la chaîne alkyle (à 50°C), alors que pour les m-8-m elle est présente dès 14 carbones[120].

4.2.2 Températures de Krafft

La température de Krafft des gemini bromures augmente linéairement avec la longueur de chaîne, pour un même espaceur. Si on se souvient que ln CMC diminue linéairement avec la longueur de chaîne, on voit que la relation empirique T_K= -k ln CMC[38] qui s'applique aux tensioactifs conventionnels est donc également valable pour les gemini. Si l'on utilise les mêmes paramètres que ceux introduits dans l'équation (I-47), on peut écrire :

$$Tk = k'Bm - k'A \qquad \text{(I-52)}$$

avec k'=k ln10.

Pour les tensioactifs classiques, on observe généralement une corrélation entre T_M et T_K telle que ces deux températures évoluent dans le même sens avec la longueur de chaîne m[121].

La Figure I-28 présente les températures de Krafft et les températures de fusion (T_M) des gemini 12-s-12 et 16-s-16 en fonction de la taille de l'espaceur s. L'effet de la longueur de l'espaceur sur la T_M et la T_K est ici assez complexe, présentant des minima et des maxima à des valeurs de s différentes selon m. L'évolution de la température de Krafft des 12-s-12 semble être grossièrement corrélée à celle de la température de fusion en sens inverse, la T_K diminuant lorsque la T_M augmente. La variation de T_M avec s pour les gemini 12-s-12 présente un maximum pour s=5 et un minimum pour s=10-12 pour les gemini 12-s-12. L'évolution de la T_K des gemini 16-s-16 présente également un minimum à s=5 et un maximum à s=7, avec toutefois une tendance nettement décroissante sur l'ensemble de la gamme de s. La T_M des gemini 16-s-16 présente un maximum à s=5 comme dans le cas des 12-s-12, mais pas de minimum. Ainsi, contrairement aux 12-s-12, dans le cas des 16-s-16 on ne peut pas parler de corrélation entre T_K et T_M.

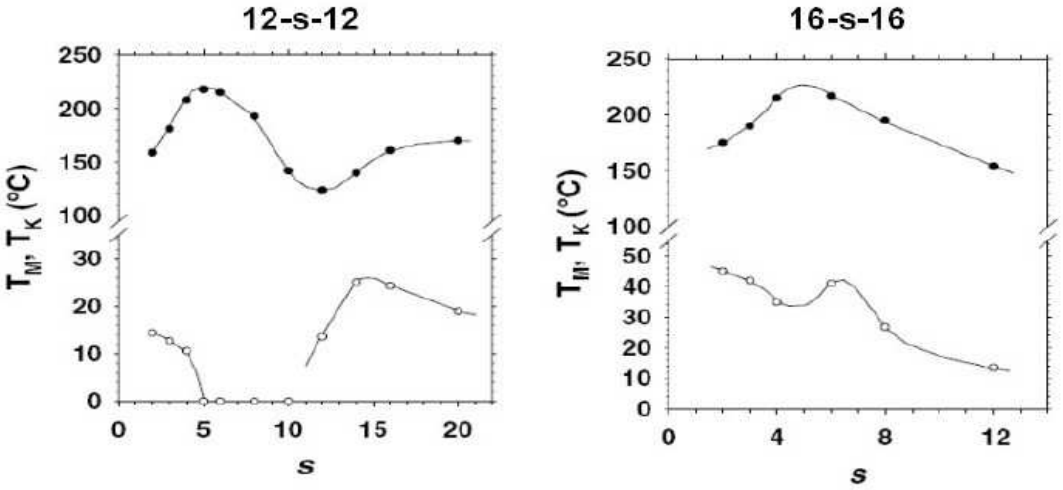


Figure I-28: Effet de la taille de l'espaceur sur la T_K (○) et la T_M (●) des gemini 12-s-12 et 16-s-16. Illustration tirée de la référence[121].

La variation de T_M avec s présente un maximum à s=5 pour n=12 et 16, et un minimum à s=10 pour n=12. Selon les auteurs, la T_M maximale à s=5 peut être rapprochée du maximum de la CMC pour le même tensioactif à s=5. En effet, si on considère que l'état micellaire est proche de l'état liquide, les maxima sont le reflet d'une stabilité minimale des deux états pour cette taille de l'espaceur. Cette analogie permettrait d'expliquer le maximum observé pour la T_M et la CMC pour la même taille d'espaceur.

En ce qui concerne le minimum de la T_M pour s=10-12, les auteurs rappellent que cette taille de l'espaceur correspond à l'aire par molécule maximale occupée à l'interface air-eau par un gemini 12-s-12. Ainsi, le gemini correspondant doit avoir une tendance plus faible à former des agrégats de faible courbure tels que les phases hexagonales ou lamellaires.

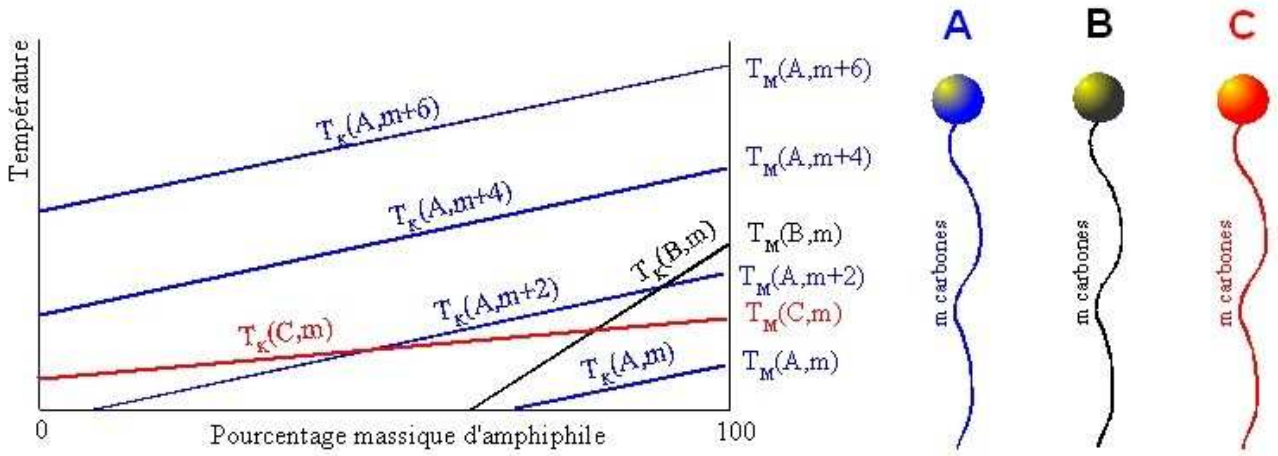


Figure I-29: Température de Krafft T_K en fonction du pourcentage massique et température de fusion T_M pour trois tensioactifs de structures différentes A, B et C. L'effet de la longueur de chaîne m est représenté en bleu pour l'amphiphile A.

Cependant, bien que certaines hypothèses puissent être émises, les variations observées pour les T_K restent à interpréter. On a vu que la température de Krafft est très dépendante de la nature de la tête polaire, aussi de larges variations peuvent être observées entre des tensioactifs dont la structure de la tête est différente, ce qui est le cas lors d'une modification de l'espaceur.

La T_K et T_M d'un tensioactif sont les températures auxquelles se produisent les transitions entre l'état solide et l'état dissous ou fondu, en fonction de la concentration. Si on considère le diagramme de phases présenté à la Figure I-22, on observe que ces deux températures sont situées sur la même courbe T_K=f(% massique), la T_M pouvant être vue comme la limite de la T_K pour un pourcentage massique de 100[33]. La Figure I-29 représente des droites[34] qui décrivent de façon schématique la T_K en fonction du pourcentage massique d'amphiphile de trois tensioactifs aux têtes polaires différentes. L'effet de l'allongement de la chaîne du tensioactif A est également représenté (droites bleues). La corrélation entre T_M et T_K observée lors de l'allongement de la chaîne hydrophobe principale d'un tensioactif sans modification du reste de la molécule peut être comprise comme un déplacement de la courbe T_K=f(%massique) vers les hautes températures, sans modification de son allure. Ceci implique également que l'équation (I-52) soit respectée. Lorsque les têtes polaires sont différentes en revanche, l'allure de la courbe est modifiée, de sorte qu'une variation de T_K ne se traduit pas par la même variation de la T_M. Lorsqu'on compare les allures de T_K=f(%massique) pour les tensioactifs B et C, on observe que la pente est différente de l'un à l'autre, de sorte que la T_K de B peut être plus faible que celle de C sur une grande gamme de concentration, bien que sa T_M soit plus élevée. Dans le cas des gemini m-s-m, l'allongement de l'espaceur influence sans doute la pente et/ou l'allure de T_K=f(%massique) selon des règles qui nous échappent encore. Ces exemples théoriques montrent que pour bien comprendre et interpréter de tels résultats, il faudrait idéalement connaître les diagrammes de phases complets de tous les tensioactifs comparés.

33 *On a vu au paragraphe 1.2 de ce chapitre que les formes cristallines des molécules amphiphiles sont généralement hydratées : ceci montre que la frontière entre T_M et T_K est ténue.*

34 *Le choix de droites est arbitraire : dans la réalité, l'évolution de la T_K en fonction de la concentration n'est pas forcément linéaire.*

5 EFFETS IONIQUES SUR L'AGRÉGATION D'AMPHIPHILES CATIONIQUES

Les effets ioniques sur les agrégats de molécules amphiphiles peuvent être étudiés de deux façons différentes illustrées à la Figure I-30. Dans le cas présenté A, un sel MY est ajouté à la solution de tensioactif AX de sorte que les quatre espèces ioniques sont alors présentes en solution. Dans le cas B en revanche, le contre-ion X^- est remplacé par un contre-ion Y^- et c'est le tensioactif AY qui est alors micellisé.

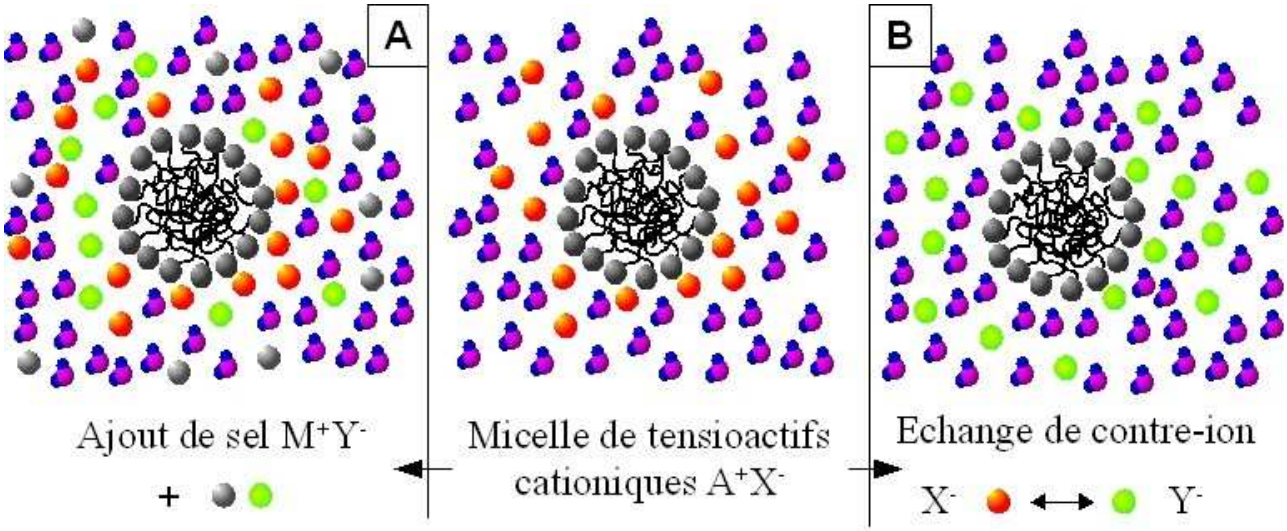


Figure I-30: Effets ioniques sur l'assemblage de molécules amphiphiles cationiques. A : effet de l'ajout de sel. B : effet de l'échange de contre-ion.

Dans les deux cas, l'effet de la nature de l'anion Y^- sur les propriétés d'agrégation de l'amphiphile A^+ est étudié. Dans le cas A, les ions X^- et M^+ sont également présents en solution et peuvent influencer les observations. De plus, dans ce cas le nombre de contre-ion Y^- par molécule amphiphile A^+ peut être varié afin d'étudier l'effet de la concentration du contre-ion. Lorsque le contre-ion Y est introduit en très large excès (50/1 ou plus), il est très largement majoritaire aux abords de la surface micellaire, de sorte que l'effet du contre-ion initial peut être négligé. On peut aussi étudier l'effet de la concentration en contre-ion X^- sur les agrégats de tensioactif AX par l'ajout de sel MX en diverses proportions (cas non représenté). Dans le cas B en revanche, le tensioactif AY est seul en solution, de sorte qu'aucune interaction ionique extérieure ne parasite celle mise en place entre les ions A^+ et Y^-, mais le rapport des concentrations de chaque ion reste ici constant et dépendant de la stoechiométrie. Les exemples d'études des effets de l'ajout de sel sur l'assemblage de tensioactifs sont plus abondants que ceux de l'effet de l'échange de contre-ion dans

la littérature[35]. Nous allons présenter quelques exemples choisis issus des deux approches afin de donner une idée assez large des effets ioniques observés en fonction de la nature de l'ion étudié.

L'**ajout de sels à des solutions de tensioactifs cationiques a un impact important sur les interfaces des agrégats formés** : l'épaisseur de la double couche électrique se trouve considérablement réduite et les têtes polaires du tensioactif peuvent se rapprocher les unes des autres. Ces modifications ont des conséquences importantes, notamment sur les morphologies des agrégats formés. Nous rappellerons dans une première partie quelques notions essentielles à la compréhension des effets ioniques sur la formation des agrégats de tensioactifs ioniques. Dans la deuxième partie, nous présenterons une méthode particulièrement efficace et intéressante de piège chimique pour l'étude des interfaces des agrégats de tensioactifs, qui permet de déterminer la composition à la surface des micelles. Cette méthode a été appliquée à de nombreux systèmes et elle a notamment été utilisée pour étudier des agrégats de gemini cationiques en présence de différents sels. L'effet de la concentration du tensioactif et du contre-ion sur la composition du milieu interfacial des agrégats sera présenté à travers quelques exemples choisis. Nous verrons notamment de quelle manière on peut relier les modifications de l'interface aux transitions morphologiques des agrégats. La troisième partie sera consacrée à la présentation de quelques études de l'effet de l'ajout de sel à des solutions de tensioactif. L'effet de contre-ion sera abordé ensuite, avec la présentation de quelques études sur des tensioactifs cationiques, notamment dimériques, que nous avons trouvé dans la littérature.

5.1 Effets ioniques sur les agrégats d'amphiphiles cationiques : généralités

On a vu au paragraphe 3.1.4 que l'ajout de sels à une solution de tensioactif ionique provoque une diminution de la CMC. Pour les tensioactifs ioniques, les valeurs expérimentales respectent la relation empirique suivante[92] :

$$\log CMC = -a \log C_i + b \qquad \text{(I-53)}$$

où a et b sont des constantes caractéristiques de la nature de la tête polaire du tensioactif, et C_i est la concentration totale du contre-ion (provenant de l'amphiphile et de l'électrolyte ajouté) en mol.L^{-1}. **La diminution de la CMC induite par l'ajout de sels** est généralement attribuée à

35 *Le terme « effet de contre-ion » dans la littérature peut être utilisé pour désigner soit l'ajout d'électrolyte MY soit l'échange de contre-ion dans une solution de tensioactif ionique. Dans la suite de ce travail, nous avons choisi de réserver cette expression à l'effet de l'échange de contre-ion uniquement, et d'employer l'expression « effet de l'ajout de sel », « effet de sel » ou « effet d'electrolyte » pour désigner l'autre cas.*

l'écrantage des charges qui permet de réduire l'épaisseur de la couche ionique à la surface des micelles et la répulsion entre les têtes polaires des amphiphiles micellisés. Les autres effets remarquables induits par l'ajout d'électrolytes sont également attribués à l'écrantage des charges des têtes polaires. Au paragraphe 3.2, nous avons noté que **tout effet conduisant à rapprocher les têtes polaires entre elles à la surface des agrégats induit un accroissement de la taille des agrégats.** Ainsi, la littérature comporte de nombreux exemples de transitions morphologiques induites par l'ajout de sels à une solution de tensioactifs. Selon la nature des ions ajoutés et la concentration saline, les effets sur les propriétés physico-chimiques et morphologiques sont plus ou moins marqués.

Au paragraphe 3.1.3, nous avons noté que la nature du contre-ion influence les propriétés d'agrégation des tensioactifs ioniques par l'intermédiaire du degré d'ionisation α. Ainsi, lorsque le contre-ion a une grande affinité pour la surface micellaire, le confinement des contre-ions écrante fortement les charges des têtes polaires et leur permet de se rapprocher et de former des agrégats de grande taille. De même, la CMC de ces tensioactifs est réduite lorsque le contre-ion est davantage confiné à la surface micellaire. On peut cependant rappeler ici que le contre-ion a une influence relativement faible sur la valeur de la CMC, comme toute modification de la tête polaire comparée à celle touchant la partie hydrophobe.

L'effet de l'ajout de sel ou de l'échange de contre-ion sera dépendant de l'affinité du contre-ion étudié pour la surface micellaire. Pour un tensioactif donné, cette affinité est variable selon la nature et la charge du contre-ion, et suit l'ordre de Hofmeister pour les ions monovalents. La compréhension des interactions ioniques à la surface des micelles est au coeur de nombreuses recherches visant à prédire le comportement d'agrégation des molécules amphiphiles ioniques.

Les interactions ioniques mises en place entre les membranes lipidiques chargées et les contre-ions dans la solution sont classiquement décrites par l'approximation de Gouy-Chapman, qui simplifie le système en traitant les contre-ions comme ponctuels et les membranes comme des plans. Ces simplifications s'accordent remarquablement bien avec beaucoup de résultats expérimentaux, mais ne permettent pas de décrire les effets spécifiques des ions que nous avons présentés précédemment. En effet, selon ce modèle, tous les ions de même valence doivent produire les mêmes effets, or l'étude des effets de Hofmeister notamment a montré les limites des simplifications sous-jacentes du modèle. Dans le cas des tensioactifs, l'effet de l'hydratation des têtes polaires des amphiphiles micellisés est notamment négligé, de même que la morphologie des contre-ions, alors que ce sont des aspects fondamentaux qui influencent fortement les processus

mis en place par les molécules amphiphiles. Lors de la formation de micelles, l'effet hydrophobe qui induit la micellisation est contrebalancé par une force de répulsion entre les têtes polaires qui détermine les morphologies des agrégats formés à l'équilibre. Cette force opposée n'est pas complètement comprise actuellement. Les effets ioniques spécifiques observés suivent généralement l'ordre de Hofmeister, mais la façon dont les propriétés d'agrégation sont influencées par la nature des ions reste un point à éclaircir.

5.2 La méthode du « piège chimique »[36]

Parmi les études sur l'effet de l'ajout de sels à des solutions de tensioactifs dimériques cationiques, nous nous sommes particulièrement intéressés aux travaux de Laurence Romsted impliquant la méthode du « piège chimique ». En effet, cette approche permet de déterminer la **composition exacte du milieu interfacial** que constitue la surface d'un agrégat d'amphiphiles[37] dans l'eau. C'est par ce biais que Laurence Romsted et al. ont pu montrer qu'**il est possible de corréler les transitions morphologiques des agrégats à des variations de concentration des espèces présentes à l'interface.** Connaître la composition exacte du milieu interfacial est un moyen de détermination directe du degré d'ionisation α, contrairement aux méthodes décrites plus haut qui sont des estimations indirectes.

Les ions arenediazonium ont la propriété de réagir très rapidement avec les nucléophiles présents à leur voisinage. Le nucléophile le plus courant est l'eau H_2O. D'autre nucléophiles neutres YH peuvent également réagir avec ces ions, les alcools, les amphiphiles non-ioniques à terminaison -OH, l'urée, les liaisons amides ou peptides. Enfin, les nucléophiles anioniques tels que les têtes polaires des amphiphiles anioniques sulfates d'alkyle par exemple, et les contre-ions des amphiphiles cationiques comme les halogénures I^-, Br^- et Cl^- peuvent aussi réagir. Le Schéma I-1 illustre les réactions des ions arenediazonium z-ArN^{2+} et des espèces faiblement basiques nucléophiles, dans l'exemple présenté les anions X^-, les molécules neutres YH (telle que l'urée ou un alcool) et l'eau H_2O. Ainsi, la proportion de chaque produit obtenu, déterminée par HPLC[38], permet de connaître la concentration initiale du nucléophile correspondant qui était présent au voisinage de l'ion arenediazonium. Il est important de noter ici que pour réagir avec les ions arenediazonium, les espèces doivent être libres, c'est-à-dire non liées au sein d'une paire d'ions

36 *Chemical trapping.*

37 *Cette méthode a été utilisée pour déterminer les concentrations interfaciales de micelles cationiques, anioniques, non-ioniques et zwitterioniques, ainsi que dans des micro-émulsions eau-dans-huile et huile-dans-eau, et dans des vésicules[69].*

38 *High Performance Liquid Chromatography*

pour les anions, et non impliquées dans une sphère d'hydratation pour les molécules d'eau.

Deux ions arenediazonium z-ArN^{2+} sont utilisés : l'ion 4-hexadecyl-2,6-dimethylbenzenediazonium (noté 16-ArN^{2+}) est employé pour déterminer la concentration interfaciale des colloides, tandis que son homologue à chaîne courte, l'ion 2,4,6-trimethylbenzenediazonium noté 1-ArN^{2+} permet de déterminer la sélectivité de la réaction de dédiazonisation pour les différentes espèces basiques nucléophiles en l'absence de molécules amphiphiles.

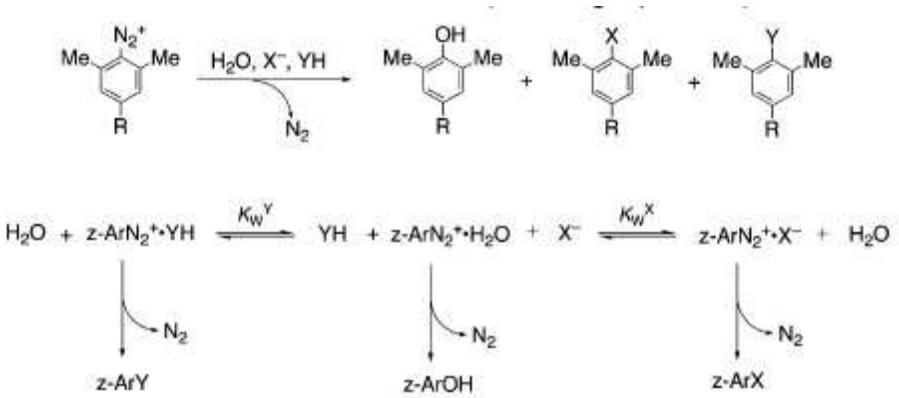


Schéma I-1: Réaction de dediazoniation (en haut) et les équilibres qui gouvernent les proportions des produits issus des réactions compétitives entre l'ion arenediazonium z-ArN^{2+} et l'eau H_20, l'anion X^- et la molécule neutre YH (en bas).

Le « piège chimique » est représenté à la Figure I-31 . Un cation arenediazonium à longue chaîne hydrophobe 16-ArN^{2+} est ajouté en faible quantité à la solution de tensioactif que l'on souhaite étudier, de sorte que cet ion amphiphile soit inséré dans les agrégats sans en influencer lui-même la structure[39] (Figure I-31 A). La partie réactive de la molécule se trouve alors dans la couche de Stern, le milieu interfacial dont l'épaisseur est approximativement celle des têtes polaires, et qui contient les têtes polaires, une fraction des contre-ions et de l'eau[16]. D'autre part, plusieurs solutions de référence contenant un cation arenediazonium 1-ArN^{2+} (Figure I-31 B) à la même concentration que son homologue à longue chaîne sont préparées. Dans ce cas, la molécule amphiphile est remplacée par un cation métallique M^+ de sorte qu'aucun colloide ne soit présent en solution, afin de connaître la sélectivité de référence en milieu aqueux. Les espèces présentes en solution sont le contre-ion X^-, une molécule neutre YH et l'eau H_2O (non représentée).

Le postulat de départ de la méthode du piège chimique est que si le rendement de la réaction entre un nucléophile et 1-ArN^{2+} est le même que celui obtenu avec 16-ArN^{2+} dans la région interfaciale d'un colloide, alors la concentration initiale du nucléophile en solution aqueuse et dans

39 *L. Romsted indique que la concentration en z-ArN^{2+} est typiquement inférieure à 10^{-4} mol.L^{-1}[90], les concentrations des tensioactifs étant largement plus élevées.*

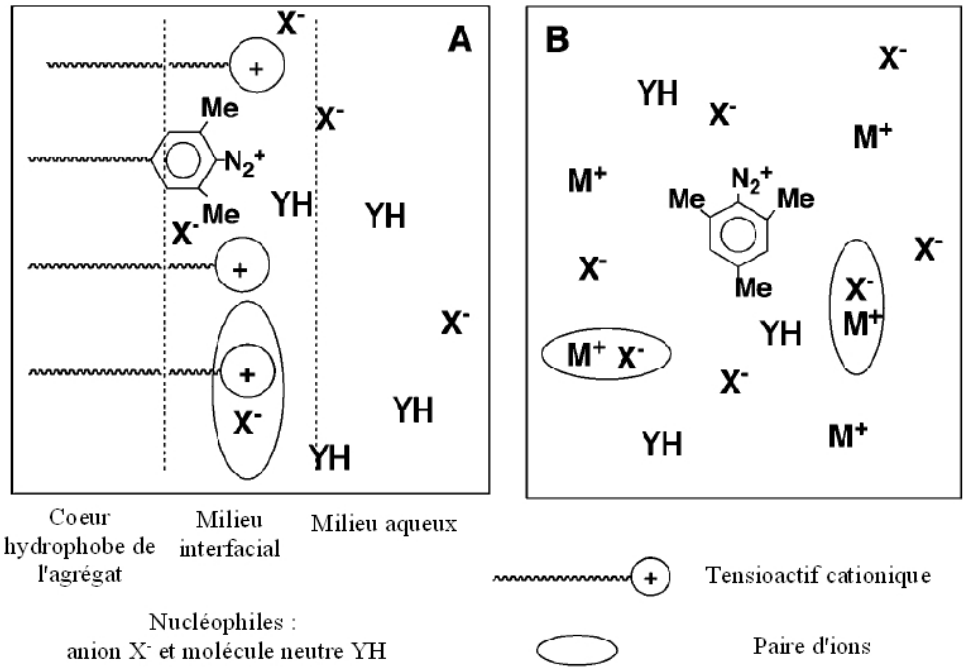


Figure I-31: A) Représentation schématique de l'interface d'un agrégat dans laquelle l'ion arenediazonium 16-ArN^{2+} va piéger les anions X$^-$, les molécules neutres YH ou l'eau (les molécules d'eau ne sont pas représentées). B) Solution aqueuse de référence dans laquelle les concentrations des composés sont connues. Illustration tirée de la référence[90]

la région interfaciale sont les mêmes. Ce postulat est résumé ainsi : **lorsque les rendements sont les mêmes, les concentrations sont les mêmes.**

La Figure I-32 présente l'exemple de l'étude de la composition interfaciale de micelles de bromure de cetyltrimethylammonium (C_{16}TABr) en fonction de la concentration en tensioactif. Les rendements de réaction de dediazoniation avec H_2O et Br^- sont présentés pour le système micellaire étudié et pour la solution aqueuse de référence de bromure de tetramethylammonium (TMABr). Les résultats présentés indiquent que le milieu interfacial contient une proportion très importante d'ions bromures par rapport aux molécules d'eau. Pour le même rendement de réaction (36%), les concentrations sont les mêmes, soit 2,25 M d'ions bromures dans la solution de référence et dans le milieu interfacial. Ainsi, une solution de C_{16}TABr à 0,01 M contient des micelles dont le milieu interfacial présente une concentration de 2,25 M d'ions bromures (ligne pointillée), ce qui illustre bien le confinement des contre-ions à la surface micellaire.

Dans le milieu interfacial, la concentration en contre-ions est suffisamment importante pour induire la formation de paires d'ions avec les groupes cationiques de la surface micellaire. En effet, si les énergies libres de formation de paires d'ions entre des cations ammonium et des anions Br^- et Cl^- sont relativement faibles, et que la proportion de paires d'ions en solution ne devient significative qu'au-delà de 0,2 M pour Br^-, et de 0,5 M pour Cl^-, ces concentrations sont largement

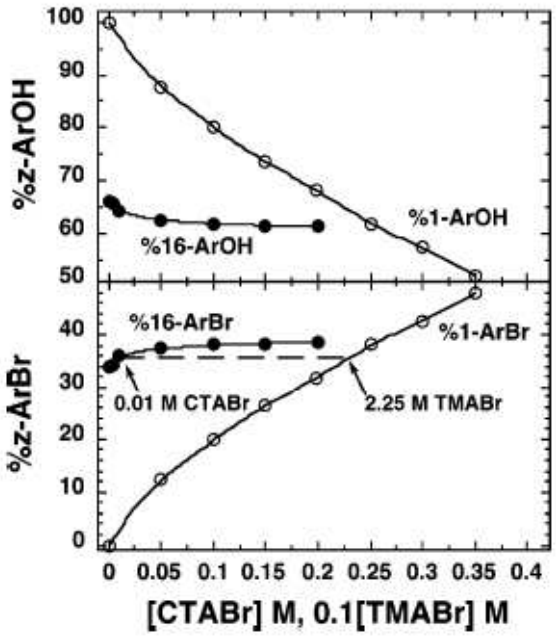


Figure I-32: Rendements des réactions de dediazoniation avec H_20 (en haut) et Br- (en bas) pour 16-ArN^{2+} au sein des agrégats de bromure de cetyltrimethylammonium ($C_{16}TABr$) (•) et pour 1-ArN^{2+}(O) dans les solutions de bromure de tetramethylammonium (TMABr), en fonction de la concentration. Illustration tirée de la référence [90].

dépassées dans le milieu interfacial[34]. **Ainsi, les contre-ions sont en équilibre entre l'état libre et l'état apparié avec un cation de la surface micellaire, et plus la concentration interfaciale du contre-ion est élevée plus la proportion de paires d'ions est grande.**

Voyons maintenant l'effet de la formation de paires d'ions à la surface des micelles. En solution aqueuse, l'effet hydrophobe dirige le rassemblement des chaînes hydrocarbonées hydratées pour former les coeurs micellaires hydrophobes tandis que des molécules d'eau d'hydratation sont libérées dans le milieu aqueux environnant. La Figure I-33 représente schématiquement l'association de deux chaînes hydrophobes (en haut). L'augmentation entropique qui accompagne la libération des molécules d'eau est considérée comme primordiale dans le processus de micellisation comme nous l'avons vu dans les paragraphes précédents. La Figure I-33 (en bas) illustre aussi cette idée pour la formation d'une paire d'ions pouvant se produire en solution aqueuse concentrée mais aussi dans la région interfaciale très concentrée des agrégats de tensioactifs ioniques. **La paire d'ions formée nécessite une hydratation moindre que celle des ions hydratés qui la constitue, ce qui libère des molécules d'eau et accroît l'entropie du système.**

Les expériences de piège chimique réalisées par Romsted et al. ont permis notamment d'étudier les correspondances qui existent entre les changements de morphologie des agrégats et la composition interfaciale. A ce titre, voyons tout d'abord l'effet de la taille de l'espaceur avec l'étude

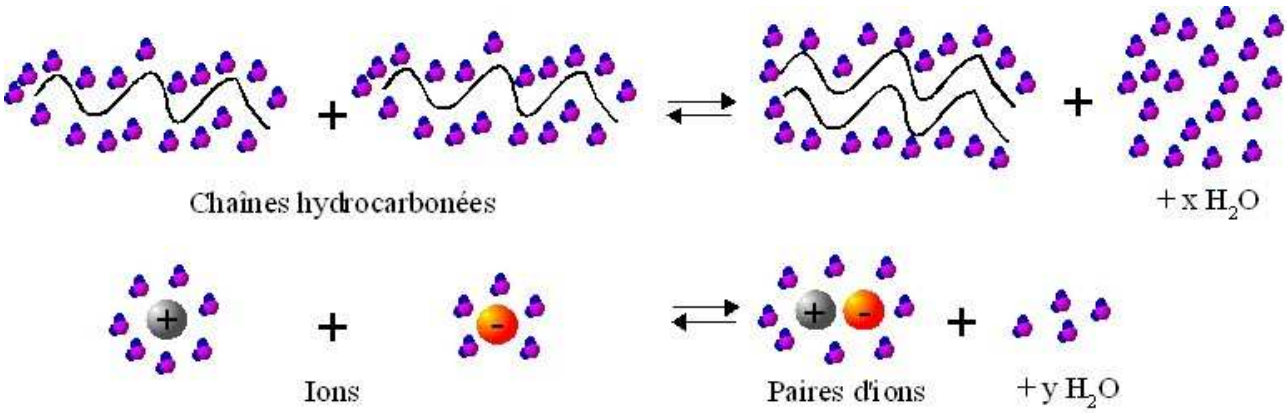


Figure I-33: Illustration de la libération d'eau accompagnant la formation d'une simple paire de chaînes hydrocarbonées sous l'effet hydrophobe (en haut) et d'une formation de paire d'ions (en bas), dans une solution concentrée de sels ou à la surface d'un agrégat de tensioactifs ioniques. Cette illustration est inspirée de la référence [90].

des gemini 12-2-12, 12-3-12 et 12-4-12 à contre-ions bromures (voir la Figure I-34). Parmi ces trois tensioactifs, le gemini 12-2-12 est le seul à présenter une transition morphologique à une concentration inférieure à 5 mM, observée au préalable par des observations microscopiques[35] [90], au cours de lesquelles les micelles sphériques cèdent la place à des micelles cylindriques. De même, les résultats du piège chimique montrent que les concentrations interfaciales de ce gemini subissent une transition relativement brutale entre 2 et 2,5 mM, de sorte que le milieu interfacial se

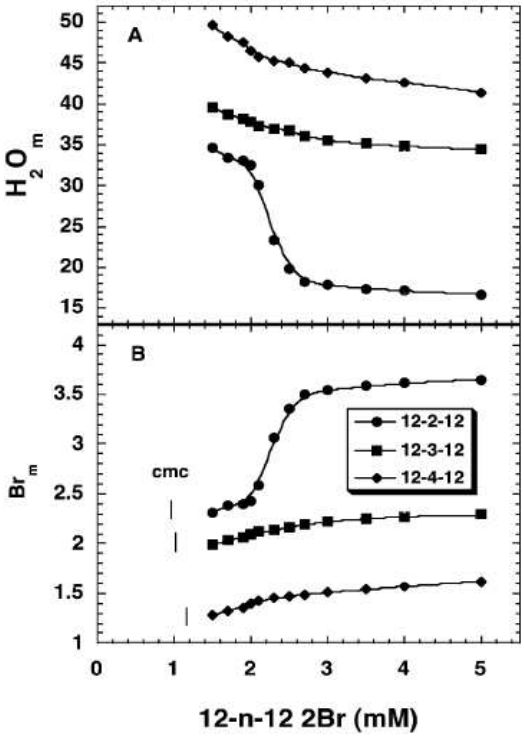


Figure I-34: Concentrations interfaciales de l'eau et des contre-ions bromures pour les gemini 12-2-12, 12-3-12 et 12-4-12 à contre-ion bromure en fonction de la concentration. Illustration tirée des références [35] et [90].

trouve déshydraté à haute concentration et que la concentration interfaciale des ions bromures augmente au contraire drastiquement. Les autres gemini qui restent sous forme de micelles sphériques jusqu'à des concentrations très supérieures ne présentent en revanche aucune transition dans leurs compositions interfaciales. Romsted et al. ont ainsi montré que **les transitions morphologiques des agrégats sont accompagnées d'un processus de déshydratation de la surface micellaire.**

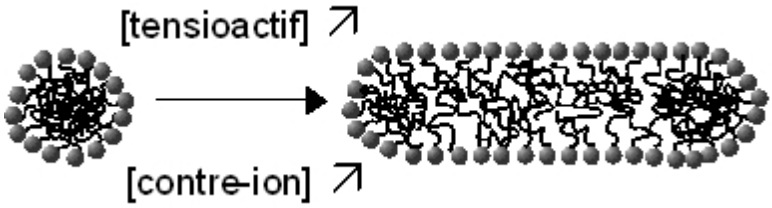


Figure I-35: Illustration de la transition micelle sphérique-micelle cylindrique sous l'effet de l'augmentation de la concentration du tensioactif ou du contre-ion.

La transition morphologique micelle sphérique-micelle cylindrique représentée schématiquement à la Figure I-35 est produite par l'augmentation de la concentration du tensioactif ou du contre-ion (par l'ajout de sels à une solution de tensioactifs)[41]. Les concentrations auxquelles la transition se produit dépend à la fois de la nature de la tête polaire et de celle du contre-ion[99].

L'augmentation de la concentration du tensioactif ou du contre-ion se traduit par un milieu interfacial beaucoup plus riche en contre-ions. **Les transitions morphologiques se produisent lorsque la concentration du contre-ion dans le milieu interfacial est augmentée, induisant la formation de paires d'ions supplémentaires entre les têtes polaires et les contre-ions. La libération de molécules d'eau qui en résulte provoque la déshydratation de l'interface et permet un empilement plus compact des molécules amphiphiles qui forment des agrégats plus grands** (voir la Figure I-36). Les agrégats de molécules amphiphiles atteignent leur taille optimale lorsque l'interaction d'hydratation entre l'eau, les têtes polaires et les contre-ions est la plus forte et empêche une déshydratation supplémentaire de l'interface[90]. Ainsi, l'effet hydrophobe est contrecarré par l'hydratation des éléments présents à l'interface, les têtes polaires et les contre-ions.

On a vu que seul le gemini 12-2-12 Br subit une transition morphologique à une concentration inférieure à 5 mM, les gemini à espaceur plus grand restant sous forme de micelles sphériques. Romsted et son équipe ont étudié la formation de paires d'ions pour trois dications ammonium $(1\text{-}s\text{-}1)^{2+}$ et pour l'ion tetramethylammonium TMA^{+} avec des ions bromures et

chlorures par la technique du piège chimique. Leurs résultats montrent que la constante d'association K_1 de la paire $(1\text{-}s\text{-}1\bullet X)^+$ diminue lorsque s augmente, et qu'elle est plus faible dans tous les cas (y compris pour TMAX) pour Cl^- que pour Br^-[34]. Ces résultats suggèrent que la propension des ions constituant la tête polaire d'un tensioactif ionique à former des paires d'ions est un facteur déterminant pour les propriétés physico-chimiques et morphologiques des agrégats.

A la différence de la CMC qui varie assez peu selon la nature du contre-ion, les transitions morphologiques en sont extrêmement dépendantes. A titre d'exemple, alors que les CMC de C_{16}TABr et C_{16}TACl[40] sont respectivement de 0,9 et 1 mM, leur transition micelle sphérique-micelle cylindrique se produit à 0,1 M et 1 M. Ceci indique que les ions bromures forment plus facilement des paires d'ions avec les têtes polaires ammonium de la surface micellaire que les ions chlorures[90]. Les différences observées entre les transitions micelle sphérique-micelle cylindrique de C_{16}TABr et C_{16}TACl sont le reflet de la plus grande affinité et de l'hydratation moindre de l'ion bromure par rapport à l'ion chlorure, de sorte que ce dernier forme moins facilement des paires d'ions avec les cations ammonium de l'interface des agrégats.

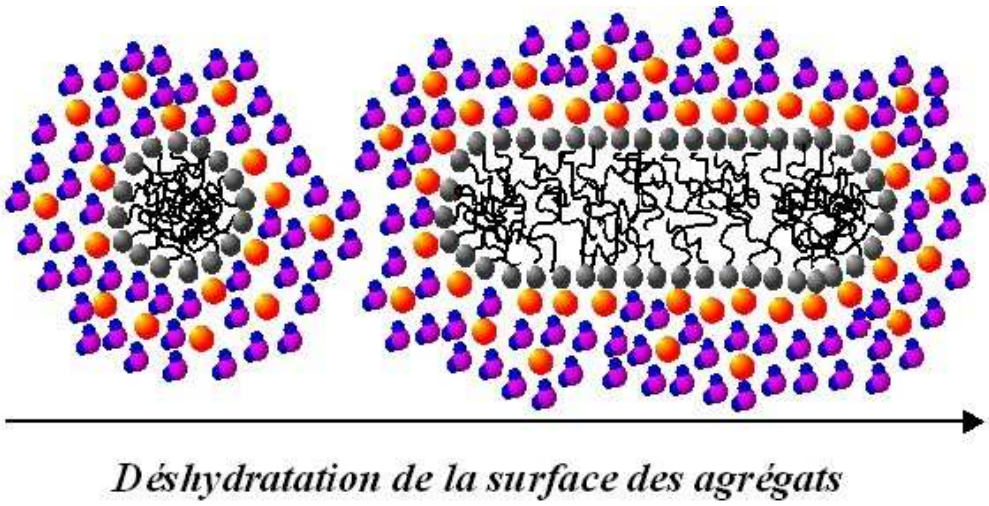


Figure I-36: Représentation schématique de la formation de paires d'ions et de la déshydratation à la surface des agrégats de tensioactifs ioniques lors d'une transition micelle sphérique-micelle cylindrique (les concentrations de chaque espèce ne correspondent pas aux valeurs réelles).

La nature du contre-ion influence donc les comportements d'agrégation des amphiphiles ioniques selon son affinité avec les groupes chargés de l'interface. L'hydratation des ions isolés et celle de la paire d'ions formés jouent un rôle prépondérant dans la formation d'une paire d'ions, car celle-ci est favorisée par la libération des molécules d'eau qui l'accompagne. Dans les cas présentés ci-dessus, c'est la balance entre son affinité pour l'eau par rapport au cation ammonium

40 *Chlorure de cetyltrimethylammonium.*

qui détermine le comportement de l'anion qui sera dans un état préférentiellement hydraté ou lié au cation. La polarisabilité des ions et leur énergie d'hydratation sont fondamentales dans ce type d'interactions, et c'est ainsi que l'ordre de Hofmeister est retrouvé dans les effets ioniques observés sur les agrégats d'amphiphiles.

5.3 Effet de l'ajout de sels sur l'agrégation d'amphiphiles ioniques

La description de la méthode du piège chimique nous a permis d'introduire les bases fondamentales des interactions ioniques à la surface des agrégats d'amphiphiles de notre raisonnement dans la suite de ce travail. La compréhension des interactions ioniques à la surface des agrégats passe par la comparaison des comportements observés lors de l'ajout de différents sels. Dans cette partie, nous allons présenter tout d'abord une technique de flottation ionique qui permet de déterminer les affinités des anions pour les films de tensioactifs cationiques à l'interface air-solution. Nous verrons ensuite quelques exemples d'effets salins observés sur la micellisation et la morphologie d'agrégats de tensioactifs cationiques et sur les propriétés à l'interface air-eau à la lumière des développements précédents.

5.3.1 Les effets ioniques spécifiques des anions sur des surfaces cationiques étudiés par flottation ionique

L'équipe de Gregory Warr utilise une technique de flottation ionique[41] pour évaluer les affinités des anions pour des surfaces cationiques. Les coefficients de sélectivité pour l'adsorption compétitive des anions à l'interface air-solution peuvent être obtenus, ce qui permet de classer les anions en fonction de leur interaction avec des surfaces cationiques. Le principe de la flottation ionique repose sur l'adsorption des tensioactifs en solution à l'interface air-solution.

La Figure I-37 présente une colonne de flottation utilisée pour déterminer les coefficients de sélectivité de deux anions pour un tensioactif cationique. On prépare une solution de tensioactif à une concentration inférieure à la CMC en présence de deux contre-ions compétitifs. Un flux d'azote passe dans la solution de tensioactif à une concentration inférieure à la CMC, sous forme de bulles à la surface desquelles les molécules tensioactives se rassemblent sous l'effet hydrophobe. Ceci conduit à la formation de mousse à la surface de la solution, dans laquelle les molécules amphiphiles sont neutralisées par des contre-ions en proportions stoechiométriques. Cette mousse

41 « *Ion flotation* ».

est récupérée au fur et à mesure de son apparition, et la solution est analysée pour déterminer la proportion de chaque contre-ion qui y reste au cours du retrait de la mousse. Ainsi, les contre-ions qui sont présents en plus grand nombre dans le milieu à l'interface air-solution, c'est-à-dire ceux qui sont davantage confinés sur la surface ionique, seront majoritaires dans la mousse, et donc

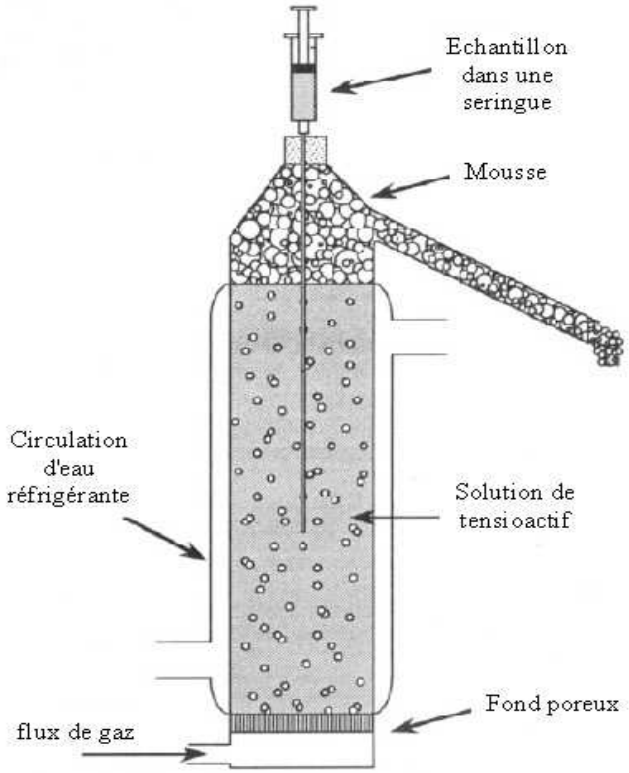


Figure I-37: Colonne de flottation réfrigérée. Ilustration tirée de la référence [70].

minoritaires dans la solution.

La relation suivante entre les concentrations des contre-ions A^- et B^- introduit le coefficient de sélectivité $K_{A^-}^{B^-}$ de B^- sur A^- :

$$\ln[B^-] = K_{A^-}^{B^-} \ln[A^-] + C \qquad \text{(I-54)}$$

Un coefficient de sélectivité $K_{A^-}^{B^-}$ supérieur à 1 indique que l'anion B^- est davantage lié à la surface cationique que l'anion A^-.

Cette technique a été appliquée à de nombreux systèmes de tensioactifs cationiques[108] [52][18][107]. La Figure I-38 présente l'exemple d'une expérience de flottation ionique réalisée pour déterminer les coefficients de sélectivité de divers anions par rapport à l'ion bromure pour le gemini 12-3-12 et l'amphiphile trimérique 12-3-12-3-12[107].

Les points expérimentaux présentés à la Figure I-38 forment des droites dont les pentes sont les coefficients de sélectivité de l'anion sur l'ion bromure. Lorsque ce coefficient est égal à 1,

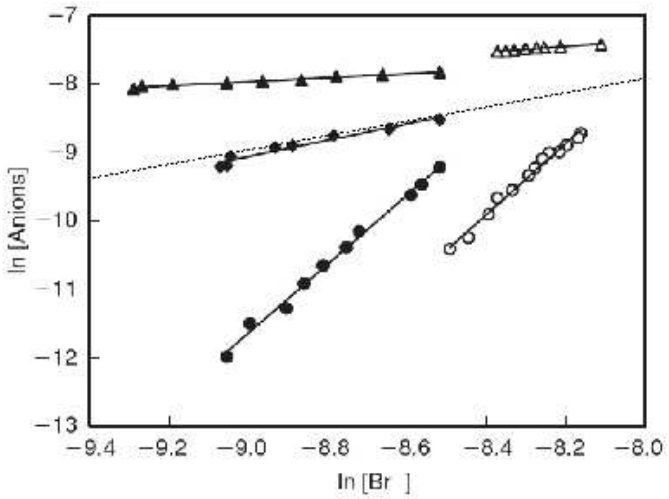


Figure I-38: Détermination des coefficients de sélectivité des halogénures et de l'anion nitrate sur l'anion bromure par la technique de flottation ionique pour le gemini 12-3-12 Br_2 (symboles pleins) et le trimère 13-3-12-3-12Br_3.(symboles vides): **(▲) Br^-/Cl^-, (♦) Br^-/NO_3^-, (●) Br^-/I^-, (△) Br^-/Cl^-, (○) Br^-/I^-.** ***La ligne pointillée représente ln [anions]=ln[Br^-]. Illustration tirée de la référence[107].***

(voir la ligne pointillée d'équation ln[Anions]=ln[Br-]), l'anion testé est autant lié au tensioactif que l'anion bromure. Ainsi, les droites de pente plus forte indiquent que l'anion correspondant est davantage lié aux surfaces cationiques formées à l'interface air/solution des bulles. L'ordre de liaison à la surface cationique observé est celui de Hofmeister : $I^- > NO_3^- \approx Br^- > Cl^-$, ce qui avait déjà été observé avec des tensioactifs monomériques[107].

L'ordre de Hofmeister est retrouvé lors d'expériences similaires réalisées pour de nombreux tensioactifs cationiques. Le Tableau I-6 présente les coefficients de sélectivité de plusieurs systèmes de tensioactifs cationiques en présence de divers sels de sodium dont le salicylate. Dans tous les cas, les coefficients de sélectivité $K_{Br^-}^{SAL^-}$ de l'anion salicylate sur l'anion bromure sont très élevés, de 2,5 à 7 fois plus grands que ceux de l'anion iodure $K_{Br^-}^{I^-}$, qui est lui-même assez élevé. L'anion nitrate semble avoir des propriétés de liaison avec les tensioactifs cationiques très semblables à celle de l'anion bromure, avec des coefficients de sélectivité $K_{Br^-}^{NO_3^-}$ à peine supérieurs à 1. L'ion chlorure est en revanche moins lié que l'ion bromure, avec des coefficients $K_{Br^-}^{Cl^-}$ de l'ordre de 0,3. L'ordre de Hofmeister observé sur les coefficients de sélectivité du Tableau I-6 se retrouve dans beaucoup de comportements adoptés par les tensioactifs cationiques en présence de sels.

La forte affinité de l'anion salicylate pour les surfaces cationiques se traduit par des

Ion X^-	Tensioactif[A]	Concentrations initiales (M)		Coefficients de sélectivité
		X^-	Br^-	$K_{Br^-}^{X^-}$
Cl^-	12-2-12Br_2	4×10^{-4}	2×10^{-4}	0.29 ± 0.04
	12-3-12-3-12Br_3	6×10^{-4}	3×10^{-4}	0.39 ± 0.08
	DTAB	1.7×10^{-3}	1.7×10^{-3}	0.37 ± 0.01
	CTAB	10^{-4}	10^{-4}	0.33 ± 0.01
NO_3^-	12-2-12Br_2	2×10^{-4}	2×10^{-4}	1.18 ± 0.2
	CTAB	2×10^{-4}	2×10^{-4}	1.35 ± 0.04
I^-	12-2-12Br_2	10^{-4}	2×10^{-4}	5.05 ± 0.28
	12-3-12-3-12Br_3	1.5×10^{-4}	3×10^{-4}	5.2 ± 0.4
	DTAB	1.7×10^{-3}	4.16×10^{-4}	8.28 ± 0.24
	TTAB	3×10^{-4}	3×10^{-4}	7.15 ± 0.30
	CTAB	10^{-4}	10^{-4}	4.42 ± 0.24
	CTAB	10^{-4}	2×10^{-4}	5.50 ± 0.02
Salicylate	12-2-12Br_2	8×10^{-5}	8×10^{-4}	14.8 ± 1.5
	12-3-12Br_2	6.8×10^{-5}	8.4×10^{-4}	17.3 ± 1.4
	12-6-12Br_2	5.6×10^{-6}	8.4×10^{-4}	25.0 ± 4.0
	12-3-12-3-12Br_3	8.5×10^{-5}	2×10^{-4}	13.4 ± 0.8
	TTAB	1.25×10^{-4}	5×10^{-4}	48.9 ± 8.6
	$C_{14}NEt_3Br$	–	–	23 ± 3
	$C_{14}NPr_3Br$	–	–	7 ± 1

[A] $CTAB = CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3^+$; $DTAB = CH_3(CH_2)_{11}N(CH_3)_3^+$; $TTAB = CH_3(CH_2)_{13}N(CH_3)_3^+$.

Tableau I-6: Coefficients de sélectivité $K_{Br^-}^{X^-}$ de divers anions X^- par rapport à l'ion bromure pour les tensioactifs cationiques à tête ammonium quaternaire $C_{12}TAB$ (DTAB), $C_{14}TAB$ (TTAB), $C_{16}TAB$ (CTAB), 12-2-12, 12-3-12, 12-6-12 et 12-3-12-3-12, et concentrations initiales des contre-ions en compétition. Illustration tirée de la référence [107].

grandes différences de comportement des tensioactifs quand on leur ajoute un sel contenant cet anion. Le paragraphe suivant présente des exemples de tensioactifs cationiques en présence de divers contre-ions comprenant un noyau aromatique, dont les hydroxybenzoates.

Dans une autre série de travaux, Thalody et Warr ont estimé les coefficients de sélectivité des anions carboxylates $RCOO^-$ par rapport à l'ion bromure pour le tensioactif $C_{14}TAB$ (bromure de tetradecyl trimethyl ammonium) [108]. Les résultats obtenus sont présentés au Tableau I-7, et traduisent la faible affinité des carboxylates à courte chaîne hydrophobe (moins de cinq carbones) par rapport à l'ion bromure.

Carboxylate A^-	$K_{Br^-}^{A^-}$ *Flottation ionique*	$K_{Br^-}^{A^-}$ *Micelles*
Formiate	0,083	0,065
Acétate	0,078	0,050
Propionate	0,28	0,125
Butyrate	0,29	0,270
Pentanoate	3	0,50
Hexanoate	12	1,41
Heptanoate	71	4,5
Octanoate	518	

Tableau I-7: Coefficients de sélectivité des anions carboxylates RCOO- par rapport à l'ion bromure, déterminés par flottation ionique pour le tensioactif monomérique $C_{14}TAB$[108] à l'interface air-solution et à la surface de micelles de $C_{16}TAB$ en solution[59].

On observe que l'ion acétate a une affinité moindre pour les surfaces micellaires

que l'ion formiate, et les auteurs précisent que ce comportement est reproductible. Ainsi, le remplacement d'un hydrogène par un méthyl sur l'anion carboxylate ne se traduit pas par une adsorption préférentielle de l'ion acétate. Le coefficient de sélectivité de l'ion acétate par rapport à formiate $K^{Acetate^-}_{Formiate^-}$ est de 0,93, ce qui indique des comportements d'adsorption très similaires. Avec l'allongement de l'anion, le coefficient de sélectivité augmente à partir d'acétate, d'abord très faiblement jusqu'à l'anion butyrate, puis très largement ensuite.

Lissi et al.[59] ont mesuré les coefficients de sélectivité pour l'échange entre les n-alkyl carboxylates et l'ion bromure à la surface de micelles de $C_{16}TAB$ par des techniques d'adsorption et de fluorescence. Les résultats obtenus par ce biais sont comparés dans le Tableau I-7 aux coefficients de sélectivité issus de la technique de flottation ionique pour $C_{14}TAB$, et sont très similaires sous de nombreux aspects. Tout d'abord, la plus faible affinité de l'ion acétate pour les micelles de $C_{16}TAB$ que l'ion formiate est également présente dans ce cas. Ce résultat avait en outre déjà été observé par Anacker et Underwood[4] dans leur étude sur l'effet des sels de n-alkyl carboxylate de sodium sur l'agrégation de bromure de decyltrimethylammonium $C_{10}TAB$ que nous aborderons au paragraphe suivant. Il semble que le methyl de l'ion acétate gêne l'approche du contre-ion à la surface micellaire par rapport à l'hydrogène de l'ion formiate[108]. Pour les autres n-alkyl carboxylates, les coefficients de sélectivité issus des deux techniques ont une évolution similaire bien que les valeurs soient plus faibles dans le cas de la sélectivité à la surface des micelles.

5.3.2 Effet de la nature du sel ajouté sur l'agrégation des tensioactifs cationiques

Intéressons-nous tout d'abord à l'effet des anions « inorganiques », tels que les halogénures, les ions nitrates, phosphates, chlorates ... Nous avons relevé à diverses reprises que les effets de ces anions s'ordonnent généralement selon la série de Hofmeister. Le paragraphe 3.1.3 et la Figure I-16 recensent brièvement les principaux effets de contre-ions observés, que ces ions soient issus de l'ionisation des tensioactifs ou d'un sel ajouté.

Anacker et Ghose reportent dès 1963[2] l'effet de la présence de sels inorganiques sur la CMC et le nombre d'agrégation à la micellisation du bromure de dodecytrimethylammonium $C_{12}TAB$. Leurs résultats indiquent que la CMC de $C_{12}TAB$ dans une solution de NaX (0,5M) diminue dans l'ordre de X^- suivant : F^-, $HCOO^-$, IO_3^-, Cl^-, BrO_3^-, Br^-et NO_3^-, de 0,0084 à 0,0008 M. La CMC n'a pu être déterminée dans NaI et $NaClO_4$, car l'ajout de tensioactif a provoqué la

précipitation du système, ce qui indique que ces anions ont une forte affinité pour $C_{12}TA^+$ et que les tensioactifs $C_{12}TAI$ et $DC_{12}AClO_4$ ont une T_K élevée. Les nombres d'agrégation à la CMC évoluent dans un ordre relativement différent selon le contre-ion en excès : $HCOO^-$, F^-, Cl^{--}, NO_3^-, IO_3^-, BrO_3^- et Br^- de 34 à 84.. Un peu plus tard, les mêmes auteurs ont réalisé une étude similaire sur le bromure de cétylpyridinium (CPBr)[3], avec des résultats très semblables pour les CMC. Dans ce cas, la micellisation de CPBr est étudiée dans une solution saline de NaX à 0,2 M (X = F^-, $C1^-$, Br^-, ClO_3^-, BrO_3^-, IO_3^-, NO_3^-). L'ordre des anions classés selon leur pouvoir de favoriser l'agrégation des molécules amphiphiles $CPBr^+$ est le suivant :$IO_3^- < F^- < C1^-$, $BrO_3^- << Br^- < NO_3^- < C1O_3^- << SCN^-$, ClO_4^-, I^-. Les solutions dans NaSCN, $NaCLO_4$ et NaI n'ont pu être étudiées en raison de la précipitation du système. Pour les quatre premiers anions de la série, les nombres d'agrégation reportés sont de l'ordre de 100 à 130, ce qui correspond à des micelles sphériques, tandis qu'il grimpe au-delà de 2000 à partir de l'ion bromure, indiquant la présence de micelles cylindriques.

D'une façon générale, les anions ayant une forte affinité pour la surface des agrégats favorisent aussi la croissance micellaire, et les résultats présentés ci-dessus viennent étayer les observations de L. S. Romsted et G. G. Warr sur le degré de liaison des contre-ions.

Anacker et Underwood[4] ont étudié l'effet de l'allongement de la chaîne hydrophobe de l'anion carboxylate $C_mH_{2m+1}COO^-$ (noté Cm) sur la micellisation de $C_{10}TAB$ en présence de sel n-alkyl carboxylate de sodium (0,5M). La Figure I-39 présente l'évolution de la CMC et du nombre d'agrégation à la CMC de $C_{10}TAB$ en fonction de la longueur m du contre-ion ajouté.

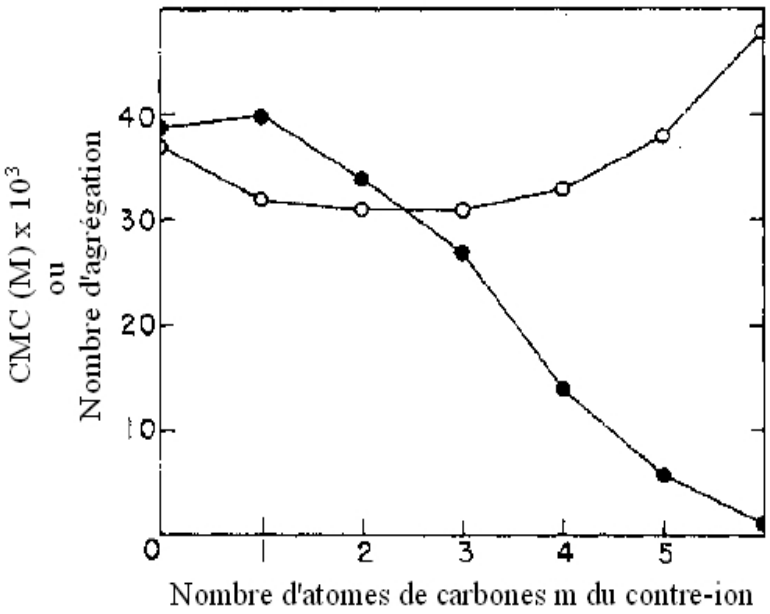


Figure I-39: Evolution de la CMC (●) et du nombre d'agrégation (O) à la CMC pour le $C_{10}TAB$ dans une solution de 0,5 M de n-alkyl carboxylate de sodium NaCm en fonction de m. Illustration tirée de la référence [4].

La CMC est diminuée sous l'effet de l'ajout de contre-ions carboxylates, mais Anacker et Underwood notent que ces contre-ions sont de médiocres promoteurs de la micellisation par rapport à l'ion bromure[4]. On observe que la CMC augmente légèrement lorsqu'on ajoute un groupement méthyle à l'anion carboxylate, puis diminue lorsque la chaîne hydrophobe est allongée davantage. Anacker et Underwood attribuent ce phénomène à l'encombrement stérique dû à l'ajout du méthyl sur l'anion carboxylate, qui gênerait son approche de la surface micellaire. Le nombre d'agrégation diminue légèrement jusqu'à m=2-3, puis augmente de façon plus soutenue à partir de m=4. Selon les auteurs, il est possible que les parties alkyles des contre-ions C2 et C3 pénètrent un peu dans le coeur micellaire mais aussi dans les zones non polaires de la surface micellaire. A partir de m=4, l'hydrophobie du contre-ion est suffisante pour qu'il soit inséré dans la micelle, de sorte que l'anion carboxylate soit plus proche de la tête polaire cationique. Lorsque le contre-ion est allongé au-delà de 8 carbones, le système peut être considéré comme une association de deux tensioactifs, l'un cationique et l'autre anionique.

L'ajout d'anions aromatiques comme salicylate ou chlorobenzoate à une solution de tensioactif cationique se traduit par une croissance micellaire dont l'importance varie en fonction de la nature et de la position du substituant. La croissance micellaire des micelles de cétyltriméthylammonium à contre-ion 2,6 et 3,5 dichlorobenzoate (noté C_{16}TAOBz) a été étudiée par la méthode du piège chimique[35]. Les concentrations interfaciales en mol.L^{-1} à l'interface de micelles mixtes C_{16}TAOBz/C_{16}TACl formées dans une solution de 10 mM, de l'eau (H_2O_m), des ions chlorures (Cl_m), du méthanol ($MeOH_m$)[42] et des ions dichlorobenzoates notés (OBz_m) sont reportées à la Figure I-40, en fonction de la fraction molaire de C_{16}TAOBz et de la position des substituants chloro sur le cycle benzénique (2,6 ou 3,5). L'augmentation de la fraction molaire de C_{16}TAOBz n'a pas les mêmes conséquences sur la composition micellaire selon la position des substituants chloro. En effet, alors que la concentration des ions 2,6OBz augmente régulièrement avec la fraction molaire, la concentration des ions 3,5OBz subit une brusque hausse pour une fraction molaire de 0,5 environ. Symétriquement, la concentration des molécules d'eau à l'interface H_2O_m chute à une fraction molaire de 0,5 de C_{16}TA3,5OBz, tandis qu'elle diminue régulièrement lorsque la fraction molaire de C_{16}TA2,6OBz augmente. On a vu plus haut le lien qui existe entre l'hydratation de l'interface et la morphologie des agrégats. En l'occurence, la transition observée pour les contre-ions 3,5OBz est absente pour les contre-ions 2,6OBz, et ces résultats viennent conforter ceux de Magid et al.[61], qui avaient montré grâce à des mesures par cryo-TEM que des

42 *Le méthanol est introduit en très faible quantité car c'est le solvant utilisé pour la solution-mère de l'ion arènediazonium utilisé (10µL de solution-mère dans 1 mL de solution de 10 mM de C_{16}TAOBz/C_{16}TACl).*

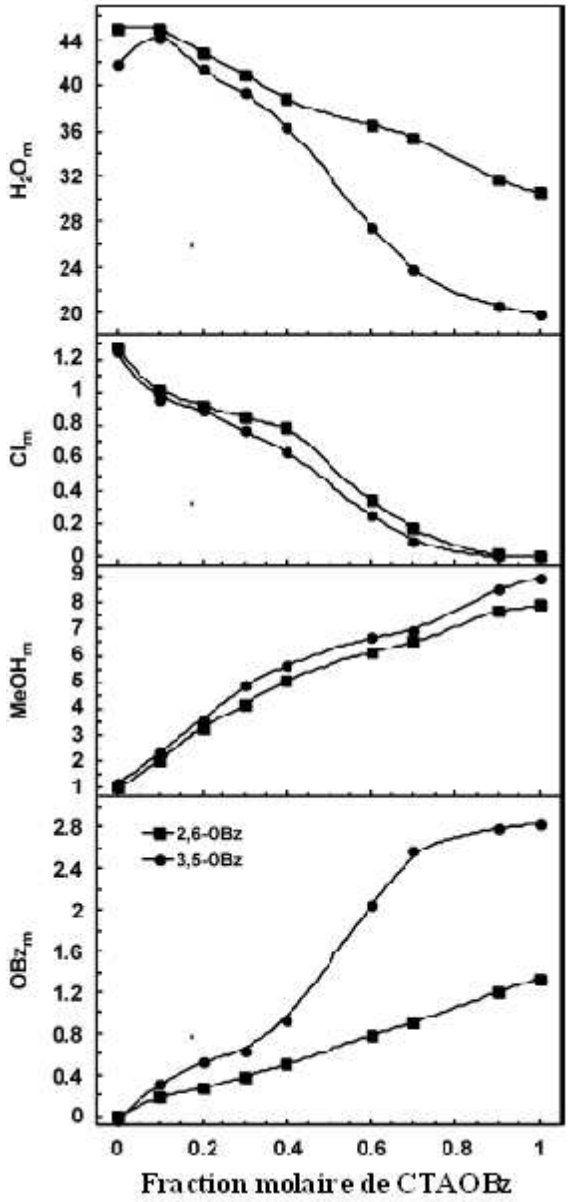


Figure I-40: Concentrations interfaciales de l'eau H_2O_m, des ions chlorures Cl_m, du méthanol $MeOH_m$, et des ions OBz des micelles de $C_{16}TAOBz/C_{16}TACl$, en fonction de la fraction molaire de $C_{16}TAOBz$ avec OBz= (■) 2,6 OBz et (●) 3,6 OBz. Illustration tirée de la référence [35].

solutions à 10 mM de micelles mixtes de $C_{16}TABr/C_{16}TA3,5OBz$ forment des micelles cylindriques lorsque la fraction molaire de $C_{16}TA3,5OBz$ est supérieure à 0,3 tandis que les mêmes solutions avec $C_{16}TA2,6OBz$ à la place de $C_{16}TA3,5OBz$ ne forment que des micelles sphériques. Ainsi, la position des substituants chloro sur le cycle du contre-ion benzoate influence les propriétés des agrégats de $C_{16}TA^+$, et notamment leur morphologie.

La formation de micelles cylindriques induit une augmentation de la viscosité de la solution comme nous l'avons noté au paragraphe II-3-3, aussi les transitions micelles sphériques-micelles cylindriques se produisant en présence de contre-ions benzoates ont fréquemment été étudiées par viscosimétrie[110][33][109][96][36]. Parmi les nombreuses études qui ont été réalisées au sujet de l'effet des anions benzoates sur les propriétés des agrégats d'amphiphiles cationiques[18][83], l'effet de l'anion salicylate est particulièrement étudié car c'est sans doute celui qui affiche les comportements les plus marqués. Il a notamment été montré que le tensioactif $C_{16}TA$ salicylate ne forme pas de micelles sphériques mais directement des micelles allongées au-delà de la CMC[36].

5.4 Effet de contre-ion sur l'agrégation d'amphiphiles ioniques

Les effets ioniques observés lors de l'ajout de sel à une solution de tensioactifs cationiques ont permis de dévoiler quelques comportements induits spécifiquement par certains anions. Nous allons voir ici les différences observées sur les propriétés des agrégats de tensioactifs cationiques

lorsqu'on change la nature du contre-ion.

5.4.1 Généralités et effet des petits contre-ions

Brady et al. ont étudié les tensioactifs dialkyldiméthylammonium (C_nDA) à plusieurs contre-ions X[12]. Les auteurs s'intéressent en particulier à la formation spontanée de vésicules pour les tensioactifs $C_{12}DA$ complexés à certains anions : fluorure, formiate, acétate, propionate, butyrate, glycinate, tartrate, et oxalate.

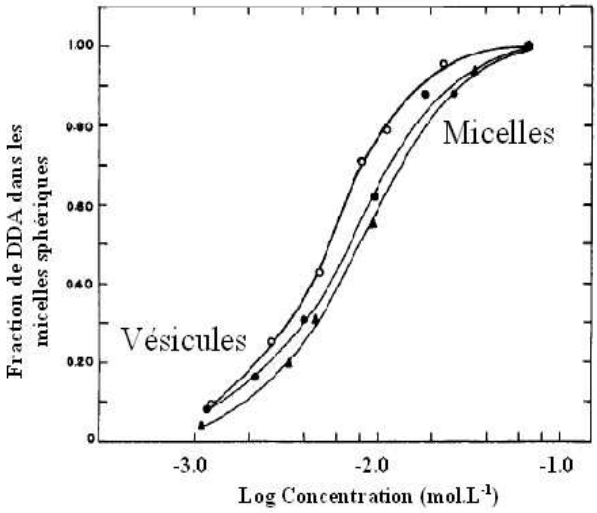


Figure I-41: Fraction de $C_{12}DA$ dans les micelles sphériques en fonction du log de la concentration et du contre-ion, déterminée par une technique de fluorescence : (○) butyrate, (●) acétate et (▲) hydroxyde. Les vésicules prédominent à faible concentration, les micelles à haute concentration. Illustration tirée de la référence [13] .

Le comportement des solutions de ces tensioactifs est similaire à celui de $C_{12}DA$ hydroxyde reporté précédemment[79][105] : les vésicules formées à faible concentration disparaissent lorsque la concentration est augmentée pour former des micelles sphériques. De plus, la formation de vésicules est spontanée (elle ne nécessite pas de sonification) et les vésicules sont stables dans le temps et lorsqu'elles sont soumises à des cycles de congélation/décongélation. Le système est donc dans un état thermodynamiquement stable. Les solutions de ces tensioactifs restent transparentes et peu ou pas visqueuses jusqu'à 0,1 M. Les mêmes tensioactifs à contre-ion trifluoroacétate, trichloroacétate, bromoacétate, benzoate, octanoate, perchlorate ou perfluorobutyrate ont un comportement en solution très différent, produisant des phases opaques et/ou biréfringentes dans les mêmes gammes de concentration dans lesquelles on ne détecte pas de vésicules. Les auteurs notent que les vésicules sont produites par des tensioactifs avec des anions qui sont des acides faibles (pKa = 3,9-9,8) tandis que les phases opaques ou biréfringentes sont issues des anions qui sont des acides forts (pKa<2,7 à l'exception de $C_{12}DA$ octanoate, pKa=4,0 et $C_{12}DA$ benzoate, pKa=4,2).

Dans un autre article[13], Brady et al. reportent les CMC et les degrés d'ionisation α_{Zana} obtenus par conductimétrie des tensioactifs monomériques $C_{12}TA$ à contre-ions hydroxyde, formiate, acétate, proprionate, butyrate et tartrate (voir le Tableau I-8), ainsi que les nombres d'agrégation obtenus par la technique d'extinction de fluorescence. L'évolution de la CMC en fonction du contre-ion est semblable à celle obtenue par Anacker et Underwood lors de leurs

études sur l'effet de l'ajout de sel à des solutions de tensioactifs[4][111]. L'ordre de CMC croissant est le suivant : bromure < tartrate < butyrate < propionate < formiate < acétate < hydroxyde. Lorsque la taille de l'anion hydraté augmente, la CMC diminue et le nombre d'agrégation à la CMC augmente. L'augmentation du nombre d'agrégation avec l'allongement de la longueur de chaîne des carboxylates commence dès l'ion propionate, et ce comportement est attribué à l'insertion de la partie hydrophobe du contre-ion dans l'intérieur micellaire. L'effet de l'ajout de sels NaX dans une solution de $C_{12}TAX$ (X= hydroxyde et acétate) sur la morphologie des agrégats a également été étudié, et les auteurs ont montré que le nombre d'agrégation nH augmente faiblement avec la concentration jusqu'à 1M. Ce comportement contraste avec celui de $C_{12}TAB$ qui forme des gels en présence de moins de 0,5M d'halogénures de sodium, et montre que les contre-ions hydroxyde et acétate favorisent moins l'agrégation que l'ion bromure.

Dans le même article, Brady et al.[13] reportent les mesures de la conductivité avec la concentration des tensioactifs dimériques évoqués plus haut, $C_{12}DA$ à contre-ions hydroxyde, formiate, acétate, propionate, buyrate et bromure. L'allure des courbes conductimétriques ne présente pas de claire transition contrairement à celles de leurs homologues monomériques, ce qui indique que les mécanismes d'agrégation sont différents. La valeur absolue de la conductivité atteinte par les différentes solutions à 500 mM varie cependant sensiblement selon le contre-ion du tensioactif, dans l'ordre hydroxyde > formiate > acétate > propionate > butyrate > bromure, ce qui correspond à l'ordre observé pour les propriétés d'agrégation des tensioactifs monomériques $C_{12}TA$. Ainsi, bien que ces systèmes soient régis par les mêmes effets ioniques, les comportements d'agrégation mis en place sont différents selon le tensioactif. Les molécules monomériques $C_{12}TA$ forment des micelles sphériques lors de transitions bien définies, facilement détectables par conductimétrie. Pour les tensioactifs dimériques de type $C_{12}DA$, les transitions morphologiques observées sont davantage contre-intuitives, puisque les vésicules formées à faible concentration

Contre-ion	***CMC (mM)***	***Nombre d'agrégation n_H***	***Degré d'ionisation α_{Zana}***
Bromure	14,50	54	26,3
Hydroxyde	33,90	29	76
Formiate	27,90	34	64
Acétate	30,90	34	69
Proprionate	26,60	42	59
Butyrate	21,70	46	47
Tartrate	18,00	45	24,5

Tableau I-8: CMC, nombres d'agrégation et degré d'ionisation α_{Zana} (×100) pour les tensioactifs $C_{12}TA$ selon le contre-ion, d'après la référence [13].

sont progressivement remplacées par des micelles sphériques lorsque la concentration est augmentée (voir la Figure I-41). La mesure de la conductivité ne permet pas de mettre en évidence une transition franche, bien que l'allure générale de la courbe soit très différente, plus ou moins croissante selon le contre-ion. Les valeurs obtenues indiquent que le contre-ion bromure induit la formation de davantage de paires d'ions à la surface des agrégats que les autres anions, le confinement des contre-ions diminuant la conductivité globale des solutions.

L'effet du contre-ion sur des propriétés d'agrégation de gemini cationiques a été étudié récemment par Jiang et al.[48], avec des tensioactifs 12-6-12 et les contre-ions suivants : F^-, Cl^-, Br^-, Ac^-, NO_3^- et 1/2 SO_4^{2-}, par microcalorimétrie et conductimétrie.

Les courbes de la conductivité en fonction de la concentration des gemini 12-6-12

Conductivité électrique

	CMC (mmol L^{-1})	α
SO_4^{2-}	0.68 ± 0.03	0.40 ± 0.02
NO_3^-	0.89 ± 0.03	0.41 ± 0.02
Br^-	0.98 ± 0.03	0.42 ± 0.02
Ac^-	1.10 ± 0.03	0.44 ± 0.02
Cl^-	1.33 ± 0.03	0.49 ± 0.02
F^-	1.84 ± 0.03	0.54 ± 0.02

Microcalorimétrie

	CMC (mmol L^{-1})	ΔH_{mic} (kJ mol^{-1})	$\Delta G_{mic}{}^a$ (kJ mol^{-1})	$T\Delta S_{mic}{}^b$ (kJ mol^{-1})
SO_4^{2-}	0.53 ± 0.03	7.3 ± 0. 6	-29.9	37.2
NO_3^-	0.83 ± 0.04	−6.5 ± 0. 4	-36.3	29.8
Br^-	0.89 ± 0.03	−5.1 ± 0. 3	-35.6	30.5
Ac^-	1.01 ± 0.03	−4.8 ± 0. 5	-34.3	29.5
Cl^-	1.30 ± 0.11	−0.9 ± 0.4	-31.6	30.7
F^-	1.83 ± 0.04	−4.1 ± 0. 5	-28.4	24.3

Tableau I-9: CMC, degré d'ionisation α_{Zana} déterminés par conductimétrie et CMC et énergies de micellisation ΔH_M, ΔG_M, et $T\Delta G_M$, déterminées par microcalorimétrie des gemini 12-6-12 à contre-ions SO_4^{2-}, NO_3^-, Br^-, CH_3COO^-, Cl^- et F^-. Tableau tiré de la référence [48]. a) Energie libre en kJ.mol^{-1} de molécules tensioactives, calculée avec l'équation (I-20)[118]. b) Entropie calculée par l'équation $\Delta G_M=\Delta H_M-T\Delta S_M$.

présentent des transitions claires avec deux régimes linéaires avant et après la CMC, de sorte que les auteurs ont aisément pu déterminer le degré d'ionisation α_{Zana} par le rapport des pentes S_1 et S_2. Les CMC et les degrés d'ionisation obtenus par conductimétrie ont permis de calculer l'énergie libre de micellisation ΔG_M, exprimée dans ce cas en mol.L^{-1} de tensioactifs, c'est-à-dire le double de l'énergie de micellisation en mol.L^{-1} de chaînes alkyles pour les gemini. La titration calorimétrique a été utilisée pour mesurer l'enthalpie de micellisation ΔH_M, et l'entropie de micellisation $T\Delta S_M$ est déduite de la relation $\Delta G_M=\Delta H_M-T\Delta S_M$.

On constate tout d'abord que la CMC augmente dans l'ordre $SO_4^{2-}<NO_3^-<Br^-<CH_3COO^-<Cl^-$

<F^-, ce qui correspond à la série de Hofmeister à l'exception de l'inversion entre chlorure et acétate. Les degrés d'ionisation progressent dans le même ordre, de 0,40 pour SO_4^{2-} à 0,54 pour F^-. On peut noter que ces valeurs, calculées par la méthode de Zana, sont plutôt élevées. Le degré d'ionisation de 12-6-12 bromure reporté ici est de 0,42, ce qui est environ le double des degrés d'ionisation plus réalistes obtenus avec la méthode d'Evans (voir le tableau II-5). La CMC, le degré d'ionisation et l'énergie libre d'hydratation du gemini 12-6-12 en fonction de son contre-ion indiquent qu'**une augmentation de la polarisabilité des contre-ions, associée avec une diminution de leur hydratation, favorise la formation de micelles,** ce qui confirme les autres études relatives aux effets ioniques. L'analyse des enthalpies et entropies de micellisation est en revanche plus contrastée car des comportements très différents semblent émerger selon le contre-ion. Les cas particuliers des contre-ions sulfate et chlorure sont notamment intéressants car ils divergent des autres anions. En effet, alors que les enthalpies de micellisation sont largement négatives dans les autres cas, ΔH_M(12-6-12 chlorure) est quasi nulle, et ΔH_M(12-6-12 sulfate) est positive. Concernant le gemini chlorure, on observe que son entropie de micellisation ΔS_M est plus grande (30, 7 kJ.mol^{-1}) que celle du gemini fluorure (24,3 kJ.mol^{-1}). Il semble donc qu'un plus grand nombre de molécules d'eau soient libérées lorsque le contre-ion est un chlorure, ce qui est assez paradoxal si on note que l'ion fluorure est sensiblement plus hydraté que l'ion chlorure (on peut consulter les valeurs des nombres d'hydratation des anions au Tableau 2 de l'Annexe II). Selon les auteurs, les liaisons entre les anions et l'eau seraient moins fortes pour le chlorure que pour le fluorure, ce dernier retenant davantage de molécules d'eau autour de lui lors de la micellisation et conduisant ainsi à un gain entropique moindre. La déshydratation de l'ion chlorure au voisinage de la surface micellaire serait alors la cause de l'enthalpie de micellisation très peu favorable (-0,9 kJ.mol^{-1}) du gemini 12-6-12 chlorure par rapport aux autres anions monovalents. L'enthalpie de micellisation ΔH_M largement positive du gemini sulfate est expliquée de la même manière : c'est la déshydratation de l'ion sulfate (7,3 kJ.mol^{-1}) au voisinage de la surface micellaire chargée qui serait responsable de l'enthalpie endothermique de micellisation. Cette hypothèse est renforcée par le gain entropique $T\Delta S_M$ important observé pour le gemini sulfate (37,2 kJ.mol^{-1} contre 30,5 seulement pour 12-6-12 bromure), qui indique une libération importante des molécules d'eau.

Une deuxième série d'études de l'effet de contre-ion a été réalisée par la même équipe sur le tensioactif monomérique C_{16}TAB en présence des mêmes contre-ions à l'exception d'acétate[49]. Les mêmes techniques de conductimétrie et de microcalorimétrie ont été utilisées sur ces systèmes. Les résultats obtenus sont présentés au Tableau I-10. De même que pour leurs homologues

géminés, la CMC, le degré d'ionisation et l'énergie libre de micellisation des tensioactifs $C_{16}TAX$ évoluent selon la position du contre-ion X dans la série de Hofmeister. Cependant, l'analyse des enthalpies et entropies de $C_{16}TACl$ montre qu'on ne retrouve pas dans ce cas les différences de comportement observées pour le gemini 12-6-12 chlorure. L'enthalpie de micellisation de $C_{16}TACl$ est ici plus largement négative (-4,4 kJ.mol^{-1}) tandis que celle de $C_{16}TAF$ est proche de 0. Ainsi, dans le cas des tensioactifs monomériques, l'enthalpie de micellisation suit l'ordre de Hofmeister pour les contre-ions monovalents ce qui n'était pas le cas pour les gemini. Jiang et al. attribuent cet écart au champ électrostatique élevé créé au voisinage de la surface micellaire composée de têtes polaires doublement chargées de gemini par rapport aux tensioactifs monomériques. $C_{16}TASO_4$ en revanche montre le même comportement de micellisation original que son homologue géminé, avec une enthalpie de micellisation ΔH_M positive (3,1 kJ.mol^{-1}) et une grande entropie de micellisation $T\Delta S_M$ (27,9 kJ.mol^{-1} contre 22 seulement pour $C_{16}TABr$).

Anion	CMC (mM)	
	Conductivité	Microcalorimétrie
SO_4^{2-}	0.61 ± 0.03	0.54 ± 0.02
NO_3^-	0.89 ± 0.03	0.89 ± 0.03
Br^-	0.95 ± 0.03	0.94 ± 0.03
Cl^-	1.15 ± 0.03	1.16 ± 0.02
F^-	1.62 ± 0.02	1.54 ± 0.04

Anion	α	ΔH_{mic} (kJ mol^{-1})	ΔG_{mic}[c]	$T\Delta S_{mic}$
SO_4^{2-}	0.29 ± 0.02 (0.26)[a]	3.1 ± 0.4 –	−24.8	27.9
NO_3^-	0.31 ± 0.02 (0.30)[a]	-7.8 ± 0.5 (−10.6)[b]	−29.4	21.6
Br^-	0.33 ± 0.02 (0.22)[a]	-6.9 ± 0.3 (−8.7)[b]	−28.9	22.0
Cl^-	0.35 ± 0.02 (0.37)[a]	-4.4 ± 0.3 (−2.3)[b]	−27.6	23.2
F^-	0.48 ± 0.02 –	-0.8 ± 0.3 (0.5)[b]	−24.4	23.6

Tableau I-10: CMC, degré d'ionisation α_{Zana} et énergies de micellisation ΔG_M, déterminés par conductimétrie et microcalorimétrie des tensioactifs $C_{16}TAB$ à contre-ions SO_4^{2-}, NO_3^-, Br^-, Cl^- et F^-. Tableau tiré de la référence [49]. a) et b) Autres valeurs de la littérature, c) Energie libre en kJ.mol^{-1} de molécules tensioactives, calculée avec l'équation (I-20)[118]. Illustration tirée de la référence [49].

Une autre étude un peu plus ancienne, relative à l'effet de contre-ion sur des tensioactifs cationiques monomériques C_nTA, a été réalisée par une équipe française[32] par une technique de mesure de force électromotrice permettant de déterminer le degré d'ionisation des micelles. Les contre-ions testés sont les suivants : bromure, chlorure, fluorure, hydroxyde, nitrate, acétate et benzoate. Cette fois encore, les résultats indiquent que les degrés d'ionisation se classent selon la position du contre-ion dans la série de Hofmeister. L'anion benzoate conduit au degré d'ionisation le plus faible de la série (0,2 pour $C_{12}TA$ benzoate), ce qui indique un confinement important de ce contre-ion sur la surface micellaire. Ceci confirme donc les effets observés lors de l'ajout de sel contenant un anion à motif aromatique à des solutions de tensioactifs cationiques.

5.4.2 Effet des contre-ions à longue chaîne aliphatique

L'hydrophobie du contre-ion est un paramètre important lorsqu'on étudie la micellisation. Moroi et al.[72] ont étudié la micellisation et la solubilité d'une série de bola-amphiphiles cationiques, les 1,l'-(1,ω-tetradecanediyl)bis(pyridinium) à contre-ions an-alkylsulfonates de taille variable (voir la Figure I-42). Comme le font remarquer les auteurs, le dication et les anions n-alkylsulfonates (assez longs) peuvent chacun être vus comme l'élément amphiphile puisque ce sont tous les deux des structures capables de former des micelles. On a évoqué plus haut les bola-amphiphiles, molécules composées d'une seule chaîne hydrophobe pour deux têtes polaires. Pour que des bola-amphiphiles adoptent un comportement d'agrégation, il est nécessaire que leur chaîne hydrophobe soit composée d'au moins 12 méthylènes. Dans la micelle, le bola-amphiphile forme une boucle, les têtes polaires étant tournées vers l'eau et la partie hydrophobe repliée dans le coeur. Les micelles formées sont généralement petites, avec un degré d'ionisation assez élevé.

La CMC, le nombre d'agrégation à la CMC et les températures de Krafft des systèmes décrits à la Figure I-42 ont été reportés, ainsi que pour les bola-amphiphiles à contre-ions chlorures. La Figure I-43 présente l'évolution du log de la CMC en fonction du nombre de carbones

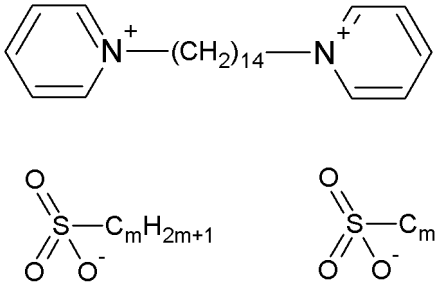


Figure I-42: Bola-amphiphiles cationiques 1,l'-(1,ω-tetradecanediyl)bis(pyridinium) à contre-ions n-alkylsulfonates (m=4, 6, 8, 10, 12, 14).

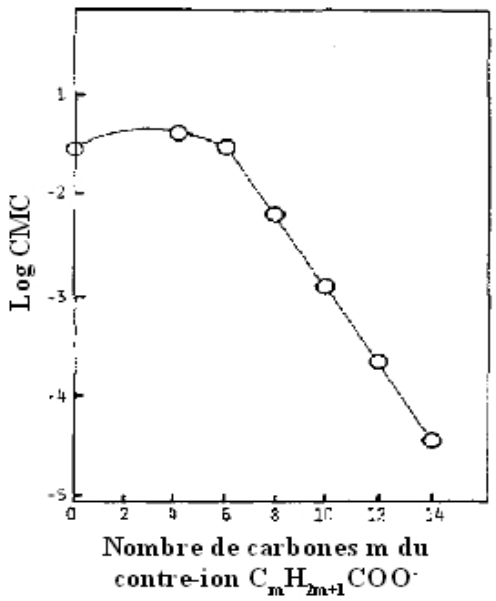


Figure I-43: Evolution du log de la CMC des bola-amphiphiles cationiques 1,l'-(1,ω-tetradecanediyl)bis(pyridinium) à contre-ions n-alkylsulfonates en fonction de la longueur de chaîne m du contre-ion à 40°C. Illustration tirée de la référence[72].

m du contre-ion. Au-delà de six carbones, le log de la CMC diminue linéairement avec m, tandis que l'allongement du contre-ion de m=1 à 6 n'influence pas beaucoup la CMC. Moroi et al. attribuent la diminution du log de la CMC à l'insertion croissante avec la longueur du contre-ion hydrophobe pour m>6. Lorsque m<6, le contre-ion est en revanche trop court pour interagir favorablement avec le coeur de la micelle et reste dans le milieu aqueux extérieur à la micelle. La CMC avec les contre-ions courts ne varie pas beaucoup avec m et prend des valeurs comparables à celles du même bola-amphiphile à contre-ions chlorures.

5.4.3 Effet des contre-ions aromatiques et autres contre-ions

L'effet des contre-ions aromatiques sur les propriétés d'agrégation a été largement débattu par le passé[11]. Les solutions de tensioactifs cationiques en présence de ces anions présentent une visco-élasticité très importante à faible concentration[97] en raison de la présence de micelles allongées[112][33] qui forment un réseau capable de pièger les molécules d'eau et d'entraver l'écoulement du liquide. Parmi les contre-ions hydroxybenzoates, salicylate est de loin celui qui favorise le plus la formation de micelles cylindriques pour les tensioactifs $C_{16}TA^+$[50].

Bijma et Engberts[10] ont réalisé une importante étude sur l'effet de contre-ion sur des tensioactifs cationiques à tête polaire pyridinium complexés à des contre-ions appartenant à trois familles : les halogénures, les alkylsulfonates et les aromatiques. Les 17 systèmes étudiés sont

représentés à la Figure I-44. La grande variété de ces systèmes va nous permettre de conclure sur les effets ioniques observés sur les propriétés d'agrégation des amphiphiles cationiques.

La CMC et les degrés d'ionisation α_{Zana} obtenus par des mesures de conductivité sont

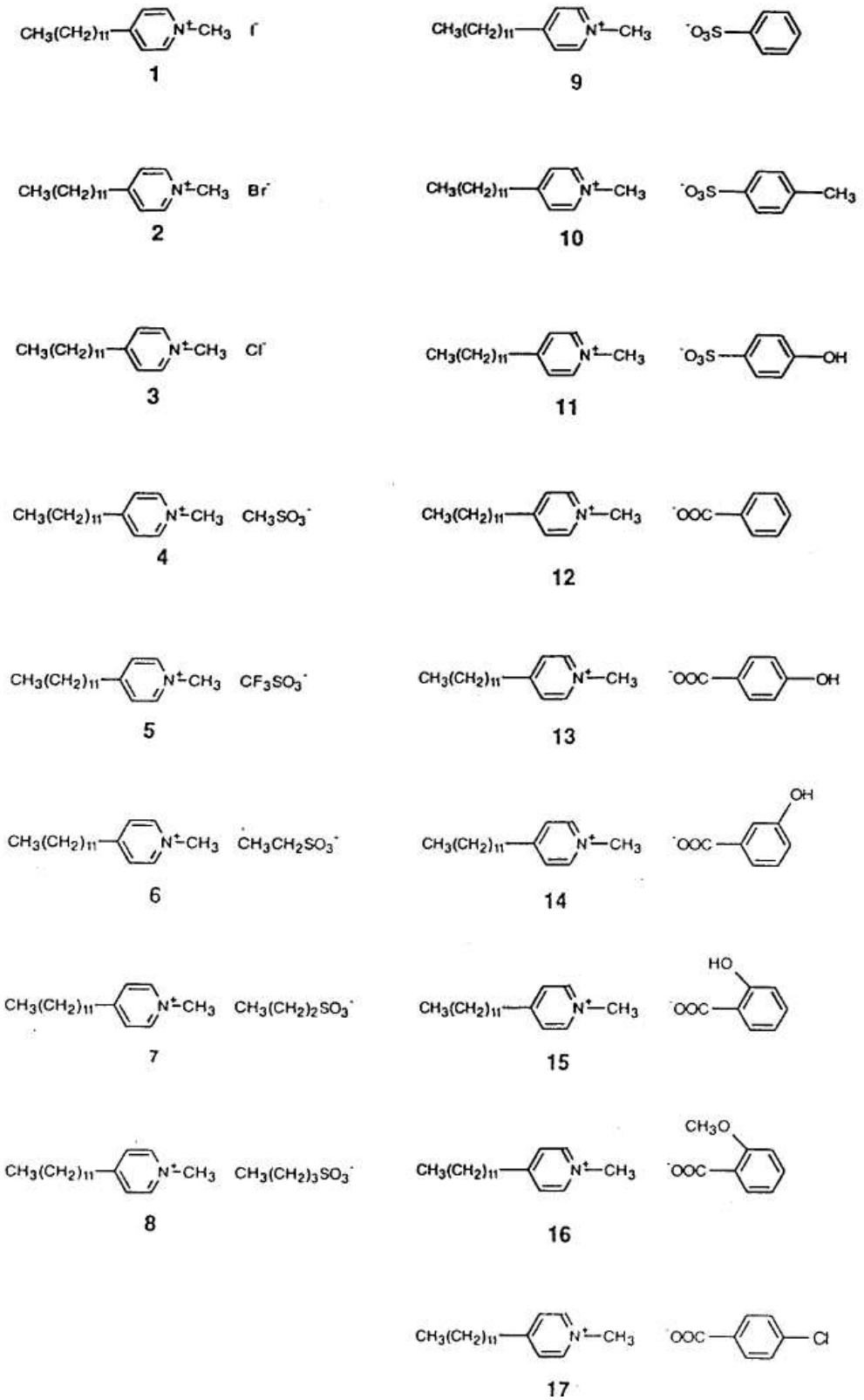


Figure I-44: Tensioactifs 1-méthyl-4-n-dodecylpyridinium à différents contre-ions étudiés par Bijma et Engberts[10].

rassemblés dans le Tableau I-11. Les trois premiers systèmes sont les amphiphiles à contre-ions halogénures. Comme pour les systèmes similaires précédemment évoqués, la CMC et le degré d'ionisation diminuent avec la taille du contre-ion halogénure hydraté. Les systèmes 4 à 8 présentent les contre-ions n-alkylsulfonates, à l'exception de 5 qui possède un contre-ion trifluoro-méthyl sulfonate. Ainsi, les tensioactifs 4 et 5 diffèrent seulement par le remplacement des hydrogènes du contre-ion de 4 par des atomes de fluor, ce qui entraîne une large diminution de la CMC (de 7,2 à 2,1 mM) et du degré d'ionisation (de 0,50 à 0,28). Cet écart est attribué à l'hydrophobie plus grande du substituant trifluorométhyl par rapport à celle du méthyl, et les auteurs notent d'ailleurs que l'allongement de la chaîne hydrocarbonée du contre-ion s'accompagne aussi d'une diminution de la CMC et du degré d'ionisation (4, 6 et 7). Le système 8 semble en revanche poser problème dans cette optique car à l'inverse, sa CMC et son degré d'ionisation sont supérieurs à ceux de la molécule 7 dont le contre-ion est pourtant plus court.

Les auteurs s'appuient sur une étude de Sugihara, Moroi et al. sur des tensioactifs alkylpyridinium à contre-ions n-alkylsulfonates[102] pour expliquer ce phénomène. Selon eux, l'allongement du contre-ion défavorise la micellisation dans un premier temps, jusqu'à ce que le segment hydrophobe comprenne au moins 3 carbones. L'analyse thermodynamique de la micellisation en fonction de la température suggère que l'ion méthylsulfonate se comporte

Tensioactif	*Température (°C)*	*CMC (mM)*	*Degré d'ionisation* α_{Zana}
1	30°C	2,5	0,18
2	30°C	4,95	0,29
3	30°C	5,5	0,37
4	30°C	6,9	0,47
	40°C	7,2	0,50
5	40°C	2,1	0,28
6	40°C	2,6	0,40
7	60°C	2,8	0,15
8	30°C	4,1	0,44
9	30°C	2	0,22
10	30°C	1,4	0,20
11	30°C	2,1	0,24
12	30°C	2,2	0,23
13	30°C	2,6	0,28
14	30°C	1,9	0,37
15	30°C	0,7	0,13
16	30°C	3,4	0,31
17	30°C	0,7	0,06

Tableau I-11: Compilation des CMC et des degrés d'ionisation des tensioactifs 1-méthyl-4-n-dodecylpyridinium décrits à la Figure I-44 reportés par Bijma et Engberts[10].

davantage comme un petit anion tel que les halogénures, tandis que propylsulfonate et butylsulfonate sont plus efficaces pour diminuer la CMC et favoriser l'agrégation. L'ion ethylsulfonate présente un comportement intermédiaire plus complexe. Si l'on revient aux systèmes 5, 6 et 7, on peut également noter que leurs températures de Krafft sont respectivement de 37,1, 35,2 et 53°C, tandis que la T_K de la molécule 8, qui n'est pas indiquée, est sans doute inférieure à 30°C puisque la détermination de la CMC a été faite à cette température. Ainsi, on observe que la T_K augmente tout d'abord avec l'allongement de la chaîne hydrophobe avant de diminuer pour le système 8 qui comporte 4 carbones sur sa partie hydrophobe.

Les systèmes 9 à 17 comportent tous des contre-ions à motif aromatique, avec deux parties ioniques différentes, sulfonate et carboxylate. Dans le cas présent, la tête polaire pyridinium peut interagir avec le cycle aromatique du contre-ion, et ce dernier pénètre facilement entre les têtes polaires comme le montre l'analyse des déplacements chimiques mesurés par RMN réalisée par Bijma et Engberts[10]. La pénétration des contre-ions aromatiques dans le milieu micellaire se fait aussi avec les tensioactifs cationiques avec une tête polaire triméthylammonium. Ces anions sont connus pour promouvoir le grossissement des micelles avec une efficacité différente selon la position du substituant sur le cycle.

Intéressons-nous aux valeurs de CMC et de degré d'ionisation reportés dans le Tableau I-11 pour les systèmes à contre-ion aromatique. Tout d'abord, on note qu'il y a peu de différences entre les systèmes à contre-ion benzylsulfonate (9, CMC= 2mM et α_{Zana}=0,22) et benzoate (12, CMC= 2,2mM et α_{Zana}=0,23). Pour les tensioactifs 9 et 10, et 12 et 13, l'augmentation de l'hydrophobie du contre-ion se traduit par une diminution de la CMC.

La position du groupement hydroxyle de para (13) à meta (14) puis ortho (15) se traduit par des différences qui ne peuvent s'expliquer uniquement sur la base de l'hydrophobie de ces contre-ions selon les auteurs. La CMC de ces systèmes évolue selon le contre-ion dans l'ordre salicylate < benzoate < metahydroxybenzoate < parahydroxybenzoate. Le degré d'ionisation α_{Zana} évolue quant à lui dans l'ordre salicylate < benzoate < parahydroxybenzoate < metahydroxybenzoate. Ces classements peuvent être compris si on considère le micro-environnement des ions à la surface de la micelle (voir la représentation de la position des contre-ions aromatiques selon la position et la nature du substituant, Figure I-45). La position en para du groupement hydrophile hydroxyde est assez inconfortable, de sorte que la CMC du tensioactif 13 et le degré d'ionisation des micelles sont plus élevés que ceux du système à contre-ion benzoate. La substitution par un hydroxy en meta (molécule 14) favorise davantage la micellisation que la

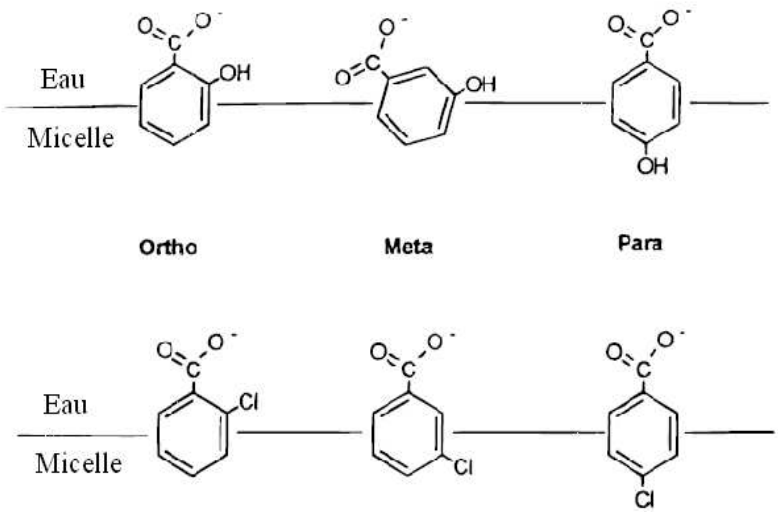


Figure I-45: Orientations des contre-ions benzoates à la surface micellaire déduite de mesures RMN selon la position des substituants hydroxy et chloro. Illustration tirée de la référence [10].

substitution en para, mais il semble que le contre-ion soit incliné par rapport à la surface micellaire. On peut aussi noter que curieusement le degré d'ionisation des micelles de ce tensioactif est plus élevé que celui de son homologue parahydroxybenzoate bien que sa CMC soit plus basse. La meilleure position revient alors au contre-ion salicylate (molécule 15), dont le substituant hydroxy et la partie anionique peuvent être dans l'eau tandis que le cycle aromatique se trouve dans la partie micellaire hydrophobe. Cette configuration très favorable conduit à une diminution drastique de la CMC et du degré d'ionisation par rapport aux autres tensioactifs à contre-ion hydroxybenzoate. Il est cependant assez surprenant de constater que le remplacement du groupement hydroxy en ortho du carboxylate par un groupement methoxy conduit au contraire à une hausse de la CMC et du degré d'ionisation (tensioactif 16). Selon les auteurs, cette différence serait dûe à la plus grande taille de ce groupement qui gênerait stériquement la pénétration du contre-ion entre les têtes polaires. Le dernier système de la série possède un contre-ion parachlorobenzoate (système 17) dont l'effet sur la CMC et le degré d'ionisation est assez similaire à celui de salicylate. Ceci traduit la position confortable du groupement chloro hydrophobe dans le coeur micellaire lorsqu'il est placé en para : dans ce cas, c'est cette position qui est favorisée.

Récemment, Debnath et al. ont conduit une étude sur l'effet du contre-ion de $C_{16}TA$ sur l'activité de la lipase *Chromobecterium* V*iscosum* dans une microémulsion[25], et ont montré que le contre-ion a une influence très importante. Cette lipase agit à l'interface des bulles d'eau dispersées dans l'huile, et leurs résultats indiquent que son activité augmente lorsque le contre-ion est plus hydrophobe. L'étude de la micellisation des tensioactifs $C_{16}TA$ en fonction du contre-ion a été faite

par tensiométrie, conductimétrie et spectrocopie de fluorescence. Elle implique quelques contre-ions que nous retrouverons dans la suite de ce travail (voir la Figure I-46).

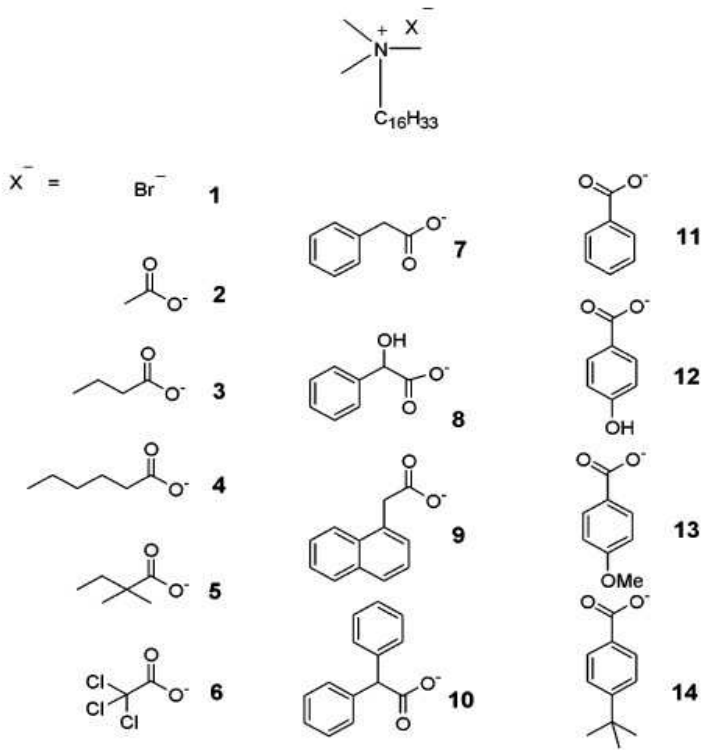


Figure I-46: Tensioactifs $C_{16}TA$ à différents contre-ions étudiés par Debnath et al.[25].

Le degré de liaison reporté pourrait être écrit β_{Zana} car il a été calculé au moyen du rapport des pentes. La valeur de micropolarité I_1/I_3 est issue des mesures de spectroscopie de fluorescence sur le pyrène introduit comme sonde de la micropolarité micellaire, et peut varier de 0,74 environ dans un solvant organique l'eau à 1,50 dans l'eau. Ceci permet d'estimer l'hydratation de l'interface micellaire. La surface moléculaire des contre-ions a été calculée après une optimisation en 3D de la structure.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau I-12. La plupart des effets de contre-ion évoqués plus haut sont observés sur ces systèmes aussi nous ne reviendrons pas dessus pour éviter les redondances. On note un écart parfois important entre les CMC mesurées par conductimétrie et tensiométrie (la CMC est jusqu'à trois fois plus grande par conductimétrie), avec quelques inversions (la CMC de 7 est inférieur à celle de 8 par tensiométrie, supérieure par conductimétrie). L'effet de la substitution par un groupement hydroxy en alpha du carboxylate (tensioactif 8 par rapport au 7) est assez faible. La comparaison des tensioactifs 7 et 11 montre que l'ajout d'un méthylène entre le carboxylate et le cycle aromatique ne modifie pas la CMC mesurée par conductimétrie (respectivement 6,01 et 6,05 $.10^{-4}$ $ml.L^{-1}$), tandis que la tensiométrie indique

plutôt une augmentation de la CMC (respectivement 4,06 et 2,84 . 10^{-4} ml.L^{-1}). Il est étonnant de constater que la valeur de la micropolarité pour les micelles de $C_{16}TABr$ est du même ordre que celle de $C_{16}TA$ acétate, alors que leurs degrés de liaison sont très différents (respectivement 0,68 et 0,36).

Tensioactif	CMC (10^{-4} mol.L^{-1})	
	Tensiométrie	Conductimétrie
1	9.05	9.5
2	5.8	17.16
3	5.67	12.73
4	4.66	6.94
5	3.60	7.53
6	2.14	3.01
7	4.06	6.01
8	3.4	7.61
9	1.37	2.15
10	0.8	1.85
11	2.84	6.05
12	3.24	6.35
13	2.54	4.4
14	0.46	1.38

Tensioactif	Contre-ion		Surface moléculaire des contre-ions (Å²)
	Degré de liaison β	I_1/I_3	
1	0.68	1.35	52
2	0.36	1.34	70
3	0.42	1.27	107
4	0.46	1.27	142
5	0.51	1.16	132
6	0.78	1.28	111
7	0.47	1.19	140
8	0.54	1.28	144
9	0.54	1.01	178
10	0.56	1.03	205
11	0.48	1.23	122
12	0.69	1.35	127
13	0.59	1.09	150
14	0.84	1.14	185

Tableau I-12: CMC par conductimétrie et tensiométrie, degré de liaison β, valeur de micropolarité I_1/I_3 et surface moléculaire des contre-ions, reportés par Debnath et al.[25].

CONCLUSION

La nature ambivalente des molécules amphiphiles, à la fois hydrophiles et hydrophobes, les conduit à adopter des comportements différents selon le milieu dans lequel elles se trouvent. En solution aqueuse, l'adsorption aux interface et la formation de micelles sont deux réponses aux contraintes que le milieu fait peser sur la partie hydrophobe des tensioactifs. L'effet hydrophobe est le moteur de ces comportements d'agrégation : les amphiphiles cherchent à réduire le contact entre les chaînes apolaires et le milieu aqueux de la façon la plus satisfaisante pour le système.

La formation de micelles ou micellisation est un phénomène issu de la balance entre l'effet hydrophobe et la force antagoniste qui s'oppose à l'agrégation des tensioactifs. Dans le cas des amphiphiles ioniques, la principale force défavorable à la micellisation est la répulsion électrostatique entre les têtes polaires qui se trouvent à la surface des micelles. L'étude de la micellisation des tensioactifs nécessite de déterminer quels sont les paramètres qui influencent chacune de ces forces afin de comprendre comment l'une devient prépondérante sur l'autre. Pour cela, la conductimétrie est une technique d'investigation très courante basée sur des modèles plus ou moins élaborés dont nous avons présenté les grandes lignes.

Les tensioactifs sont des molécules dont on peut moduler à l'envi les caractéristiques structurales ; ces modifications ont des effets importants sur les forces qui régissent la micellisation ainsi que sur la solubilité, l'adsorption aux interfaces et la morphologie des agrégats formés. Une classe de tensioactifs géminés, les gemini, ont attiré l'attention ces dernières années pour leurs propriétés exceptionnelles. Parmi les modifications structurales possibles de leurs têtes polaires et de leur chaînes hydrophobes s'ajoute également celle de leur espaceur, de sorte que des molécules très diverses ont vu le jour parmi les gemini et ont été étudiées.

L'effet des ions sur les propriétés des tensioactifs ioniques est un aspect fondamental car il s'exerce sur un paramètre déterminant pour la stabilité micellaire, la répulsion entre les têtes polaires. L'ajout de sel, comme le changement de contre-ion, a donc des conséquences importantes sur la micellisation et le comportement en solution, mais également sur la solubilité du tensioactif ionique. Les études de l'effet de contre-ion ont montré une corrélation importante avec la position des ions dans la fameuse série de Hofmeister, dont l'origine fait encore débat de nos jours. A ce sujet, on pourra consulter l'Annexe I qui présente les éléments fondamentaux utiles à la compréhension des interactions ioniques entre des agrégats en solution ainsi qu'une présentation de l'effet de Hofmeister illustrée de quelques exemples.

Bibliographie

(1) Alami, E., Beinert, G., Marie, P. & Zana, R. (**1993**) *Langmuir*, *9*, p. 1465.

(2) Anacker, E. W. & Ghose, H.M. (**1963**) *J. Phys. Chem.*, *67*, p. 1713.

(3) Anacker, E. W. & Ghose, H.M. (**1968**) *J. Am. Chem. Soc.*, *90*, p. 3161.

(4) Anacker, E. W. & Underwood, A.J. (**1981**) *J. Phys. Chem.*, *85*, p. 2463.

(5) Bai G., Wang J., Yan H., Li Z. & Thomas R. K. (**2001**) *J. Phys. Chem. B*, *105*, p. 3105.

(6) Bell, G., Bain, C., Li, Z., Thomas, R., Duffy, D. & Penfold, J. (**1997**) *J. Am. Chem. Soc.*, *119*, p. 10227.

(7) Bergsma, M., Fielden, M. L. & Engberts, J.B.F.N. (**2001**) *J. Colloid Interface Sci.*, *243*, p. 491.

(8) Bernheim-Groswasser, A., Zana, R. & Talmon, Y. (**2000**) *J. Phys. Chem. B*, *104*, p. 4005.

(9) Bhattacharya, S. & De, S. (**1999**) *Langmuir*, *15*, p. 3400.

(10) Bijma, K. & Engberts, J. (**1997**) *Langmuir*, *13*, p. 4843.

(11) Brackman, J. C. (**1990**) *The interaction between water-soluble polymers and surfactant aggregates, http://irs.ub.rug.nl/ppn/291379524,* University of Groningen.

(12) Brady, J. E., Evans, D. F., Kachar, B. & Ninham, B.W. (**1984**) *J. Am. Chem. Soc.*, *106*, p. 4279.

(13) Brady, J. E., Evans, D. F., Warr, G. G., Grieser, F. & Ninham, B.W. (**1986**) *J. Phys. Chem.*, *90*, p. 1853.

(14) Brizard A., Oda R. & Huc I. (**2005**) Chirality Effects in Self-assembled Fibrillar Networks in *Low Molecular Mass Gelator*, Springer Berlin / Heidelberg.

(15) Bunton C. A., Robinson L. B., Schaak J. & Stam M. F. (**1971**) *J. Org. Chem.*, *36*, p. 2346.

(16) Bunton C. A., Nome F., Quina F. H. & Romsted L. S. (**1991**) *Acc. Chem. Res.*, *24*, p. 357.

(17) Campanelli A. R. & Scaramuzza L. (**1986**) *Acta Cryst. C*, *42*, p. 1380.

(18) Cassidy M. A. & War G. G. (**2003**) *Aust. J. Chem.*, *56*, p. 1065.

(19) Coiro V. M., Manigrasso M., Mazza F. & Pochetti G. (**1987**) *Acta Cryst. C*, *43*, p. 850.

(20) Coiro V. M., Mazza F. & Pochetti G. (**1986**) *Acta Cryst. C*, *42*, p. 991.

(21) Coury, L. (**1999**) *Current Separations*, *18*, p. 91.

(22) da Silva F. L. B., Bogren D, Söderman O., Åkesson T & Jönsson B (**2002**) *J. Phys. Chem. B*, *106*, p. 3515.

(23) Dar A. A., Bhat M. A. & Rather G. M. (**2004**) *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, *248*, p. 67.

(24) De, S., Aswal, V., Goyal, P. & Bhattacharya, S. (**1998**) *J. Phys. Chem. B*, *102*, p. 6152.

(25) Debnath, S., Dasgupta, A., Mitra, R. & Das, P. (**2006**) *Langmuir*, *22*, p. 8732.

(26) Devinsky, F., Lacko, I., Bittererova, F. & Tomeckova, L. (**1986**) *J. Colloid Interface Sci.*, *114*, p. 314.

(27) Dubois M. & Zemb T. (**1991**) *Langmuir*, *7*, p. 1352.

(28) Eastoe, J., Nave, S., Downer, A., Paul, A., Rankin, A., Tribe, K. & Penfold, J. (**2000**) *Langmuir*, *16*, p. 4511.

(29) Evans D.F., Mitchell D. J. & Ninham B. W. (**1984**) *J. Phys. Chem.*, *88*, p. 6344.

(30) Evans H. C. (**1956**) *J. Chem. Soc.*, p. 579.

(31) Frindi M., Michels B., Levy H. & Zana R. (**1994**) *Langmuir*, *10*, p. 1140.

(32) Gaillon L., Lelièvre J. & Gaboriaud R. (**1999**) *J. Colloid Interface Sci.*, *213*, p. 287.

(33) Gamboa C, Rios H. & Sepulveda L. (**1989**) *J. Phys. Chem.*, *93*, p. 5540.

(34) Geng, Y. & Romsted, L. (**2005**) *J. Phys. Chem. B*, *109*, p. 23629.

(35) Geng, Y., Romsted, L., Froehner, S., Zanette, D., Magid, L., Cuccovia, I. & Chaimovich, H. (**2005**) *Langmuir*, *21*, p. 562.

(36) Gravsholt, S. (**1976**) *J. Colloid Interface Sci.*, *57*, p. 575.

(37) Grosmaire L., Chorro M., Chorro C., Partyka S. & Zana R. (**2002**) *J. Colloid Interface Sci.*, *246*, p. 175.

(38) Gu, T. & Sjoblom, J. (**1992**) *Colloids and Surfaces*, *64*, p. 39.

(39) Gulik-Krzywicki T. (**1994**) *Biol. Cell.*, *80*, p. 161.

(40) Hartley G. S. (**1936**) *Aqueous Solutions of Paraffin Chain Salts*, Herman, Paris.

(41) Holmberg K., Jönsson B., Kronberg B. & Lindman B. (**2002**) *Surfactants and polymers in aqueous solution*, John Wiley & Sons, Ltd..

(42) Imura T., Yanagishita H., Ohira J., Sakai H., Abe M. & Kitamoto D. (**2005**) *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, *43*, p. 115.

(43) In, M., Bec, V., Aguerre-Chariol, O. & Zana, R. (**2000**) *Langmuir*, *16*, p. 141.

(44) Israelachvili J. N., Mitchell D. J. & Ninham B.W. (**1976**) *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, *72*, p. 1525.

(45) J. Israelachvili (**1991**) *Intermolecular and surface forces*, ACADEMIC PRESS (Ed.), Harcourt Brace & Company, Publishers.

(46) Jalsenjak N. & Tezak D. (**2004**) *Chem. Eur. J.*, *10*, p. 5000.

(47) Jenkins, K. M., Wettig, S. D. & Verrall, R.E. (**2002**) *J. Colloid Interface Sci.*, *247*, p. 456.

(48) Jiang, N., Li, P., Wang, Y., Wang, J., Yan, H. & Thomas, R. (**2004**) *J. Phys. Chem. B*, *108*, p. 15385.

(49) Jiang, N., Li, P., Wang, Y., Wang, J., Yan, H. & Thomas, R.K. (**2005**) *J. Colloid Interface Sci.*, *286*, p. 755.

(50) Johnson, I. & Olofsson, G. (**1985**) *J. Colloid Interface Sci.*, *106*, p. 222.

(51) Kékicheff P., Grabielle-MadelmontC. & Ollivon M. (**1989**) *J. Colloid Interface Sci.*, *131*, p. 112.

(52) Kellaway, L. & Warr, G.G. (**1997**) *J. Colloid Interface Sci.*, *193*, p. 312.

(53) Knaebel A., Oda R., Mendes E. & Candau S. J. (**2000**) *Langmuir*, *16*, p. 2489.

(54) Kronberg B., Costas M. & Silveston R. (**1994**) *J. Disp. Sci. Technol.*, *15*, p. 333.

(55) Kronberg B., Costas M. & Silveston, R. (**1995**) *Pure Appl. Chem.*, *67*, p. 897.

(56) Li, Z., Dong, C. & Thomas, R. (**1999**) *Langmuir*, *15*, p. 4392.

(57) Li, Z., Dong, C., Wang, J., Thomas, R. & Penfold, J. (**2002**) *Langmuir*, *18*, p. 6614.

(58) Lindman B. (**2002**) *Handbook of applied surface and colloid chemistry*, Holmberg K., Shah D. O. & Schwuger M. J. (Eds.), Wiley, New York.

(59) Lissi, E., Abuin, E., Ribot, G., Valenzuela, E., Chaimovich, H., Araujo, P., Aleixo, R. M. V. & Cuccovia, I.M. (**1985**) *J. Colloid Interface Sci.*, *103*, p. 139.

(60) Loudet C., Manet S., Gineste S., Oda R., Achard M-F. & Dufourc E. J. (**2007**) *Biophys. J.*, *92*, p. 3949.

(61) Magid, L. J., Gee, J. C. & Talmon, Y. (**1990**) *Langmuir*, *6*, p. 1609.

(62) Menge. F. M., K. J. S. (**2000**) *Angew. Chem., Int. Ed.*, *39*, p. 1906.

(63) Menger F. M. & Littau C. A. (**1991**) *J. Am. Chem. Soc.*, *113*, p. 1451.

(64) Menger F. M. & Littau C. A. (**1993**) *J. Am. Chem. Soc.*, *115*, p. 10083.

(65) Menger, F. & Mbadugha, B. (**2001**) *J. Am. Chem. Soc*, *123*, p. 875.

(66) Menger, F. & Migulin, V. (**1999**) *J. Org. Chem*, *64*, p. 8916.

(67) Menger, F. & Peresypkin, A. (**2003**) *J. Am. Chem. Soc*, *125*, p. 5340.

(68) Menger, F. M. & Caran, K.L. (**2000**) *J. Am. Chem. Soc.*, *122*, p. 11679.

(69) Menger, F., Keiper, J., Mbadugha, B., Caran, K. & Romsted, L. (**2000**) *Langmuir*, *16*, p. 9095.

(70) Morgan, J. D., Napper, D. H., Warr, G. G. & Nicol, S.K. (**1992**) *Langmuir*, *8*, p. 2124.

(71) Moroi Y. & Yoshida N. (**1997**) *Langmuir*, *13*, p. 3909.

(72) Moroi Y., Murata Y., Fukuda Y., Kido Y., Seto W. & Tanaka M. (**1992**) *J. Phys. Chem.*, *96*, p. 8610.

(73) Mukerjee P., Korematsu K., Obawauchi M. & Sugihara G. (**1985**) *J. Phys. Chem.*, *89*, p. 5308.

(74) Mukerjee, P. (**1967**) *Advances in Colloid and Interface Science*, *1*, p. 242.

(75) Muslim, A., Webster, J., Penfold, J., Lawrence, M. & Barlow, D. (**2000**) *Langmuir*, *16*, p. 1189.

(76) Myers D. (**1999**) *Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications*, , Wiley, New York.

(77) Myers D. (**1999**) *Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications*, Wiley, New York.

(78) Myers D. (**2006**) *Surfactant Science and Technology*, Wiley, New York.

(79) Ninham, B. W., Evans, D. F. & Wei, G.J. (**1983**) *J. Phys. Chem.*, *87*, p. 5020.

(80) Oda, R., Huc, I., Danino, D. & Talmon, Y. (**2000**) *Langmuir*, *16*, p. 9759.

(81) Packter A. & Donbrow M. (**1963**) *J. Pharm. Pharmacol.*, *15*, p. 317.

(82) Patist A. (**2002**) *Handbook of applied surface and colloid chemistry*, Holmberg K., Shah D. O. & Schwuger M. J. (Eds.), Wiley, New York.

(83) Patrick H. N., Warr G. G., Manne S. & Aksay I. A. (**1999**) *Langmuir*, *15*, p. 1685.

(84) Penfold, J., Tucker, I., Staples, E. & Thomas, R. (**2004**) *Langmuir*, *20*, p. 8054.

(85) Peresypkin, A. & Menger, F. (**1999**) *Org. Lett*, *1*, p. 1347.

(86) Phillips J. N. (**1955**) *Trans. Faraday Soc.*, *51*, p. 561–569.

(87) Robb I. D. & Smith R. (**1974**) *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, *70*, p. 287.

(88) Robinson B. H. & Rogerson M. (**2002**) *Handbook of applied surface and colloid chemistry*, Holmberg K., Shah D. O. & Schwuger M. J. (Eds.), Wiley, New York.

(89) Rodrıguez J.R., Gonzalez-Perez A., Del Castillo J. L. & Czapkiewicz J. (**2002**) *J. Colloid Interface Sci.*, *250*, p. 438.

(90) Romsted L. S. (**2007**) *Langmuir*, *23*, p. 414.

(91) Rosen M. J. (**2004**) *Surfactants and interfacial phenomena*, , Wiley, New York.

(92) Rosen M. J. (**2004**) *Surfactants and interfacial phenomena*, Wiley, New York.

(93) Salkar R. A., Hassan P. A., Samant S. D., Valaulikar B. S., Kumar V. V, Kern F., Candau S. J. & Manohar C. (**1996**) *Chem. Comm.*, *10*, p. 1223.

(94) Shanks, P. C. & Franses, E.I. (**1992**) *J. Phys. Chem.*, *96*, p. 1794.

(95) Sharma, V., Borse, M., Aswal, V. K., Pokhriyal, N. K., Joshi, J. V., Goyal, P. S. & Devi, S. (**2004**) *J. Colloid Interface Sci.*, *277*, p. 450.

(96) Shikata T., Hirata H. & Kotaka T. (**1988**) *Langmuir*, *4*, p. 354.

(97) Shikata, T., Sakaiguchi, Y., Uragami, H., Tamura, A. & Hirata, H. (**1987**) *J. Colloid Interface Sci.*, *119*, p. 291.

(98) Simister, E. A., Lee, E. M., Thomas, R. K. & Penfold, J. (**1992**) *J. Phys. Chem.*, *96*, p. 1373.

(99) Soldi, V., Keiper, J., Romsted, L., Cuccovia, I. & Chaimovich, H. (**2000**) *Langmuir*, *16*, p. 59.

(100) Su, T., Thomas, R. & Penfold, J. (**1997**) *Langmuir*, *13*, p. 2133.

(101) Sugihara G., Nakamura A. A., Nakashima T.-H., Araki Y.-I., Okano T. & Fujiwara M. (**1997**) *Coll. Polym. Sci.*, *275*, p. 790.

(102) Sugihara, G., Arakawa, Y., Tanaka, K., Lee, S. & Moroi, Y. (**1995**) *J. Colloid Interface Sci.*, *170*, p. 399.

(103) Sundell S. (**1977**) *Acta Chem. Scand. Ser. A*, *31*, p. 799.

(104) Syed Hassan, William Rowe and Gordon J, T. Tiddy (**2002**) *Handbook of applied surface and colloid chemistry*, Holmberg K., Shah D. O. & Schwuger M. J. (Eds.), Wiley, New York.

(105) Talmon Y., Evans D. F. & Ninham B. W. (**1983**) *Science*, *221*, p. 1047.

(106) Tanford C. (**1980**) *The Hydrophobic effect*, Wiley, New York.

(107) Thalody B. & Warr G. G. (**2004**) *Aust. J. Chem.*, *57*, p. 193.

(108) Thalody, B. & Warr, G.G. (**1997**) *J. Colloid Interface Sci.*, *188*, p. 305.

(109) Totten G.E., Goddard E.D., Matteson G.H. & Wanchisen M.L. (**1986**) *J. Am. Oil Chem. Soc.*, *63*, p. 1586.

(110) Ulmlus J., Wennerstrom H., JohanssonL, B-A., Lindblom G. & Gravsholt S. (**1979**) *J. Phys. Chem.*, *83*, p. 2232.

(111) Underwood, A. & Anacker, E. (**1984**) *J. Colloid Interface Sci.*, *100*, p. 128.

(112) Vinson, P. K. & Talmon, Y. (**1989**) *J. Colloid Interface Sci.*, *133*, p. 288.

(113) Zana R. (**2004**) *Gemini Surfactants*, Raoul Zana and Jiang Xia (Ed.), Surfactant Science Series.

(114) Zana R. & Xia J. (**2004**) *Gemini Surfactants*, Raoul Zana and Jiang Xia (Ed.), Surfactant Science Series.

(115) Zana R., Benrraou M. & Rueff R. (**1991**) *Langmuir*, *7*, p. 1072.

(116) Zana R., Levy H., Papoutsi D., Beinert G. (**1995**) *Langmuir*, *11*, p. 3694.

(117) Zana, R. (**1980**) *J. Colloid Interface Sci.*, *78*, p. 330.

(118) Zana, R. (**1996**) *Langmuir*, *12*, p. 1208.

(119) Zana, R. (**2002**) *J. Colloid Interface Sci.*, *248*, p. 203.

(120) Zana, R. (**2002**) *J. Colloid Interface Sci.*, *246*, p. 182.

(121) Zana, R. (**2002**) *J. Colloid Interface Sci.*, *252*, p. 259.

(122) Zana, R. & Levy, H. (**1997**) *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *127*, p. 229.

(123) http://www.biomedicale.univ-paris5.fr/umr8601/MGHTML/STRESS%20OXYDANT/StressPhospho.htm.

(124) http://geimmxi.univ-rennes1.fr/.

CHAPITRE II. PRÉSENTATION ET SYNTHÈSE DES SYSTÈMES

INTRODUCTION

Nous avons vu au chapitre précédent que l'influence des ions sur les assemblages de molécules est loin d'être anodine. Les études concernant l'impact des sels sur les édifices lipidiques ont montré des tendances spécifiques qui sont assez bien connues maintenant. La littérature présente également quelques exemples de systèmes, moins abondants, pour lesquels la nature du contre-ion de tensioactifs ioniques est également examinée. A l'heure où l'une des voies utilisées pour la fonctionnalisation des amphiphiles est la complexation par interaction ionique, où le contre-ion est exploité comme entité fonctionnalisante, il est apparu comme une nécessité de mieux comprendre les mécanismes d'interaction basiques des contre-ions « simples » avec les amphiphiles ioniques. Une approche systématique a été choisie, la nature du tensioactif restant constante tout au long de l'étude, et les contre-ions étant sélectionnés en fonction de leur structure et des effets qu'ils induisent.

Les molécules tensioactives utilisées dans cette étude sont des amphiphiles dimériques cationiques : deux ammoniums quaternaires séparés par un espaceur aliphatique à s carbones constituent la tête polaire, et ils sont reliés à deux chaînes à n carbones. Les ammoniums quaternaires cationiques sont accompagnés de deux contre-ions (X^-) anioniques. Dans toute la suite, nous utiliserons la notation **n-s-n X** ou **nX** pour décrire ces amphiphiles. On a vu plus haut que l'influence de la taille de l'espaceur sur les propriétés des tensioactifs dimériques a été largement étudiée auparavant, de même que la nature de la tête polaire. Ici, c'est l'effet de la nature du contre-ion anionique sur ces propriétés que nous avons cherché à mieux comprendre, aussi nous avons conservé une taille d'espaceur constante de 2 carbones, comme représenté sur la Figure II-1, tandis que des contre-ions différents ont été complexés. Des amphiphiles à taille de chaînes hydrocarbonées variable de 14 à 22 carbones ont été synthétisés pour chaque contre-ion utilisé. Quatre « familles » de contre-ions, détaillées dans le Tableau II-1 ont été distinguées selon leur nature. La **famille des petits contre-ions** rassemble les anions de petite taille tels que les halogénures, dont

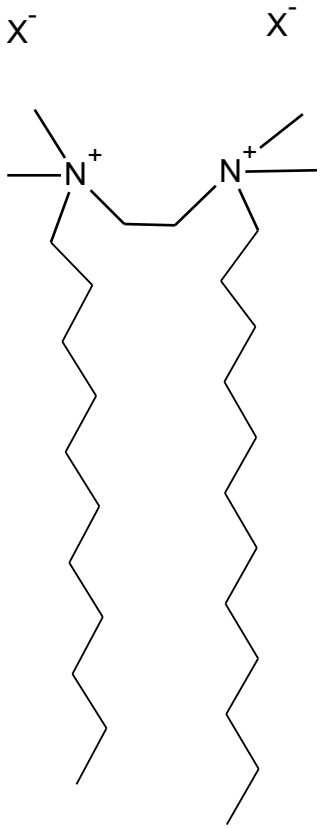


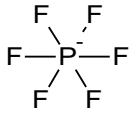
Figure II-1: Représentation schématique d'un gemini n-2-n X.

l'interaction avec des molécules cationiques peut être considérée essentiellement comme électrostatique. La **famille des carboxylates aliphatiques** comprend des anions qui conservent le même motif carboxylate mais dont la taille de la chaîne aliphatique varie de 1 à 15 carbones. Ceci permet d'étudier l'effet de l'hydrophobie croissante du contre-ion sur l'interaction avec le gemini, tandis que la composante purement ionique reste quasiment constante. La **famille des carboxylates aromatiques** conserve également constante le motif anionique, et c'est la position du cycle aromatique et des substituants de ce cycle qui est examinée. La dernière famille regroupe des anions n'ayant pas de similarités entre eux, mais dont la comparaison avec les contre-ions des autres familles peut s'avérer fructueuse. Pour cette raison nous l'appellerons la **famille des contre-ions orphelins**. Dans la suite, les anions seront nommés indifféremment par leur nom (phosphate) ou par leur abréviation (PH).

Les anions sélectionnés présentent des propriétés différentes dont nous recherchons l'impact sur les auto-assemblages de tensioactifs. L'Annexe II rassemble les propriétés physiques des anions que nous avons utilisées dans la suite de ce travail.

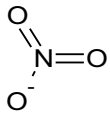
La procédure utilisée pour obtenir des gemini à contre-ions variés consiste à synthétiser dans un premier temps le tensioactif avec un contre-ion bromure. Ce dernier sera ensuite échangé contre les anions souhaités par le biais de deux méthodes principales d'échange d'ions, en fonction de la nature du contre-ion. Dans le cadre de cette étude, la grande variété de contre-ions souhaités nous a conduits à adapter les voies de synthèse et à simplifier les procédures en modifiant notamment les solvants utilisés. Nous aborderons les principes généraux des échanges d'ions en milieux aqueux, puis nous montrerons les avantages que nous avons trouvés à utiliser du méthanol à la place de l'eau. Nous détaillerons enfin les procédures d'échange d'ions employées en fonction des contre-ions dans la Partie Expérimentale qui constituera une large part de ce chapitre. La pureté est un élément essentiel, aussi nous présenterons les méthodes d'évaluation de la qualité des gemini synthétisés, avant de terminer par les procédures particulières qui s'appliquent lors des échanges d'ions et des éventuelles purifications.

Les petits contre-ions


Hexafluoro Phosphate PF6

Cyanure CN

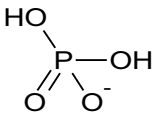
Iodure I

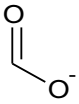

Nitrate NO3

Bromure BR

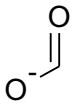
Chlorure CL

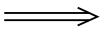
Fluorure F

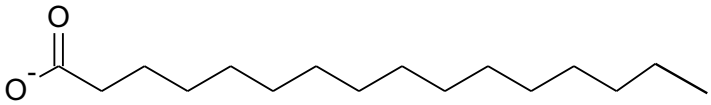

Phosphate PH


Formiate C0

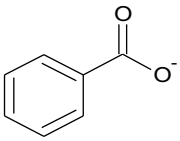
Les carboxylates aliphatiques $C_mH_{2m+1}COO^-$

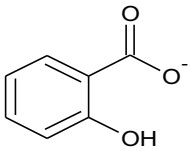

C0

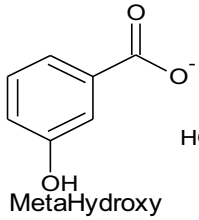

Cm

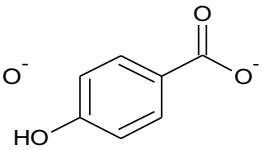

C15

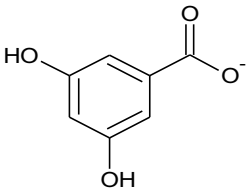
Les carboxylates aromatiques

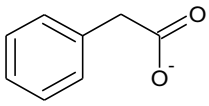

Benzoate BENZ

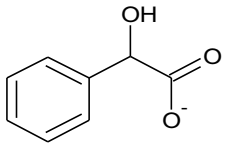

Salicylate SAL


MetaHydroxy Benzoate MHB

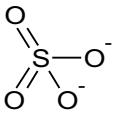

ParaHydroxy Benzoate PHB

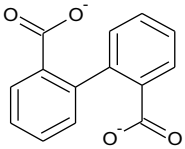

MetaDiHydroxy Benzoate DHB

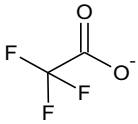

Phenylacétate PA

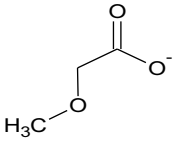

Mandelate MAND

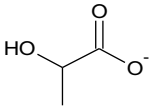
Les contre-ions orphelins

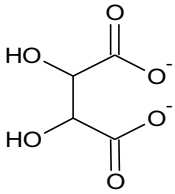

Sulfate SO4


Diphenate DIPH


Trifluoroacétate TFA


Methoxyacétate MeOAc


Lactate LACT


Tartrate TART

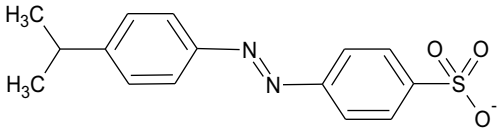

Orange de méthyle MO

Tableau II-1: Liste des contre-ions complexés aux gemini cationiques dans cette étude, avec leurs abréviations.

1 SYNTHÈSE DES GEMINI BROMURES

La synthèse des gemini n-2-n bromures se fait par substitution nucléophile de la TetraMethylEthylèneDiAmine (TMEDA) sur un bromoalcane (voir le Schéma II-1). Le nombre de carbones du bromoalcane déterminera la longueur de chaîne de l'amphiphile obtenu. La réaction est menée dans l'acétonitrile déshydraté à 80°C pendant 48 heures, à reflux sous atmosphère inerte dans un montage à colonne réfrigérée. Afin d'obtenir le tensioactif di-alkylé sans impureté monoalkylée, un excès de bromoalcane est introduit: la stoechiométrie des réactifs doit être de trois bromoalcanes pour une TMEDA. Le gemini n-2-n précipite à température ambiante pour les longueurs de chaîne les plus courtes, à 80°C pour les longueurs de chaîne supérieures à 20 carbones. A la fin de la réaction, le produit est filtré pour éliminer le bromoalcane en excès, puis recristallisé plusieurs fois par dissolution dans un volume minimum d'un mélange chloroforme/méthanol (9/1) et précipitation avec de l'acétone. Les recristallisations successives sont menées jusqu'à obtenir un produit blanc qui sera lavé à l'acétone ou à l'éther puis séché à la rampe à vide. L'analyse RMN permet de s'assurer qu'il ne reste plus de bromoalcane ni de produit intermédiaire monoalkylé, les pics de ces derniers étant bien discriminés de ceux du gemini n-2-n[1].

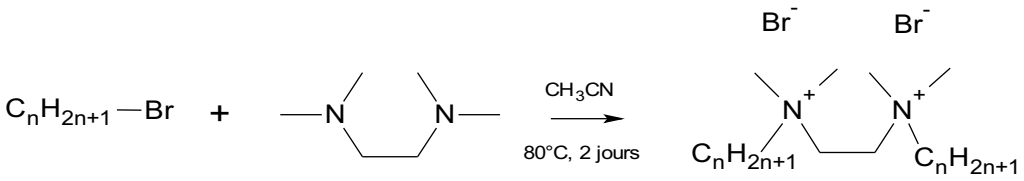


Schéma II-1: Synthèse d'un gemini n-2-n bromure.

1 *Voir la partie expérimentale pour plus de précisions sur les analyses RMN.*

2 GÉNÉRALITÉS SUR LES ÉCHANGES D'IONS EN SOLUTION AQUEUSE

Les procédures d'échange d'ions que nous utilisons sont basées sur les différences d'affinité des anions pour les cations en solution aqueuse. Lorsqu'un gemini cationique est dissous dans l'eau, le pKa de l'acide correspondant au contre-ion est une donnée déterminante pour les échanges d'ions. Dans la suite, on nommera par abus de langage mais pour plus de commodité « ion faible » un anion dont l'acide correspondant est faible, c'est-à-dire dont le pKa est supérieur à 1. De la même manière, on parlera de « ion fort » pour les anions correspondants à des acides forts.

2.1 Cas des synthèses de gemini à contre-ion « faible »

Lorsque l'anion à remplacer est plus fort que le contre-ion souhaité, ce qui est typiquement le cas lorsqu'on part des gemini bromures (le pKa de HBr est de -9), l'acidité n'est pas un facteur favorisant l'échange. On utilise donc une autre procédure basée sur la grande affinité du bromure et de l'ion argent : si on ajoute un sel d'argent XAg à une solution aqueuse de gemini bromure, la précipitation du bromure d'argent provoque la complexation de l'anion X^- avec le gemini (voir le Schéma II-2). Cet échange se produit en dépit de l'insolubilité des sels d'argent dans l'eau, mais ne fonctionne qu'avec les anions ayant une moindre affinité avec l'argent que le bromure, ce qui est le cas de la majorité des anions. L'ensemble est ensuite lyophilisé, puis redissous dans le méthanol. Le bromure d'argent est retiré par filtration sur Celite ou par centrifugation. Le produit dissous dans le méthanol est obtenu par évaporation du méthanol, puis recristallisé.

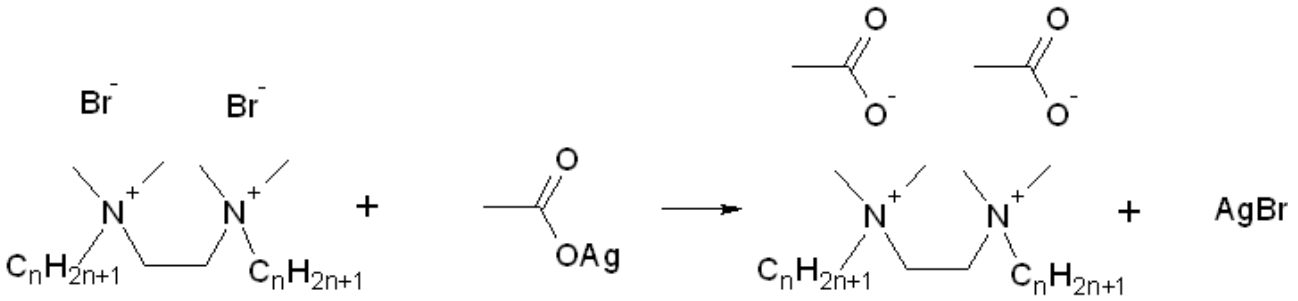


Schéma II-2: Echange d'ion à partir d'un gemini bromure.

On obtient le sel d'argent par réaction entre l'acide correspondant et le carbonate d'argent (voir le Schéma II-3). La réaction est menée sous agitation et sous vide afin de favoriser la

formation de dioxyde de carbone, ce qui déplace la réaction vers les produits malgré l'insolubilité du carbonate d'argent dans l'eau.

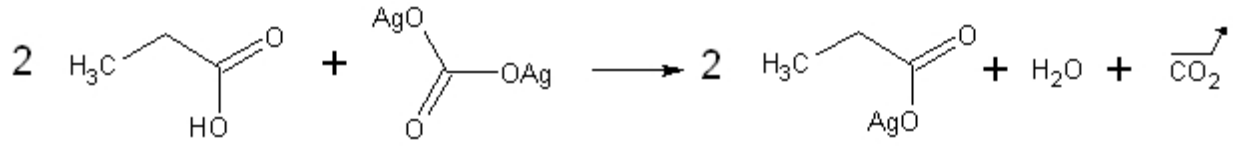


Schéma II-3: Procédure d'obtention d'un sel d'argent, ici le propionate d'argent.

2.2 Cas des synthèses de gemini à contre-ion « fort »

Dans le cas où l'on souhaite remplacer un ion faible par un anion plus fort que lui, il sera facile de le reprotoner en ajoutant à la solution aqueuse l'acide fort correspondant. Le gemini sera alors complexé à l'anion apporté par le réactif acide. La difficulté de cette procédure est de séparer le gemini obtenu de l'acide produit par la reprotonation du contre-ion initial. Si le gemini produit précipite à une température au moins supérieure à 4°C, il peut être envisageable de le filtrer ou de le centrifuger. S'il est soluble, mais que l'acide issu du contre-ion initial est suffisamment volatil, on peut lyophiliser le mélange : l'eau et l'acide seront évacués de la même façon.

On utilise couramment cette méthode en partant d'un gemini complexé à un contre-ion acétate (voir le Schéma II-4), de sorte que les anions dont l'acide correspondant à un pKa en théorie inférieur à 4,76 peuvent être complexés de cette manière. En pratique cependant, l'équilibre acido-basique conduit à un échange d'ions efficace pour des acides dont le pKa est inférieur à 3. Les gemini acétates sont tous solubles dans l'eau même pour les chaînes les plus longues (le 22-2-22 C1 se solubilise pour 55°C environ, l'échange peut donc être mené à 60°C). De plus, l'acide acétique est suffisamment faible pour être reprotoné par bon nombre d'acides plus forts, et assez volatil pour être lyophilisé ce qui déplace l'équilibre acido-basique vers les produits.

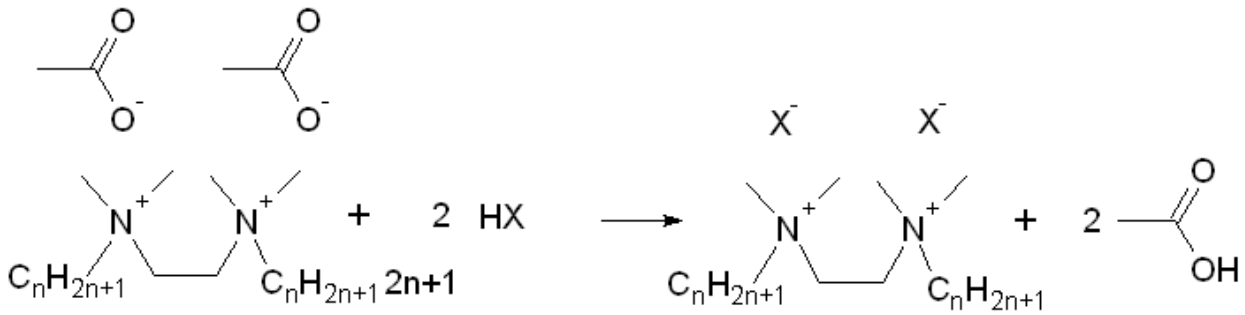


Schéma II-4: Exemple de l'échange d'ions à partir d'un gemini acétate.

3 UTILISATION DU MÉTHANOL COMME SOLVANT POUR LES ÉCHANGES D'IONS

Les procédures d'échange d'ions en milieu aqueux décrites ci-dessus ont été utilisées couramment dans notre laboratoire depuis quelques années[1; 2]. Cependant, quelques difficultés liées à l'utilisation de l'eau comme solvant nous ont conduits à envisager de réaliser ces échanges dans le méthanol. Tout d'abord, la dissolution des gemini à chaîne longue dans l'eau est difficile à réaliser. En effet, leur température de Krafft élevée et leur propension à former des phases très visqueuses ne permettent généralement pas de réaliser des échanges efficaces en une seule fois. De plus, les auto-assemblages formés par les gemini réactifs dans l'eau confinent les contre-ions partants qui sont alors assez peu accessibles. Les procédures de lyophilisations qui suivent les manipulations décrites au Schéma II-4 et au Schéma II-2 doivent donc être renouvelées plusieurs fois pour obtenir le produit pur, c'est-à-dire débarrassé du contre-ion initial. Enfin, l'eau est un solvant peu pratique car peu volatil et immiscible avec beaucoup de solvants moins polaires. Les procédures de lyophilisations, très coûteuses en temps, sont inévitables dans ces conditions.

Plusieurs raisons nous ont conduit à penser que les échanges d'ions pouvaient être conduits plus efficacement dans le méthanol que dans l'eau. Tout d'abord, ses propriétés de solvatation des gemini sont bien meilleures que celles de l'eau. Les gemini acétates y sont solubles à température ambiante quelle que soit leur longueur de chaîne, et les gemini bromures les plus longs sont dissous à 45°C (22BR). De plus, les auto-assemblages qui se forment dans l'eau sont complètement absents, ce qui permet une bien meilleure accessibilité des contre-ions partants. En outre, le problème de la viscosité des solutions aqueuses de gemini ne se pose pas dans le cas des solutions dans le méthanol qui sont parfaitement fluides. Enfin, le méthanol est un solvant volatil qui s'élimine rapidement à l'évaporateur rotatif, et il est miscible avec tous les solvants couramment utilisés pour précipiter ou purifier les gemini produits (acétone, éther, acétate d'éthyle, chloroforme).

Cependant, la raison principale qui nous a convaincus d'utiliser le méthanol provient de sa structure elle-même. En effet, parmi les solvants organiques, le méthanol est celui dont la structure est la plus proche de celle de l'eau ; la dissociation acide s'y produit donc de manière analogue à celle mise en place en solution aqueuse. Le Tableau II-2 présente à titre d'exemple quelques acides avec les valeurs de leurs constantes d'acidité dans l'eau et dans le méthanol : bien que ces dernières soient différentes en valeur absolue, elles suivent la même tendance. Les travaux

de Rived et al.[3] montrent que le pKa des acides dans le méthanol sont proportionnels à leur pKa dans l'eau, comme l'illustre la Figure II-2 pour les acides carboxyliques. Les équilibres acido-basiques dans le méthanol étant semblables, les valeurs de pKa dans l'eau des acides ont été conservées comme échelle pour plus de commodité.

Dès les premiers essais, il est apparu que les procédures d'échanges d'ions réalisées dans le méthanol étaient non seulement plus rapides mais également plus efficaces. Le contre-ion « partant » est en général totalement remplacé en une seule procédure d'échange d'ions dans le méthanol, de sorte que les produits obtenus sont d'une plus grande pureté[2]. De plus, l'évaporation du solvant plutôt que la lyophilisation de l'eau est un gain de temps supplémentaire. Ceci nous a permis d'obtenir les quatre familles de gemini beaucoup plus rapidement, et de façon plus efficace, que si nous avions réalisé les échanges dans l'eau.

Les méthodes d'échanges d'ions ont été choisies en fonction du pKa de l'acide correspondant au contre-ion souhaité, de la même manière que lorsque les échanges sont réalisés dans l'eau. La partie expérimenttale de ce chapitre présente en détail les procédures appliquées en fonction du contre-ion et de la longueur de chaîne du gemini synthétisé, ainsi que les méthodes permettant de déterminer leur pureté.

Acide	*pKa dans l'eau*	*pKa dans le méthanol*
Acétique	4,75	9,63
Phénylacétique	4,31	9,43
Propionique	4,88	9,71
Butyrique	4,82	9,69
Benzoique	4,19	9,3
MetaHydroxyBenzoique	4,01	9,58
ParaHydroxyBenzoique	4,55	9,99

Tableau II-2: Comparaison des pKa à 25°C de quelques acides carboxyliques dans l'eau et dans le méthanol. Valeurs issues de la référence [3].

2 *On pourra notamment consulter à ce sujet la thèse d'Aurélie Brizard[2] sur les gemini tartrates et les gemini peptides.*

4 PARTIE EXPÉRIMENTALE

La première partie est consacrée à la description des échanges d'ions réalisés dans le méthanol, avec les procédures de purification. Afin de rendre la lecture moins redondante, nous avons choisi de présenter les échanges d'ions de façon systémique plutôt que par molécule. L'évaluation de la pureté des produits est importante pour l'étude de nos systèmes aussi elle occupe une large part de cette partie. On trouvera au paragraphe 4.4 un tableau regroupant pour chaque molécule synthétisée la méthode d'échange d'ions et la procédure de purification utilisées, suivi des analyses RMN de tous les produits.

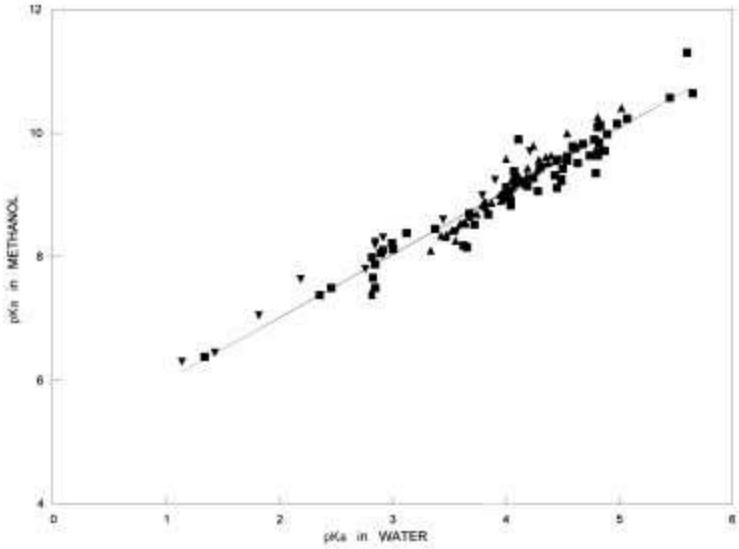


Figure II-2: pKa dans l'eau vs pKa dans le méthanol à 25°C des acides carboxyliques (▼=ortho aromatiques,▲=non-ortho aromatiques, ■=aliphatiques) . Figure extraite de la référence [3].

4.1 Procédures d'échange d'ions dans le méthanol

Comme nous l'avons évoqué ci-dessus, la méthode employée pour obtenir le contre-ion voulu dans le méthanol dépend du pKa de l'acide associé, de la même manière que dans l'eau. L'organigramme situé au Schéma II-5 permet de distinguer trois voies principales d'échange d'ions, en fonction du contre-ion souhaité. Nous allons nous appuyer sur cet outil de décision pour détailler chaque procédure.

4.1.1 Méthodes A et B: à partir du gemini bromure et d'un sel d'argent

Lorsqu'on veut complexer un anion associé à un acide faible, de pKa supérieur à 3, on

utilise la méthode décrite au Schéma II-2 qui utilise la grande affinité mutuelle du bromure et de l'argent. En effet, parmi les ions utilisés dans cet étude, seul l'iodure a une plus grande affinité pour l'ion argent que le bromure. Heureusement, l'acide iodhydrique a un pKa très faible et peut donc être obtenu par la méthode C. Ainsi, la **méthode A** permet de complexer tous les acides dont le proton labile peut être remplacé par un ion argent. L'obtention du sel d'argent à partir d'un acide est décrite au Schéma II-3. Tous les gemini à contre-ion carboxylate de cette étude ont été produits par cette méthode (hormis le gemini TFA, bien que cette méthode fonctionne également

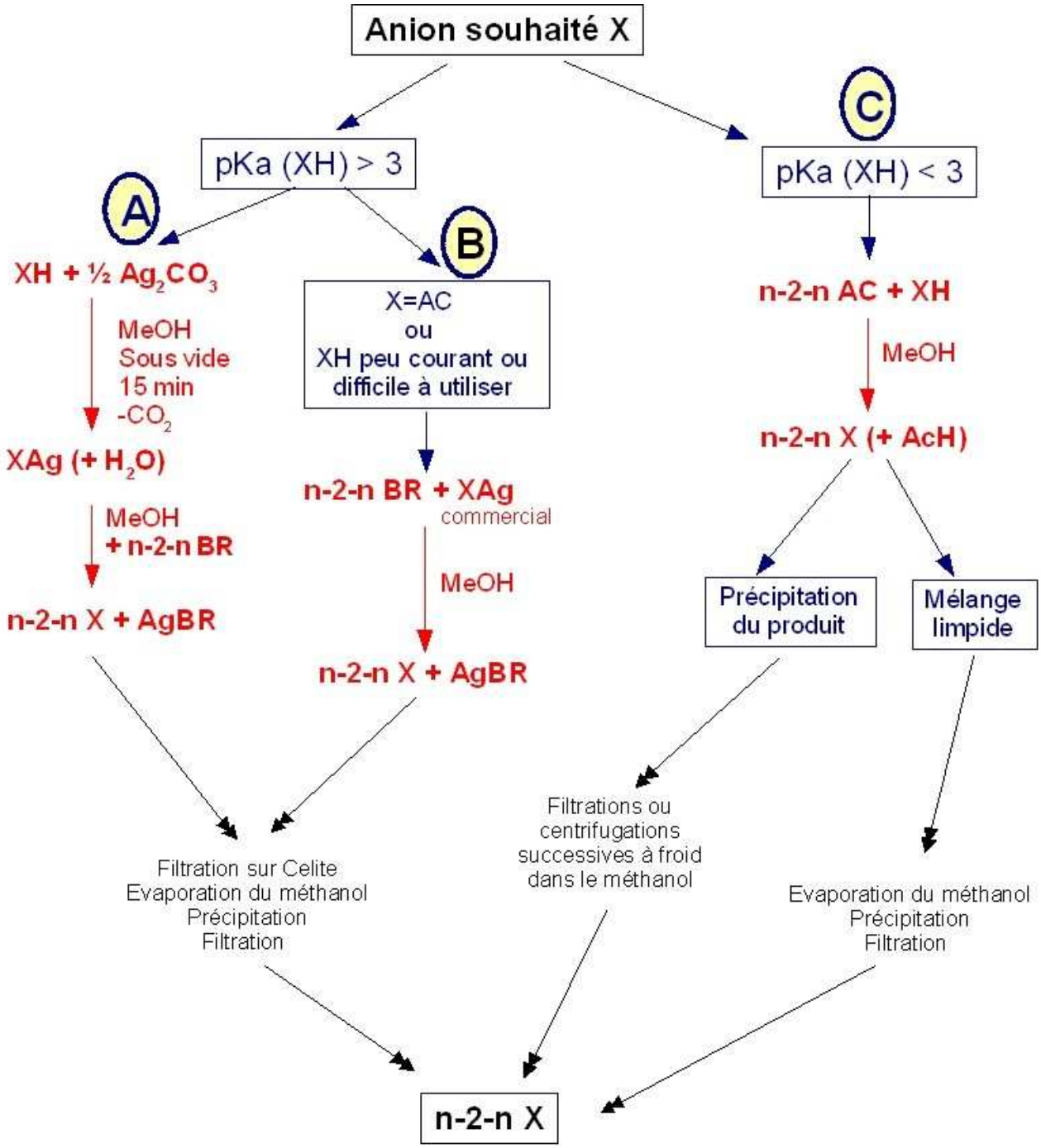


Schéma II-5: Organigramme des stratégies d'échange d'ions des gemini.

parfaitement bien pour lui). La synthèse d'un gemini 10-2-10 avec un contre-ion orange de méthyle a également été possible par cette méthode.

La première étape consiste à placer 1,05 équivalent d'acide et deux équivalents de carbonate d'argent dans un ballon avec 20 mL environ de méthanol, sous agitation magnétique et sous vide pendant 15 minutes. On introduit un léger excès d'acide, de 2 à 5% environ, afin que tout le carbonate d'argent soit consommé et que lors de l'introduction du gemini bromure à la seconde étape, il n'y ait aucun risque de formation de gemini carbonate. Cet excès d'acide sera éliminé au moment de la filtration finale et du lavage. Le carbonate d'argent est de couleur verte, et il est insoluble dans le méthanol, pourtant les petites bulles qui s'échappent et la décoloration légère du mélange indiquent que la réaction a bien lieu. La quantité adéquate de gemini bromure est ensuite introduite directement dans ce mélange. En général, on met un peu moins de gemini bromure que nécessaire (0,95 équivalent environ) afin d'être sûr de remplacer tous les ions bromures. Le sel d'argent en excès étant insoluble dans le méthanol, il sera éliminé en même temps que le bromure d'argent. Lors de l'ajout de gemini bromure, le bromure d'argent se forme immédiatement, opacifiant beaucoup le mélange qui adopte une couleur crème. Si on laisse le mélange à la lumière, il deviendra rapidement très noir, le bromure d'argent brunissant très vite. Le gemini produit est alors dissous dans le méthanol dans l'immense majorité des cas, seuls les gemini exotiques n'étant pas solubles dans le méthanol[3]. La filtration sur Celite permet de séparer le bromure d'argent et les restes éventuels de sel d'argent initial du gemini produit dissous dans le méthanol. Le méthanol est ensuite retiré avec l'évaporateur rotatif jusqu'à ce qu'il n'en reste que quelques millilitres. On ajoute ensuite progressivement de l'acétone, ou de l'éther, jusqu'à la précipitation. Le produit est enfin filtré sur fritté n°3 ou 4, lavé généralement à l'acétone ou à l'éther, puis séché à la rampe. A cette étape, l'excès de réactif acide qui reste soluble sera éliminé.

La **méthode B** est issue du même procédé avec les sels d'argent, mais dans ce cas nous avons utilisé un sel commercial. Nos besoins en gemini acétate étant particulièrement importants pour les échanges selon la méthode C, nous avons préféré acheter l'acétate d'argent plutôt que de produire nous-mêmes systématiquement ce sel. En supprimant une étape, on limite en outre les possibilités d'introduire une impureté dans nos gemini acétates. La méthode B a également été employée pour éviter de travailler avec des acides peu pratiques voire dangereux tels que HF ou HCN. Les gemini fluorures ont donc été formés à partir du fluorure d'argent, et nous avons aussi synthétisé 14-2-14 cyanure à partir du cyanure d'argent.

3 *Nous décrirons cependant un peu plus loin une procédure permettant de séparer les gemini qui auraient précipité avec les sels d'argent dans le méthanol à cette étape.*

4.1.2 Méthode C : à partir du gemini acétate

Lorsque l'acide correspondant au contre-ion souhaité a un pKa inférieur à 3, la différence d'acidité entre lui et l'acide acétique est suffisante pour envisager un échange d'ions à partir du gemini acétate tel qu'il est décrit au Schéma II-4. Ceci est le cas de tous les acides forts classiques: HCl, HNO_3, H_2SO_4, HPF6, HI, mais aussi les acides trifluoroacétique et phosphorique H_3PO_4[4].

1,05 équivalent d'acide est ajouté en léger excès à un équivalent de gemini acétate en solution dans le méthanol afin de remplacer tous les ions acétates. Le mélange est mis sous agitation pendant quelques minutes, et peut être chauffé jusqu'à 60°C pour les gemini 22. L'odeur d'acide acétique qui se dégage immédiatement lors du mélange est une indication que l'échange se fait. A ce moment-là, la précipitation du gemini formé peut se produire : c'est le cas des gemini phosphates (qui cristallisent par ce biais), iodure, hexafluorophosphates, et dans une moindre mesure des gemini chlorures. Dans le cas des gemini PH et I, on place le mélange au réfrigérateur et on filtre ensuite à froid. Ceci permet d'éliminer l'acide introduit en excès, l'acide acétique, et les traces éventuelles de gemini acétate. On lave ensuite la poudre obtenue en l'introduisant de nouveau dans du méthanol et en soniquant bien le mélange, avant de filtrer de nouveau. Ceci est reproduit au moins deux fois avant de sécher la poudre à la rampe à vide. Dans le cas du gemini CL, la précipitation est partielle pour les grandes longueurs de chaîne, et inexistante pour les petites. La filtration directe conduit à de mauvais rendements, aussi nous procédons comme pour les produits solubles. Le méthanol est tout d'abord retiré avec l'évaporateur rotatif jusqu'à ce qu'il n'en reste que 2 à 3 millilitres. On chauffe ensuite l'ensemble au bain marie pour que le produit soit bien dissous et réparti de façon homogène dans ce petit volume, et on ajoute progressivement de l'acétone, ou de l'éther, jusqu'à la précipitation. Après avoir été placé au réfrigérateur, le produit est enfin filtré sur fritté n°3 ou 4, lavé à l'acétone puis séché à la rampe.

Ouvrons une parenthèse sur les acides sulfuriques et phophoriques qui ont plus d'un site acide. Dans le cas de l'acide sulfurique, sa deuxième constante d'acidité étant de 1,3, on peut considérer que son deuxième site acide est totalement déprotoné à pH neutre (l'acide sulfurique est d'ailleurs généralement considéré comme un diacide fort). Par le calcul, nous avons estimé à 90% environ la proportion d'ions sulfates par rapport aux hydrogénosulfates HSO_4^- dans les conditions classiques d'échange d'ions dans l'eau, c'est-à-dire 50 mg dans 50 mL. Dans le méthanol, il est possible que cette proportion soit légèrement ou sensiblement différente. La stoechiométrie d'un sulfate pour un gemini peut donc ne pas être parfaite, et elle est sans doute supérieure à 1. La

4 *Les pKa des acides sont disponibles dans les tableaux regroupant les propriétés physiques des anions, à l'Annexe II.*

RMN ne permet pas de discerner les deux anions, aussi nous ne pouvons pas présumer de la pureté des gemini sulfates. Cependant, une fois le gemini sulfate dissous dans l'eau, la forme prépondérante de l'anion sulfate dépendra directement de sa concentration : en milieu très dilué, la forme principale voire unique sera le dianion, tandis qu'un milieu plus concentré favorisera le mélange. Comme les échanges d'ions sont réalisés en milieu généralement plus concentré que lors des mesures de cmc ou de température de Krafft, il est probable que la forme monoanionique soit favorisée pendant l'échange d'ion par rapport aux conditions classique de mesures physiques. Dans ce cas, on peut raisonnablement estimer qu'un léger excès de contre-ions sulfates dianioniques provenant des hydrogénosulfates déprotonés puisse être présent dans le produit final. Dans le cas de l'acide phosphorique en revanche, la deuxième constante d'acidité étant à 6,5, l'ion phosphate majoritaire est le monoanion $H_2PO_4^-$, ce qui conduit à une stoechiométrie de 2 PH pour un gemini.

4.2 Evaluation de la pureté des produits obtenus

L'analyse de nos produits débute par la réalisation d'un spectre de RMN après la filtration de la poudre et son séchage. Nous allons voir cependant que ceci ne suffit pas, et que d'autres contrôles sont à effectuer pour compléter l'analyse.

4.2.1 Utilisation de la RMN du proton[5]

La RMN est un outil que nous utilisons tout d'abord pour vérifier que d'éventuelles impuretés ne se sont pas glissées dans nos produits, mais aussi pour évaluer la stoechiométrie entre le contre-ion et le gemini (voir la Figure II-3 qui présente un spectre de RMN d'un gemini 14C2 présentant un léger défaut de contre-ion). Cette information est en effet capitale pour la suite de notre étude, les mesures physiques que nous réalisons étant dépendantes de la présence d'ions surnuméraires en solution. Le rapport des intégrations des pics du contre-ion et du gemini donne directement la stoechiométrie, qui doit être de 2 contre-ions pour 1 gemini pour les monoanions. Des purifications, décrites au paragraphe suivant, peuvent alors s'avérer nécessaires si nous constatons un écart avec ce rapport idéal. Dans le cas où le rapport est trop faible, la procédure d'échange d'ions devra être renouvelée ; dans le cas contraire, l'excès de contre-ion devra être retiré.

Certains de nos contre-ions ne contiennent pas de protons dans leur structure, ou alors ce

5 *Les spectres de RMN sont détaillés au paragraphe 4.4.*

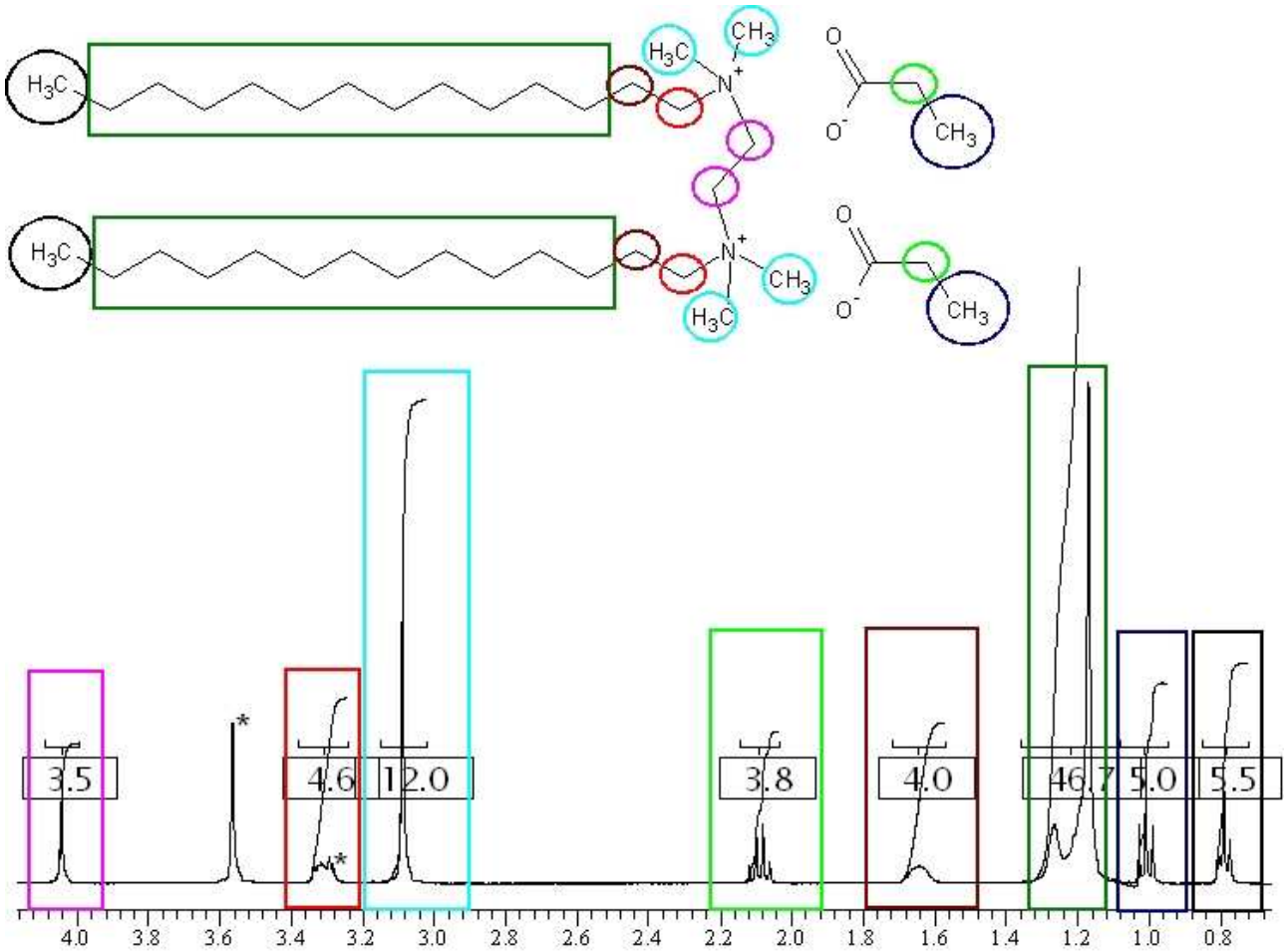


Figure II-3: Exemple d'analyse par RMN du proton d'un gemini 14C2 dans un mélange $CDCl_3$/MeOD 9:1. Les astérisques signalent les pics du méthanol. Dans le cas présenté, le petit pic du méthanol est compris dans celui des protons α du gemini ce qui conduit à une intégration de 4,6 au lieu de 4.

sont des protons échangeables qui ne se voient donc pas dans les solvants protiques, comme les protons des groupements hydroxyles de l'ion hydrogénophosphate. C'est le cas des contre-ions suivants : PF6, I, BR, CL, F, NO3, TFA, PH, SO4. Presque tous ces contre-ions sont cependant complexés au gemini par la méthode C, à partir d'un gemini acétate dont le pic du méthyl du contre-ion est visible. La RMN permet donc de s'assurer que le pic du contre-ion acétate initial a totalement disparu dans le produit, et que la stoechiométrie est au moins de 2 contre-ions par gemini (1 seul dans le cas de SO4). Cependant, la RMN ne nous permet pas dans ce cas d'affirmer que la stoechiométrie n'est pas supérieure à 2 : un éventuel excès de contre-ion ne serait pas vu par cette technique. Un autre problème est apparu pour les gémini issus de la méthode C, qui débute par un gemini bromure. Comme l'ion bromure n'est pas visible à la RMN, on ne peut se baser que sur la mesure des intégrations pour évaluer sa disparition. Or, il a été montré[2] que même de très faibles pourcentages d'ions bromures, indétectables par les intégrations de RMN, pouvaient désorganiser drastiquement des auto-assemblages de gemini tartrates[2]. Des mesures d'intégration laissant supposer une stoechiométrie parfaite ne signifient pas que des ions bromures

ne sont pas restés accrochés aux gemini.

Deux problèmes majeurs pour évaluer la qualité de nos produits ont émergé, qui sont intimement liés à la méthode d'échange d'ions utilisée. Nous utilisons deux parades à ces carences de la RMN, la première nous permettant d'évaluer la présence d'ion bromure dans nos produits, la seconde la présence de contre-ions surnuméraires ou invisibles à la RMN.

4.2.2 Détection des ions bromures

Tous nos produits sans exception sont issus d'un gémini bromure, et sont donc susceptibles d'être contaminés. Pour détecter la présence d'ions bromures, nous utilisons une méthode très simple basée sur la coloration des sels d'argent. On a vu que le bromure d'argent passe très rapidement d'une couleur crème à une couleur noire lorsqu'il est mis à la lumière. Nous utilisons cette propriété comme sonde des ions bromures dans nos produits. La procédure est très facile : quelques milligrammes d'acétate d'argent sont ajoutés à quelques milligrammes du gemini testé, dans quelques microlitres de méthanol. Si des ions bromures sont présents dans le gemini, le mélange prendra une couleur noire en quelques minutes, voire quelques heures. Dans le cas contraire, le mélange finira par devenir marron au bout de plusieurs heures : l'acétate d'argent qui n'a pas réagi est sensible lui aussi à la lumière, mais dans une moindre mesure. Cette méthode s'est avérée très efficace pour détecter des pourcentages extrêmement faibles d'ion bromure dans nos produits (<0,5%).

Cette procédure est appliquée à tous les gemini issus des méthodes A et B. Les gemini acétates notamment sont tous vierges de bromure, ce qui implique également que tous les produits issus de la méthode C le seront aussi.

4.2.3 Détection de contre-ions surnuméraires ou invisibles à la RMN

Concentrons-nous tout d'abord sur les gemini issus de la méthode B. Dans ce cas, un excès de contre-ions est hautement improbable parce-que nous n'utilisons jamais d'acide dans la procédure mais uniquement des sels d'argent, insolubles, et colorés. La couleur blanche de nos produits devient donc un indicateur précieux pour évaluer leur pureté. On peut noter ici que trois gemini X parmi ceux que nous avons synthétisés sont naturellement colorés : les gemini salicylates sont légèrement roses, les gemini metadihydroxybenzoates sont jaunes et le 10-2-10 MO est orange vif. C'est la nature aromatique de leurs contre-ions qui est responsable de cette coloration.

Les gemini issus de la méthode C ont tous des contre-ions invisibles à la RMN. Cependant, une autre de leur propriété commune nous est d'une aide précieuse : ce sont tous des acides assez forts pour qu'un excès de contre-ion soit détecté dans une solution concentrée de gemini. La procédure est simple : quelques milligrammes de produit sont dissous dans un minimum d'eau, ou simplement dispersés et soniqués si la dissolution est impossible. Ces acides sont tous solubles dans l'eau, aussi on peut être certain que si le pH de cette solution est neutre cela implique que la quantité de contre-ions excédentaires peut être négligée.

Dans le cas des gemini issus de la méthode A, nous nous appuyons sur plusieurs facteurs pour évaluer l'excès de contre-ions. La principale source de contre-ions surnuméraires introduits lors de l'application de la méthode A provient de l'étape de formation du sel d'argent, au cours de laquelle un léger excès d'acide est introduit (voir le paragraphe 3.1.1.1). On veillera à ne pas introduire plus de 5% d'acide en excès à cette étape. Les intégrations des pics de RMN nous donnent une indication qui, pour n'être pas aussi précise que nous le voudrions, n'en demeure pas moins une assurance supplémentaire. Certains acides peuvent notablement influencer le pH, aussi nous pratiquons également des tests de pH. Lorsque les acides utilisés sont insolubles dans les solvants utilisés pour la précipitation du gemini (acétone, acétate d'éthyle ou éther), nous pratiquons des purifications systématiques qui sont décrites un peu plus loin.

Malgré toutes les précautions que nous avons prises, il est probable que la pureté absolue n'a pu être atteinte dans tous les cas. Les impuretés apportées par les solvants notamment sont difficiles à évaluer, et peuvent être d'une grande importance comme le montre l'exemple du gemini diphénate.

4.2.4 Le gemini diphénate et le méthanol

Nous avons réalisé les échanges d'ions décrits ci-dessus dans un méthanol de faible grade (Rectapur, VWR PROLABO), sans aucun problème notable jusqu'à ce que nous essayions de synthétiser le gemini diphénate par la méthode C. Le spectre de RMN réalisé sur le premier 14-2-14 diphénate, à notre grande surprise, ne présentait aucun pic appartenant au contre-ion diphénate. En fait, le spectre ressemblait à s'y méprendre à celui d'un gémini bromure, aussi nous avons pensé que lors de l'échange d'ions, nous avions oublié d'introduire l'acide diphénique. Lors du deuxième essai cependant, la même surprise nous attendait au moment de l'analyse RMN. Quelques bosses émergeant à peine de la ligne de base aux déplacements chimiques attendus pour le diphénate laissaient cependant supposer que l'échange avait partiellement réussi. Le test de

détection des ions bromures avec l'acétate d'argent nous a ménagé une deuxième surprise : le produit semblait vierge de tout ion bromure! L'analyse RMN a été menée dans d'autres solvants, toujours avec le même résultat : le contre-ion diphénate n'était toujours pas là, et les ions bromures avaient pourtant disparu. Quelquechose s'était greffé au gemini à la place du diphénate. L'analyse par spectrométrie de masse n'a pas permis de déterminer quel(s) anion(s) avait pu remplacer le bromure, mais le solvant était sans doute la source d'impureté. Le troisième essai a été réalisé dans un méthanol de grade élevé (Baker Analysed, J.T. Baker) afin de vérifier cette hypothèse, et en effet, les pics du contre-ion diphénate furent cette fois observés par RMN, avec des intégrations correctes .

De cette expérience, nous avons tiré la certitude que certains contre-ions avaient une affinité tellement faible pour le gemini que celui-ci allait puiser dans le solvant les ions nécessaires à sa neutralité électrique. Il est probable que ce phénomène, spectaculaire dans le cas du diphénate, a pu se produire partiellement pour certains contre-ions. Nous n'avons pas été en mesure de refaire tous les échanges d'ions dans un méthanol de grade meilleur, cependant nous avons acquis la conviction que certains gemini ont pu être particulièrement affectés par ce phénomène, notamment les gemini phosphates[6]. Les gemini carboxylates, en revanche, ne semblent pas concernés par ce problème et la structure particulièrement rigide de l'ion diphénate est peut-être à incriminer.

6 *Voir la partie expérimentale du Chapitre 5 consacrée aux gemini nucléotides dont la synthèse présente les mêmes difficultés.*

		Gemini					
		14-2-14		*18-2-18*		*22-2-22*	
Contre-ion	*Méthode*	*Solvant de précipitation*	*Purification : solvant de centrifugation*	*Solvant de précipitation*	*Purification : solvant de centrifugation*	*Solvant de précipitation*	*Purification : solvant de centrifugation*
C0	A	Ether	Acétone	Acétone	Acétone	Acétone	Eau
C1	B	Ether		Acétone		Acétone	
C2	A	Ether	Acétone	Acétone	Acétone	Acétone	Eau
C3	A	Ether	Acétone	Acétone	Acétone	Acétone	Eau
C5	A	Acétone	Acétate d'éthyle	Acétone	Acétate d'éthyle	Acétone	Acétate d'éthyle
C7	A	Acétone	Acétate d'éthyle	Acétone	Acétate d'éthyle	Acétone	Acétate d'éthyle
C9	A	Acétone	Acétate d'éthyle ou éther	Acétone	Acétate d'éthyle ou éther	Acétone	
C11	A	Ether	Ether	Acétone	Ether	Acétone	
C15	A	Cyclohexane	Cyclohexane	Cyclohexane	Cyclohexane		
CL	C	Ether	Acétone	Ether/ Acétone	Eau	Acétone	Eau
BENZ	A	Acétone	Eau	Acétone	Eau	Acétone	Eau
BR	X	Acétone	Acétone	Acétone		Acétone	
DHB	A	Acétone	Eau	Acétone	Eau	Acétone	Eau
DIPH	A	Ether/ Acétone	Acétone	Acétone		Acétone	
F	B	Ether		Ether/ Acétone		Ether/ Acétone	
I	C (P)		Eau		Eau		Eau
LACT	A	Ether	Acétone	Ether/ Acétone	Eau	Ether/ Acétone	Eau
MAND	A	Ether	Acétone	Ether/ Acétone	Acétone	Acétone	Eau
MeOAc	A	Ether	Acétone	Ether/ Acétone	Acétone	Ether/ Acétone	Eau
MHB	A	Acétone	Eau	Acétone	Eau	Acétone	Eau
NO3	C	Acétone	Eau	Acétone	Eau	Acétone	Eau
PA	A	Ether	Acétone	Ether/ Acétone	Acétone	Acétone	Acétone
PF6	C (P)		Eau		Eau		Eau
PH	C (P)		Méthanol		Eau		Eau
PHB	A	Acétone	Eau	Acétone	Eau	Acétone	Eau
SAL	A	Acétone	Eau	Acétone	Eau	Acétone	Eau
SO4	C	Ether/ Acétone	Acétone	Acétone	Eau	Acétone	Eau
TART	A	Acétone	Acétone	Acétone	Eau	Acétone	Eau
TFA	A ou C	Ether/ Acétone	Eau	Acétone	Eau	Acétone	Eau

Tableau II-3: Méthodes et solvants utilisés pour les échanges d'ions en fonction de la longueur de chaîne du gemini et de son contre-ion. Les gemini qui précipitent dans le méthanol sont signalés par (P) à côté de la méthode.

4.3 Procédures particulières et de purification

Les trois méthodes décrites ci-dessus sont ce qu'on pourrait appeler des « cas d'école » des échanges d'ions. Dans la pratique, chaque gemini a sa spécificité propre qui dans notre cas dépend de sa longueur de chaîne et de son contre-ion. Des procédures particulières pendant l'échange d'ions ont donc été appliquées à certains d'entre eux, de même que les méthodes de purification ont été choisies en fonction du gemini synthétisé. Le Tableau II-3 rassemble ces procédures en fonction de la longueur de chaîne et du contre-ion de chaque gemini synthétisé.

4.3.1 Procédures particulières d'échange d'ions

Le choix du solvant de précipitation, ou anti-solvant, a été fait en fonction de deux points essentiels : le gemini produit doit y être insoluble, et l'acide réactif en revanche doit y être aussi soluble que possible afin d'être évacué à la filtration finale.

Les gemini à chaînes courtes et/ou associés à certains contre-ions sont plus solubles dans le méthanol et précipitent difficilement. Dans ces cas-là, on préfèrera l'éther comme anti-solvant, et on veillera à retirer quasiment tout le méthanol avant d'ajouter l'éther et de mettre le mélange au réfrigérateur. L'éther étant un solvant moins polaire que l'acétone, il est généralement plus efficace pour faire précipiter les gemini chargés. Il est cependant arrivé qu'un mélange mette plusieurs heures à précipiter. Parfois, la première tentative ne suffit pas à obtenir la poudre, il faut alors évaporer le mélange méthanol/éther quasiment totalement, et ajouter de nouveau de l'éther. Il arrive que la précipitation soit tellement difficile à obtenir qu'une dernière méthode plus radicale a été employée. On évapore les solvants à l'évaporateur rotatif pendant au moins une heure afin de retirer complètement le méthanol et l'éther (ou l'acétone), et on dissout le reste (généralement quelques gouttes très visqueuses) dans un minimum d'eau. La solution est ensuite lyophilisée, ce qui permet d'obtenir une poudre, et d'enlever l'acide acétique si l'échange a été fait par la méthode C.

Il est arrivé qu'un gemini obtenu par la méthode C précipite dans le méthanol une fois formé, et se trouve ainsi mélangé au bromure d'argent. Ce fut le cas pour 14-2-14 cyanure et pour 10-2-10 à contre-ion orange de méthyle[7]. Dans ce cas, nous avons évaporé le méthanol et ajouté du chloroforme. Par chance, les deux produits sont solubles dans le chloroforme, et les sels d'argent y sont toujours insolubles, ainsi nous avons pu procéder à une filtration sur Celite comme dans la

7 *La structure moléculaire de l'orange de méthyle est rappelée dans la partie 4 de ce chapitre. Le gemini 10-2-10 MO étant insoluble à 95°C, nous ne l'avons pas utilisé dans notre étude sur la micellisation.*

procédure classique. Le chloroforme a ensuite été évaporé, et la poudre obtenue de la manière habituelle.

Les gemini à contre-ions aliphatiques très longs, C_9, C_{11} et C_{15} en particulier, ont été obtenus par précipitation dans des solvants plus apolaires que l'acétone, afin de solubiliser l'excès d'acide éventuel. L'acide palmitique a notamment été séparé du gemini palmitate par l'emploi du cyclohexane comme anti-solvant.

4.3.2 Purifications

Lorsqu'il reste du gemini réactif (gemini bromure pour les méthodes A et B, acétate pour la méthode C) dans le produit, la procédure est systématiquement reconduite, en ajoutant un peu d'acide (méthode C) ou de sel d'argent (méthode A ou B) au produit redissous dans du méthanol. Dans ce cas, l'excès d'acide introduit n'est parfois pas totalement éliminé par la filtration finale, aussi nous avons appliqué des méthodes de purification choisies en fonction des solubilités du gemini et de l'acide. Ces purifications sont devenues systématiques afin d'éviter la présence de tout résidu qui ne serait pas complexé au gemini. Dans le cas de ces purifications de routine, les analyses RMN n'ont pas nécessairement été refaites à chaque étape.

Pour les gemini à contre-ion hydrosoluble et à température de Krafft supérieure à la température ambiante, nous avons pratiqué des centrifugations successives dans l'eau. Pour ceux dont la température de Krafft était trop basse, nous avons utilisé l'acétone comme solvant de centrifugation, ce solvant étant suffisamment polaire pour dissoudre la plupart des acides hydrosolubles. Les gemini à chaînes courtes sont donc souvent purifiés à l'acétone tandis que les chaînes longues le sont à l'eau. Le méthanol a parfois été utilisé pour les rares gemini qui y précipitent, notamment pour les gemini PH.

Les contre-ions aliphatiques longs, hydrophobes, ont été purifiés par plusieurs centrifugations successives dans l'acétate d'éthyle, l'éther ou le cyclohexane, solvants moins polaires permettant de mieux solubiliser les acides gras.

Après les centrifugations, le produit est séché (ou lyophilisé), puis analysé de nouveau si nécessaire.

4.3.3 Le cas des gemini flurorures

Les gemini F synthétisés ont montré des problèmes d'instabilité survenant quelques heures après la synthèse (22F en revanche semble rester stable). Le produit blanc obtenu en fin de synthèse prend assez rapidement une couleur jaunâtre et une odeur nauséabonde. Le Schéma II-6 présente les spectres RMN du gemini 14F enregistrés en fin de synthèse et après quelques jours. L'apparition de pics supplémentaires autour de 5 et 6 ppm indique qu'une espèce nouvelle contenant une insaturation s'est créée. De plus, les pics des protons α et β des chaînes, et des méthyles de la tête polaire sont doublés d'un deuxième pic généralement mieux défini, caractéristique d'une molécule contenant une longue chaîne hydrophobe. On remarque par contre

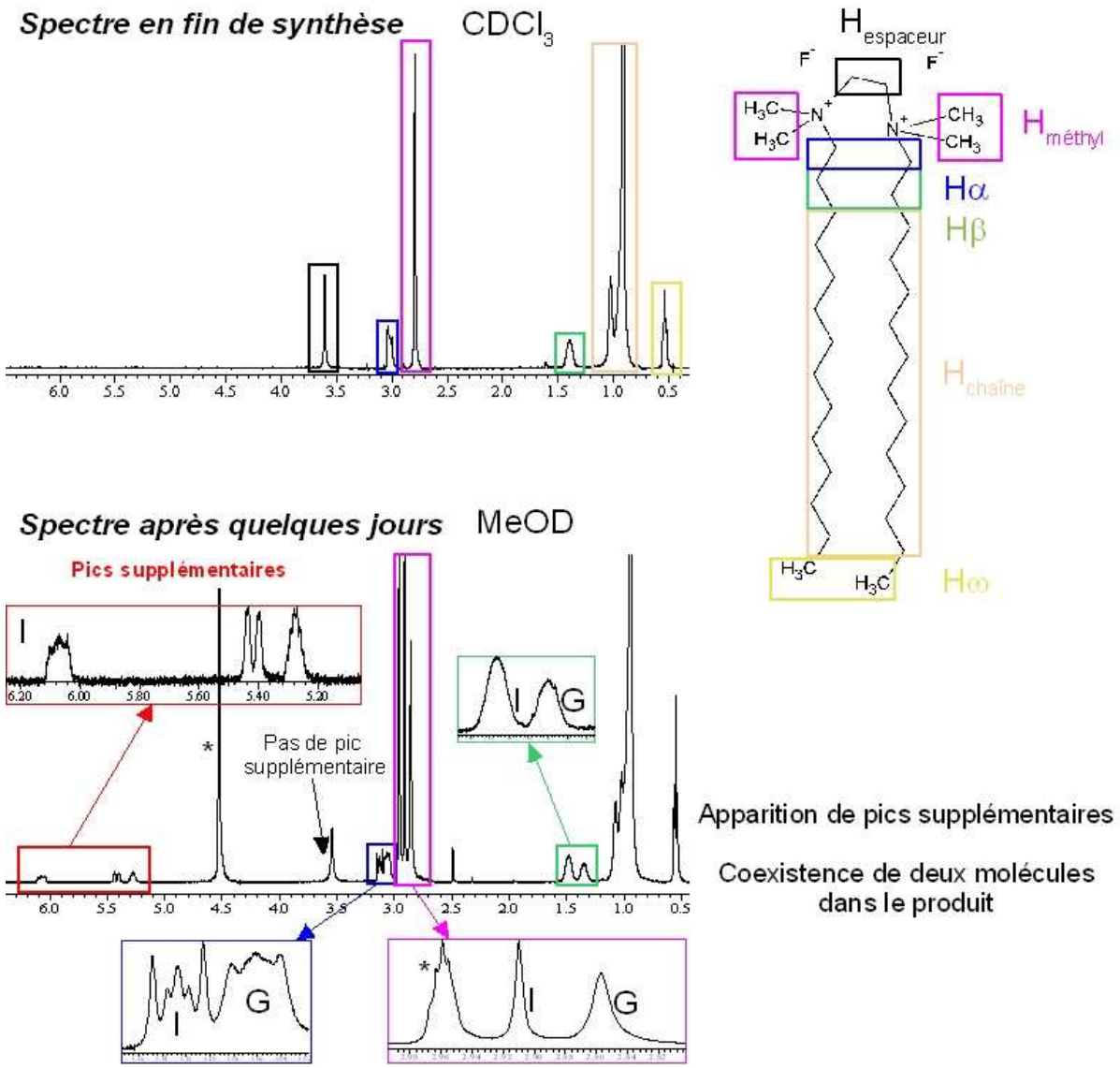


Schéma II-6: Dégradation avec le temps du gemini 14F et apparition de l'impureté vue par RMN du proton. Les déplacements chimiques des pics ont été harmonisés pour gommer les différences dûes au solvant. Les pics correspondant aux protons du méthanol sont signalés par une étoile. La lettre I est attribuée aux pics de l'impureté, la lettre G aux pics du gemini 14F. Les notations introduites pour décrire les protons du gemini seront utilisées dans la suite pour la description de tous les spectres de gemini.

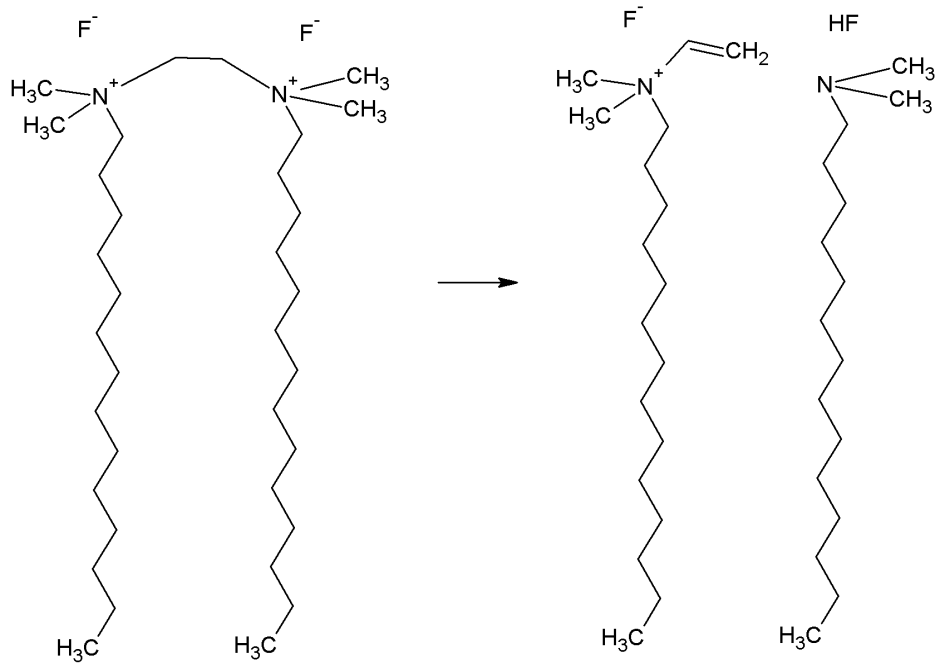


Figure II-4: Réaction d'élimination se produisant spontanément pour 14F.

que le pic de l'espaceur n'est pas accompagné d'un pic supplémentaire. L'ensemble de ces observations indique qu'il s'est produit une élimination : l'ion fluorure capte un proton de l'espaceur ce qui provoque l'élimination, et la rupture de l'espaceur (voir la Figure II-4).

4.4 Spectres de RMN

Les indexations des pics de RMN des gemini qui suivent sont présentées classées par contre-ion. Pour chaque contre-ion, un seul exemple type sera présenté, indépendamment de la longueur de chaîne du gemini. Les attributions qui concernent les contre-ions sont écrites en gras.

- **Famille des gemini à petits contre-ions**

Tous les contre-ions de cette famille sont invisibles à la RMN du proton, de sorte que seuls les pics du gemini sont visibles. Les spectres de ces produits sont tous réalisés dans un mélange chloroforme/méthanol deutérés (9:1) à l'exception des gemini PH qui sont réalisés dans D_2O, et C0 qui sont reportés au paragraphe suivant, de sorte que les déplacements chimiques des pics du gemini sont très similaires pour tous ces produits. Pour éviter les redondances, nous ne donnerons que les attributions de pics obtenues sur 18BR, en sachant qu'elles sont valables pour tous les gemini n-2-n à petit contre-ion à l'exception des gemini PH.

Exemple type de 18BR, RMN ^1H (400 MHz, $CDCl_3$/MeOD (9:1), 25°C, δ en ppm). Le pic du chloroforme est à 7,26 ppm, le petit pic du methanol est à 3,3 ppm environ, le grand pic est mobile en fonction de la proportion de methanol dans le chloroforme.

δ = 0,8 (t, 6H, $\underline{CH_3}$-$(CH_2)_n$-N^+-), 1,1-1,4 (m, 44H, CH_3-$(\underline{CH_2})_n$-CH_2-CH_2-N^+-), 1,7 (m, 4H, CH_3-$(CH_2)_n$-$\underline{CH_2}$-CH_2-N^+-), 3,2 (s, 12H, $(\underline{CH_3})_2$-N^+-$(CH_2)_2$-N^+-$(\underline{CH_3})_2$), 3,4-3,5 (m, 4H, CH_3-$(CH_2)_n$-CH_2-$\underline{CH_2}$-N^+-), 4,2 (s, 4H, $(CH_3)_2$-N^+-$(\underline{CH_2})_2$-N^+-$(CH_3)_2$).

Exemple type de 18PH, RMN ^1H (400 MHz, D_2O, 25°C, δ en ppm). Le pic de H_2O est à 3,23 ppm.

δ = 0,8 (t, 6H, $\underline{CH_3}$-$(CH_2)_n$-N^+-), 1,1-1,4 (m, 44H, CH_3-$(\underline{CH_2})_n$-CH_2-CH_2-N^+-), 1,7 (m, 4H, CH_3-$(CH_2)_n$-$\underline{CH_2}$-CH_2-N^+-), 3,1 (s, 12H, $(\underline{CH_3})_2$-N^+-$(CH_2)_2$-N^+-$(\underline{CH_3})_2$), 3,3 (m, 4H, CH_3-$(CH_2)_n$-CH_2-$\underline{CH_2}$-N^+-), 3,8 (s, 4H, $(CH_3)_2$-N^+-$(\underline{CH_2})_2$-N^+-$(CH_3)_2$).

- **Famille des gemini carboxylates aliphatiques**

Les spectres de ces produits sont tous réalisés dans un mélange chloroforme/méthanol deutérés (9:1) ou dans le chloroforme deutéré pur. Le pic du chloroforme est à 7,26 ppm, le petit pic du methanol est à 3,3 ppm environ, le grand pic est mobile en fonction de la proportion de méthanol dans le chloroforme.

Exemple type de 14C0, RMN ^1H (400 MHz, $CDCl_3$/MeOD (9:1), 25°C, δ en ppm).

δ = 0,8 (t, 6H, $\underline{CH_3}$-$(CH_2)_n$-N^+-), 1,2-1,4 (m, 44H, CH_3-$(\underline{CH_2})_n$-CH_2-CH_2-N^+-), 1,7 (m, 4H, CH_3-$(CH_2)_n$-$\underline{CH_2}$-CH_2-N^+-), 3,3 (s, 12H, $(\underline{CH_3})_2$-N^+-$(CH_2)_2$-N^+-$(\underline{CH_3})_2$), 3,5-3,6 (m, 4H, CH_3-$(CH_2)_n$-CH_2-$\underline{CH_2}$-N^+-), 4,7 (s, 4H, $(CH_3)_2$-N^+-$(\underline{CH_2})_2$-N^+-$(CH_3)_2$), **8,3 (s, 2H, $\underline{H}$-COO^-)**.

Exemple type de 14C1, RMN ^1H (400 MHz, $CDCl_3$/MeOD (9:1), 25°C, δ en ppm).

δ = 0,8 (t, 6H, $\underline{CH_3}$-$(CH_2)_n$-N^+-), 1,2-1,4 (m, 44H, CH_3-$(\underline{CH_2})_n$-CH_2-CH_2-N^+-), 1,7 (m, 4H, CH_3-$(CH_2)_n$-$\underline{CH_2}$-CH_2-N^+-), **1,9 (s, 6H, $\underline{CH_3}$-COO^-)**, 3,3 (s, 12H, $(\underline{CH_3})_2$-N^+-$(CH_2)_2$-N^+-$(\underline{CH_3})_2$), 3,5-3,6 (m, 4H, CH_3-$(CH_2)_n$-CH_2-$\underline{CH_2}$-N^+-), 4,7 (s, 4H, $(CH_3)_2$-N^+-$(\underline{CH_2})_2$-N^+-$(CH_3)_2$).

Exemple type de 14C2, RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$/MeOD (9:1), 25°C, δ en ppm).

δ = 0,8 (t, 6H, $\underline{CH_3}$-$(CH_2)_n$-N^+-), **1,2 (t, 6H, $\underline{CH_3}$-CH_2-COO^-)** 1,2-1,4 (m, 44H, CH_3-$(\underline{CH_2})_n$-CH_2-CH_2-N^+-), 1,75 (m, 4H, CH_3-$(CH_2)_n$-$\underline{CH_2}$-CH_2-N^+-), **2,2 (q, 4H, CH_3-$\underline{CH_2}$-COO^-)**, 3,4 (s, 12H, $(\underline{CH_3})_2$-N^+-$(CH_2)_2$-N^+-$(\underline{CH_3})_2$), 3,6 (m, 4H, CH_3-$(CH_2)_n$-CH_2-$\underline{CH_2}$-N^+-), 4,7 (s, 4H, $(CH_3)_2$-N^+-$(\underline{CH_2})_2$-N^+-$(CH_3)_2$).

Exemple type de 14C3, RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$, 25°C, δ en ppm).

δ = **0,9** (m, 6H, $\underline{CH_3}$-$(CH_2)_n$-N^+- et 6H, **$\underline{CH_3}$-CH_2-CH_2-COO^-**), 1,2-1,4 (m, 44H, CH_3-$(\underline{CH_2})_n$-CH_2-CH_2-N^+-), **1,6 (h, 4H, CH_3-$\underline{CH_2}$-CH_2-COO^-)**, 1,7 (m, 4H, CH_3-$(CH_2)_n$-$\underline{CH_2}$-CH_2-N^+-), 2,1 (t, 4H, **CH_3-CH_2-$\underline{CH_2}$-COO^-**), 3,3 (s, 12H, $(\underline{CH_3})_2$-N^+-$(CH_2)_2$-N^+-$(\underline{CH_3})_2$), 3,5-3,6 (m, 4H, CH_3-$(CH_2)_n$-CH_2-$\underline{CH_2}$-N^+-), 4,7 (s, 4H, $(CH_3)_2$-N^+-$(\underline{CH_2})_2$-N^+-$(CH_3)_2$).

Exemple type de 14C5, RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$, 25°C, δ en ppm).

δ = 0,6 (t, 6H, $\underline{CH_3}$-$(CH_2)_n$-N^+-), **0,94 (t, 6H, $\underline{CH_3}$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COO^-) 0,98-1,1** (m, 44H, CH_3-$(\underline{CH_2})_n$-CH_2-CH_2-N^+- et **8H, CH_3-$\underline{CH_2}$-$\underline{CH_2}$-CH_2-CH_2-COO^-**), 1,35 **(qt, 4H, CH_3-CH_2-CH_2-$\underline{CH_2}$-CH_2-COO^-),** 1,45 (m, 4H, CH_3-$(CH_2)_n$-$\underline{CH_2}$-CH_2-N^+-), **1,9 (t, 4H, CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-$\underline{CH_2}$-COO^-)**, 3,1 (s, 12H, $(\underline{CH_3})_2$-N^+-$(CH_2)_2$-N^+-$(\underline{CH_3})_2$), 3,4 (m, 4H, CH_3-$(CH_2)_n$-CH_2-$\underline{CH_2}$-N^+-), 4,5 (s, 4H, $(CH_3)_2$-N^+-$(\underline{CH_2})_2$-N^+-$(CH_3)_2$).

Exemple type de 14C7, RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$, 25°C, δ en ppm).

δ = 0,6 (m, 6H, $\underline{CH_3}$-$(CH_2)_n$-N^+- et **6H, $\underline{CH_3}$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COO^-**), **0,9-1,2** (m, 44H, CH_3-$(\underline{CH_2})_n$-CH_2-CH_2-N^+- et **16H, CH_3-$\underline{CH_2}$-$\underline{CH_2}$$\underline{CH_2}$-$\underline{CH_2}$-$CH_2$-$CH_2$-$COO^-$**), 1,3 **(M, 4H, CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$\underline{CH_2}$-CH_2-COO^-),** 1,45 (m, 4H, CH_3-$(CH_2)_n$-$\underline{CH_2}$-CH_2-N^+-), **1,9 (t, 4H, CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$\underline{CH_2}$-COO^-)**, 3,1 (s, 12H, $(\underline{CH_3})_2$-N^+-$(CH_2)_2$-N^+-$(\underline{CH_3})_2$), 3,4 (m, 4H, CH_3-$(CH_2)_n$-CH_2-$\underline{CH_2}$-N^+-), 4,55 (s, 4H, $(CH_3)_2$-N^+-$(\underline{CH_2})_2$-N^+-$(CH_3)_2$).

Exemple type de 14C9, RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$, 25°C, δ en ppm).

δ = 0,6 (m, 6H, $\underline{CH_3}$-$(CH_2)_n$-N^+- et **6H, $\underline{CH_3}$-$(CH_2)_6$-CH_2-CH_2-COO^-**), **0,9-1,2** (m, 44H, CH_3-$(\underline{CH_2})_n$-CH_2-CH_2-N^+- et **24H, CH_3-$(\underline{CH_2})_6$-CH_2-CH_2-COO^-**), 1,3 **(M, 4H, CH_3-$(CH_2)_6$-$\underline{CH_2}$-CH_2-COO^-),** 1,45 (m, 4H, CH_3-$(CH_2)_n$-$\underline{CH_2}$-CH_2-N^+-), **1,9 (t, 4H, CH_3-$(CH_2)_6$-CH_2-$\underline{CH_2}$-COO^-)**, 3,1 (s, 12H, $(\underline{CH_3})_2$-N^+-$(CH_2)_2$-N^+-$(\underline{CH_3})_2$), 3,4 (m, 4H, CH_3-$(CH_2)_n$-CH_2-$\underline{CH_2}$-N^+-), 4,55 (s, 4H, $(CH_3)_2$-N^+-$(\underline{CH_2})_2$-N^+-$(CH_3)_2$).

Exemple type de 14C11, RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$, 25°C, δ en ppm).

δ = 0,7 (m, 6H, $\underline{CH_3}$-$(CH_2)_n$-N^+- et **6H, $\underline{CH_3}$-$(CH_2)_{10}$-COO^-**), **1,0-1,2** (m, 44H, CH_3-$(\underline{CH_2})_n$-CH_2-CH_2-N^+- et **32H, CH_3-$(\underline{CH_2})_8$-CH_2-CH_2-COO^-**), 1,3 **(M, 4H, CH_3-$(CH_2)_8$-$\underline{CH_2}$-CH_2-COO^-),** 1,45 (m, 4H, CH_3-$(CH_2)_n$-$\underline{CH_2}$-CH_2-N^+-), **1,9 (t, 4H, CH_3-$(CH_2)_8$-CH_2-$\underline{CH_2}$-COO^-)**, 3,1 (s, 12H, $(\underline{CH_3})_2$-N^+-$(CH_2)_2$-N^+-$(\underline{CH_3})_2$), 3,4 (m, 4H, CH_3-$(CH_2)_n$-CH_2-$\underline{CH_2}$-N^+-), 4,7 (s, 4H, $(CH_3)_2$-N^+-$(\underline{CH_2})_2$-N^+-$(CH_3)_2$).

Exemple type de 14C15, RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$, 25°C, δ en ppm).

δ = 0,8 (m, 6H, $\underline{CH_3}$-$(CH_2)_n$-N^+- et **6H, $\underline{CH_3}$-$(CH_2)_{14}$-COO^-**), **1,0-1,2** (m, 44H, CH_3-$(\underline{CH_2})_n$-CH_2-CH_2-N^+- et **48H, CH_3-$(\underline{CH_2})_{12}$-CH_2-CH_2-COO^-)**, 1,3 **(M, 4H, CH_3-$(CH_2)_{12}$-$\underline{CH_2}$-CH_2-COO^-),** 1,45 (m, 4H, CH_3-$(CH_2)_n$-$\underline{CH_2}$-CH_2-N^+-), **1,9 (t, 4H, CH_3-$(CH_2)_{12}$-CH_2-$\underline{CH_2}$-COO^-)**, 3,2 (s, 12H, $(\underline{CH_3})_2$-N^+-$(CH_2)_2$-N^+-$(\underline{CH_3})_2$), 3,5 (m, 4H, CH_3-$(CH_2)_n$-CH_2-$\underline{CH_2}$-N^+-), 4,7 (s, 4H, $(CH_3)_2$-N^+-$(\underline{CH_2})_2$-N^+-$(CH_3)_2$).

- **Famille des gemini à contre-ions carboxylates aromatiques**

Le solvant utilisé pour les gemini de cette famille a été préférentiellement le méthanol deutéré, car le déplacement chimique du pic du chloroforme est voisin de celui des protons du cycle aromatique. Le petit pic du méthanol est fixé à 3,3 ppm, le grand pic est à 4,9 ppm.

Exemple type de 22BENZ, RMN ^{1}H (400 MHz, MeOD, 25°C, δ en ppm).

δ = 0,9 (t, 6H, $\underline{CH_3}$-$(CH_2)_n$-N^+-), 1,2-1,5 (m, 76H, CH_3-$(\underline{CH_2})_n$-CH_2-CH_2-N^+-), 1,8 (m, 4H, CH_3-$(CH_2)_n$-$\underline{CH_2}$-CH_2-N^+-), 3,2 (s, 12H, $(\underline{CH_3})_2$-N^+-$(CH_2)_2$-N^+-$(\underline{CH_3})_2$), 3,4 (m, 4H, CH_3-$(CH_2)_n$-CH_2-$\underline{CH_2}$-N^+-), 4 (s, 4H, $(CH_3)_2$-N^+-$(\underline{CH_2})_2$-N^+-$(CH_3)_2$), **7,3-7,5 (m, 6H, m-$C_6H_5COO^-$ et p-$C_6H_5COO^-$)**, **8,0 (d, 4H, o-$C_6H_5COO^-$).**

Exemple type de 14SAL, RMN ^{1}H (400 MHz, MeOD, 25°C, δ en ppm).

δ = 0,9 (t, 6H, $\underline{CH_3}$-$(CH_2)_n$-N^+-), 1,2-1,5 (m, 76H, CH_3-$(\underline{CH_2})_n$-CH_2-CH_2-N^+-), 1,8 (m, 4H, CH_3-$(CH_2)_n$-$\underline{CH_2}$-CH_2-N^+-), 3,2 (s, 12H, $(\underline{CH_3})_2$-N^+-$(CH_2)_2$-N^+-$(\underline{CH_3})_2$), 3,4 (m, 4H, CH_3-$(CH_2)_n$-CH_2-$\underline{CH_2}$-N^+-), 4 (s, 4H, $(CH_3)_2$-N^+-$(\underline{CH_2})_2$-N^+-$(CH_3)_2$), **6,8 (m, 4H, m-$C_6H_5COO^-$ et p-$C_6H_5COO^-$)**, **7,3 (t, 2H, m-$C_6H_5COO^-$ et p-$C_6H_5COO^-$), 8,0 (d, 2H, o-$C_6H_5COO^-$).**

Exemple type de 14MHB, RMN ^{1}H (400 MHz, MeOD, 25°C, δ en ppm).

δ = 0,9 (t, 6H, $\underline{CH_3}$-$(CH_2)_n$-N^+-), 1,2-1,5 (m, 76H, CH_3-$(\underline{CH_2})_n$-CH_2-CH_2-N^+-), 1,8 (m, 4H, CH_3-$(CH_2)_n$-$\underline{CH_2}$-CH_2-N^+-), 3,2 (s, 12H, $(\underline{CH_3})_2$-N^+-$(CH_2)_2$-N^+-$(\underline{CH_3})_2$), 3,4 (m, 4H, CH_3-$(CH_2)_n$-CH_2-$\underline{CH_2}$-N^+-), 4 (s, 4H, $(CH_3)_2$-N^+-$(\underline{CH_2})_2$-N^+-$(CH_3)_2$), **6,85 (d, 2H, m-$C_6H_5COO^-$)**, **7,18 (t, 2H, p-$C_6H_5COO^-$), 7,39 (s, 2H, o-$C_6H_5COO^-$), 7,42 (d, 2H, o-$C_6H_5COO^-$).**

Exemple type de 18PHB, RMN ^{1}H (400 MHz, MeOD, 25°C, δ en ppm).

δ = 0,9 (t, 6H, $\underline{CH_3}$-$(CH_2)_n$-N^+-), 1,2-1,5 (m, 76H, CH_3-$(\underline{CH_2})_n$-CH_2-CH_2-N^+-), 1,8 (m, 4H, CH_3-$(CH_2)_n$-$\underline{CH_2}$-CH_2-N^+-), 3,2 (s, 12H, $(\underline{CH_3})_2$-N^+-$(CH_2)_2$-N^+-$(\underline{CH_3})_2$), 3,4 (m, 4H, CH_3-$(CH_2)_n$-CH_2-$\underline{CH_2}$-N^+-), 4,0 (s, 4H, $(CH_3)_2$-N^+-$(\underline{CH_2})_2$-N^+-$(CH_3)_2$), **6,70 (d, 4H, m-$C_6H_5COO^-$)**, **7,80 (d, 4H, o-$C_6H_5COO^-$).**

Exemple type de 14DHB, RMN ^{1}H (400 MHz, MeOD, 25°C, δ en ppm).

δ = 0,9 (t, 6H, $\underline{CH_3}$-$(CH_2)_n$-N^+-), 1,2-1,5 (m, 76H, CH_3-$(\underline{CH_2})_n$-CH_2-CH_2-N^+-), 1,8 (m, 4H, CH_3-$(CH_2)_n$-$\underline{CH_2}$-CH_2-N^+-), 3,2 (s, 12H, $(\underline{CH_3})_2$-N^+-$(CH_2)_2$-N^+-$(\underline{CH_3})_2$), 3,4 (m, 4H, CH_3-$(CH_2)_n$-CH_2-$\underline{CH_2}$-N^+-), 4,0 (s, 4H, $(CH_3)_2$-N^+-$(\underline{CH_2})_2$-N^+-$(CH_3)_2$), **6,35 (t, 2H, p-$C_6H_5COO^-$), 6,90 (d, 4H, o-$C_6H_5COO^-$).**

Exemple type de 14PA, RMN ^{1}H (400 MHz, MeOD, 25°C, δ en ppm).

δ = 0,85 (t, 6H, $\underline{CH_3}$-$(CH_2)_n$-N^+-), 1,2-1,5 (m, 76H, CH_3-$(\underline{CH_2})_n$-CH_2-CH_2-N^+-), 1,75 (m, 4H, CH_3-$(CH_2)_n$-$\underline{CH_2}$-CH_2-N^+-), 3,15 (s, 12H, $(\underline{CH_3})_2$-N^+-$(CH_2)_2$-N^+-$(\underline{CH_3})_2$), 3,35 (m, 4H, CH_3-$(CH_2)_n$-CH_2-$\underline{CH_2}$-N^+-), **3,45, s, 4H, C_6H_5-$\underline{CH_2}$-COO^-)**, 3,95 (s, 4H, $(CH_3)_2$-N^+-$(\underline{CH_2})_2$-N^+-$(CH_3)_2$), **7,15 (t, 2H, p-C_6H_5-CH_2-COO^-), 7,25 (t, 2H, m-C_6H_5-CH_2-COO^-), 7,3 (d, 4H, o-C_6H_5-CH_2-COO^-).**

Exemple type de 14MAND, RMN ^{1}H (400 MHz, MeOD, 25°C, δ en ppm).

δ = 0,85 (t, 6H, $\underline{CH_3}$-$(CH_2)_n$-N^+-), 1,2-1,5 (m, 76H, CH_3-$(\underline{CH_2})_n$-CH_2-CH_2-N^+-), 1,75 (m, 4H, CH_3-$(CH_2)_n$-$\underline{CH_2}$-CH_2-N^+-), 3,15 (s, 12H, $(\underline{CH_3})_2$-N^+-$(CH_2)_2$-N^+-$(\underline{CH_3})_2$), 3,35 (m, 4H, CH_3-$(CH_2)_n$-CH_2-$\underline{CH_2}$-N^+-), 3,95 (s, 4H, $(CH_3)_2$-N^+-$(\underline{CH_2})_2$-N^+-$(CH_3)_2$), **4,85, s, 2H, C_6H_5-$\underline{CH}$(OH_1-COO^-), 7,25 (t, 2H, p-C_6H_5-CH(OH)-COO^-), 7,3 (t, 2H, m-C_6H_5-CH(OH)-COO^-), 7,45 (d, 4H, o-C_6H_5-CH(OH)-COO^-).**

- **Famille des gemini à contre-ions orphelins**

De même que les gemini à petits contre-ions, les gemini SO4 et TFA ne présentent que les pics du gemini en RMN ^{1}H. Les spectres de ces deux produits sont réalisés dans le mélange $CDCl_3$/MeOD, et sont semblables à celui de 18BR présenté ci-dessus.

Exemple type de 16DIPHI, RMN ^{1}H (400 MHz, MeOD, 25°C, δ en ppm). Le petit pic du méthanol est à fixé 3,3 ppm, le grand pic est à 4,9 ppm.

δ = 0,85 (t, 6H, $\underline{CH_3}$-$(CH_2)_n$-N^+-), 1,2-1,5 (m, 76H, CH_3-$(\underline{CH_2})_n$-CH_2-CH_2-N^+-), 1,75 (m, 4H, CH_3-$(CH_2)_n$-$\underline{CH_2}$-CH_2-N^+-), 3,15 (s, 12H, $(\underline{CH_3})_2$-N^+-$(CH_2)_2$-N^+-$(\underline{CH_3})_2$), 3,35 (m, 4H, CH_3-$(CH_2)_n$-CH_2-$\underline{CH_2}$-N^+-), 3,95 (s, 4H, $(CH_3)_2$-N^+-$(\underline{CH_2})_2$-N^+-$(CH_3)_2$), **7,25 (m, 4H, (p-C_6H_5-COO^-)$_2$ et (m-C_6H_5-COO^-)$_2$), 7,45 (m, 2H, (m-C_6H_5-COO^-)$_2$), 7,5 (d, 2H, (o-C_6H_5-COO^-)$_2$).**

Exemple type de 14MeOAc, RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$, 25°C, δ en ppm). Le pic du chloroforme est à 7,26 ppm.

δ = 0,8 (t, 6H, $\underline{CH_3}$-$(CH_2)_n$-N^+-), 1,2-1,4 (m, 44H, CH_3-$(\underline{CH_2})_n$-CH_2-CH_2-N^+-), 1,7 (m, 4H, CH_3-$(CH_2)_n$-$\underline{CH_2}$-CH_2-N^+-), **3,4** (m, 18H, $(\underline{CH_3})_2$-N^+-$(CH_2)_2$-N^+-$(\underline{CH_3})_2$ et **$\underline{CH_3}$-O-CH_2-COO^-)**, 3,6 (m, 4H, CH_3-$(CH_2)_n$-CH_2-$\underline{CH_2}$-N^+-), **3,8 (s, 4H, CH_3-O-$\underline{CH_2}$-COO^-)**, 4,8 (s, 4H, $(CH_3)_2$-N^+-$(\underline{CH_2})_2$-N^+-$(CH_3)_2$).

Exemple type de 14LACT, RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$/MeOD (9:1), 25°C, δ en ppm). Le pic du chloroforme est à 7,26 ppm, le petit pic du methanol est à 3,3 ppm environ, le grand pic est mobile en fonction de la proportion de méthanol dans le chloroforme.

δ = 0,8 (t, 6H, $\underline{CH_3}$-$(CH_2)_n$-N^+-), **1,1-1,4** (m, 50H, CH_3-$(\underline{CH_2})_n$-CH_2-CH_2-N^+- et **$\underline{CH_3}$-CH(-OH)-COO^-)**, 1,65 (m, 4H, CH_3-$(CH_2)_n$-$\underline{CH_2}$-CH_2-N^+-), 3,1 (s, 12H, $(\underline{CH_3})_2$-N^+-$(CH_2)_2$-N^+-$(\underline{CH_3})_2$), 3,3 (m, 4H, CH_3-$(CH_2)_n$-CH_2-$\underline{CH_2}$-N^+-), 3,9 (q, 2H, **CH_3-$\underline{CH}$(-OH)-COO^-)**, , 4,1 (s, 4H, $(CH_3)_2$-N^+-$(\underline{CH_2})_2$-N^+-$(CH_3)_2$).

Exemple type de 14TART, RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$/MeOD (9:1), 25°C, δ en ppm). Le pic du chloroforme est à 7,26 ppm, le petit pic du methanol est à 3,3 ppm environ, le grand pic est mobile en fonction de la proportion de méthanol dans le chloroforme.

δ = 0,8 (t, 6H, $\underline{CH_3}$-$(CH_2)_n$-N^+-), 1,1-1,4 (m, 44H, CH_3-$(\underline{CH_2})_{\underline{n}}$-$CH_2$-$CH_2$-$N^+$-), 1,65 (m, 4H, CH_3-$(CH_2)_n$-$\underline{CH_2}$-CH_2-N^+-), 3,1 (s, 12H, $(\underline{CH_3})_{\underline{2}}$-$N^+$-$(CH_2)_2$-$N^+$-$(\underline{CH_3})_{\underline{2}}$), 3,3 (m, 4H, CH_3-$(CH_2)_n$-CH_2-$\underline{CH_2}$-N^+-), 3,9 (s, 4H, $(CH_3)_2$-N^+-$(\underline{CH_2})_{\underline{2}}$-$N^+$-$(CH_3)_2$), **4,2 (s, 2H, $(\underline{CH}$(-OH)-$COO^-)_2$).**

Bibliographie

(1) Berthier Damien (**2002**) *Chiralité, amphiphiles et polymères,* Université Bordeaux I.

(2) Brizard Aurélie (**2005**) *Confinement de contre-ions tartrates et oligo-peptidiques sur des membranes cationiques,* Université Bordeaux I.

(3) Rived, F., Roses, M. & Bosch, E. (**1998**) *Anal. Chim. Acta*, *374*, p. 309.

CHAPITRE III. ÉTUDE DE L'EFFET DE CONTRE-ION SUR LA MICELLISATION DE TENSIOACTIFS DIMÉRIQUES CATIONIQUES

INTRODUCTION

Nous avons vu au Chapitre I que la littérature présente quelques exemples de systèmes pour lesquels la nature du contre-ion de lipides ioniques a été variée pour étudier les effets sur les propriétés d'agrégation. C'est également cette approche systématique qui a été choisie dans ce travail, la nature du lipide restant constante tout au long de l'étude afin d'étudier l'effet spécifique de chaque contre-ion en fonction de sa structure. Dans ce but, les quatre familles de classement des ions que nous avons distinguées au chapitre précédent forment un cadre fonctionnel qui nous servira de base pour l'étude de la micellisation en fonction de la nature du contre-ion, qui est au centre de ce chapitre.

La conductimétrie est la principale technique utilisée au cours de ce travail pour estimer la CMC, le degré d'ionisation et l'énergie libre de micellisation. Les méthodes d'analyse des données conductimétriques utilisées seront présentées très brièvement dans une première partie, avec quelques rappels. Nous présenterons ensuite les résultats obtenus au sein de chaque famille de gemini, en essayant de relier les propriétés physiques des contre-ions X disponibles à l'Annexe II avec les tendances observées pour la micellisation des gemini 14-2-14 X. Dans la dernière partie, nous présenterons une étude de la micellisation de quelques gemini avec l'Orange de Méthyle, un colorant couramment employé pour la détection de micelles. Cette molécule est une véritable sonde de la polarité de son micro-environnement, comme le montrera la courte revue bibliographique qui lui sera consacrée. Nous verrons comment l'Orange de Méthyle peut devenir un véritable indicateur de l'hydratation des micelles à travers les études de son absorbance UV en présence de micelles à différents contre-ions.

1 MÉTHODES D'ANALYSE DES DONNÉES CONDUCTIMÉTRIQUES ET RÉSULTATS BRUTS

Au Chapitre I, nous avons présenté la conductivité comme une technique de détection de l'apparition de micelle basée sur la différence de conductivité molaire des espèces présentes avant et après la micellisation. La CMC d'un tensioactif est couramment déterminée de cette façon. Le degré d'ionisation peut également être déterminé à partir des mesures conductimétriques. La méthode la plus simple et la plus utilisée est sans conteste celle de Raoul Zana[29], qui a proposé de calculer le degré d'ionisation α en faisant simplement le rapport des pentes conductimétriques avant et après la CMC (voir les équations I-37 et I-38). Il semble cependant que cette méthode conduise à des estimations surévaluées des degrés d'ionisation[22], car l'approximation introduite par Zana sous-estime la conductivité des micelles (voir le paragraphe 2.3.2.1 du Chapitre I). La méthode d'Evans en revanche conduit à des valeurs plus réalistes, mais elle nécessite de réaliser deux expériences séparément, la détermination de N tout d'abord, puis la mesure conductimétrique permettant d'obtenir les pentes S_1 et S_2 afin de calculer α en utilisant l'équation I-41. Dans ce travail, nous avons cherché à comparer les CMC, les degrés d'ionisation et les énergies libres de micellisation des gemini 14-2-14 à partir des seules données conductimétriques. Nous détaillerons tout d'abord les méthodes de détermination que nous avons utilisées, en discutant leur validité. Nous présenterons ensuite une autre méthode d'analyse des données conductimétriques, proposée par Jalsenjak et Tezak[11] pour des tensioactifs ioniques monomériques, que nous avons adaptée à l'étude de tensioactifs ioniques comprenant un nombre quelconque de chaînes, de têtes polaires et de contre-ions.

1.1 Les méthodes d'analyse des données conductimétriques

1.1.1 Détermination de la CMC

La CMC est souvent obtenue en calculant la concentration qui correspond à l'intersection des deux droites extrapolées à partir des valeurs expérimentales de $\kappa_{C<CMC}$ et $\kappa_{C>CMC}$. Cependant, la rupture de pente n'est pas toujours très nette, aussi la dérivée première[23][2][20] (ou seconde) de la conductivité en fonction de la concentration est parfois tracée car elle subit un saut plus

facilement exploitable (voir la Figure III-1).

Dans ce travail, nous avons déterminé la CMC en traçant la dérivée première $\frac{d\kappa}{dC}$ à partir des valeurs expérimentales de κ=f(C), et en appliquant une régression de type logistique (voir la Figure III-2) à l'aide du logiciel OriginPro 7.5.

La CMC correspond au point d'inflexion de la fonction logistique, et les paramètres A_1 et A_2 correspondent aux pentes S_1 et S_2 qui sont utilisées pour les calculs des degrés d'ionisation. Le paramètre p caractérise la largeur de la gamme de concentration sur laquelle la transition a lieu : plus sa valeur est élevée, plus la transition se produit dans une gamme de concentration étroite.

1.1.2 Détermination du degré d'ionisation

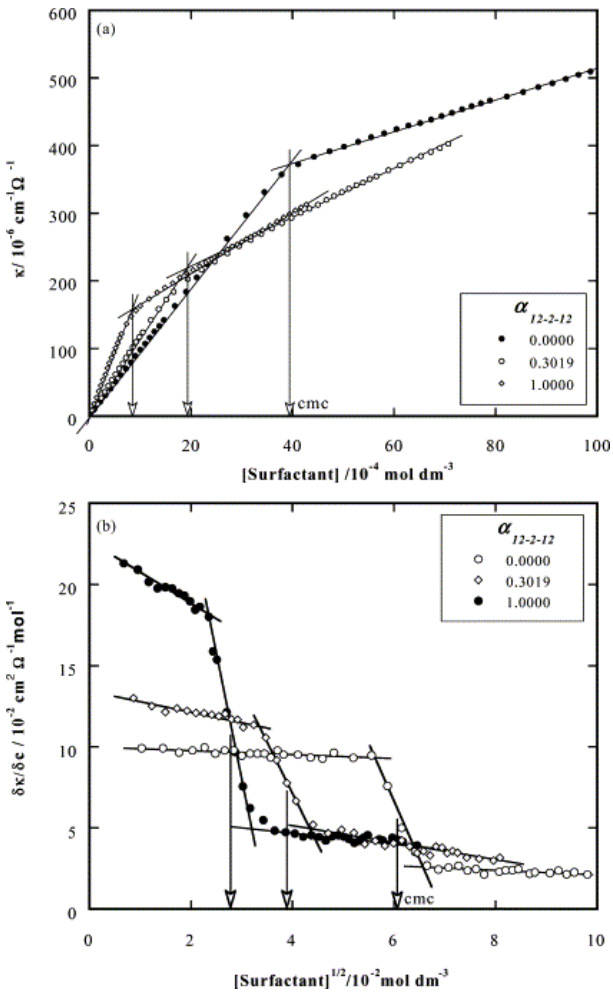


Figure III-1: Exemples de détermination de la CMC à partir des valeurs expérimentales de κ=f(C): en haut par l'extrapolation linéaire avant et après CMC de κ=f(C), en bas par le tracé de la dérivée dκ/dC. Illustration issue de la référence [2].

Le degré d'ionisation selon la méthode de Zana, α_{Zana}, a été calculé en faisant simplement le rapport des paramètres de la fonction logistique A_2/A_1.

- **Relation entre N et α**

Il y a plusieurs décennies, Evans a relié α au nombre d'agrégation N par l'équation I-41 qui implique les mesures conductimétriques. L'équation I-41 d'Evans ne peut être utilisée sans détermination préalable de N car elle contient deux inconnues. Les degrés d'ionisation α_{Evans} obtenus ainsi par le calcul à partir de mesures directes de N, conduisent à des valeurs sensiblement plus faibles que celles déterminées par la méthode de Zana mais les tendances observées restent les mêmes[28]. Lorsque les paramètres conductimétriques sont connus, il est possible de tracer l'évolution du nombre d'agrégation N en fonction du degré d'ionisation

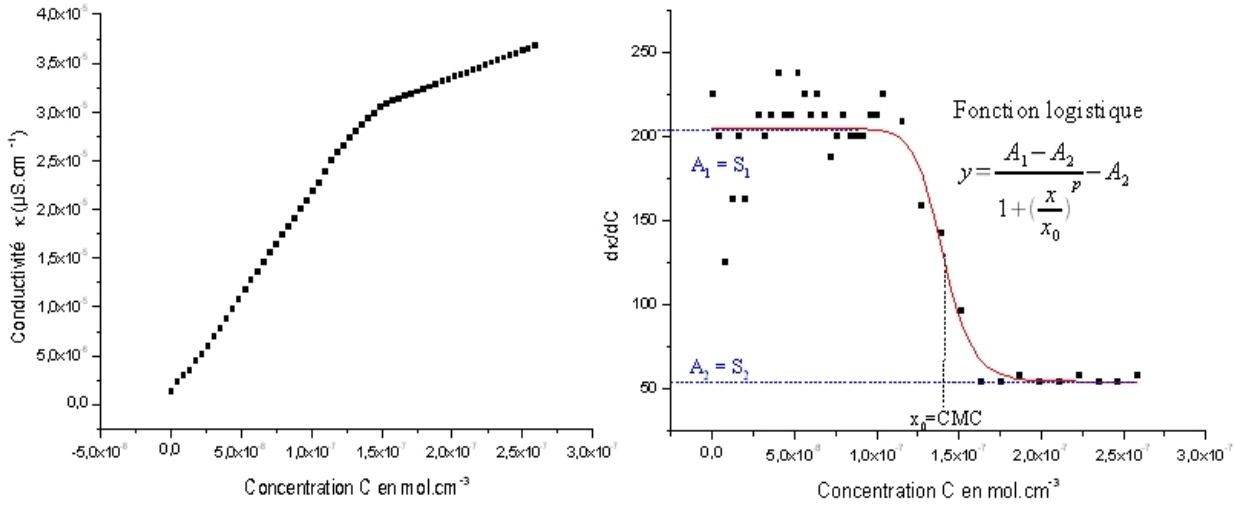


Figure III-2: Exemple de régression logistique appliquée à la dérivée dκ/dC des données conductimétriques expérimentales (ici 14BR) avec le logiciel OriginPro 7.5.

α_{Evans} des micelles d'un tensioactif donné en remaniant l'équation I-41:

$$N = \left(\frac{S_2 - \alpha_{Evans}\,\Omega\,\lambda_X}{\alpha_{Evans}^2 (S_1 - \Omega\,\lambda_X)} \right)^{3/2} \qquad \text{(III-1)}$$

La Figure III-3 présente quelques exemples de courbes obtenues pour N=f(α_{Evans}) à partir de résultats expérimentaux, pour N variant de 0 à 100. On observe tout d'abord que N dépend fortement de α_{Evans} , de sorte qu'une faible variation du degré d'ionisation se traduit par un nombre d'agrégation qui s'écarte très largement de sa valeur initiale. **Ceci montre qu'il est nécessaire de déterminer d'abord le nombre d'agrégation et d'en déduire ensuite le degré d'ionisation plutôt que l'inverse.** De plus, on observe que si le nombre d'agrégation peut varier théoriquement à l'infini quel que soit le tensioactif, ce n'est pas le cas du degré d'ionisation qui ne peut varier que dans une gamme relativement restreinte pour un amphiphile donné. Ainsi, 14BR forme des micelles très peu ionisées avec 0,18<α<0,30 quelle que soit leur taille, tandis que celles de 14PH sont au contraire largement ionisées avec un degré d'ionisation variant de 0,25 à 0,6 pour la gamme de tailles considérées.

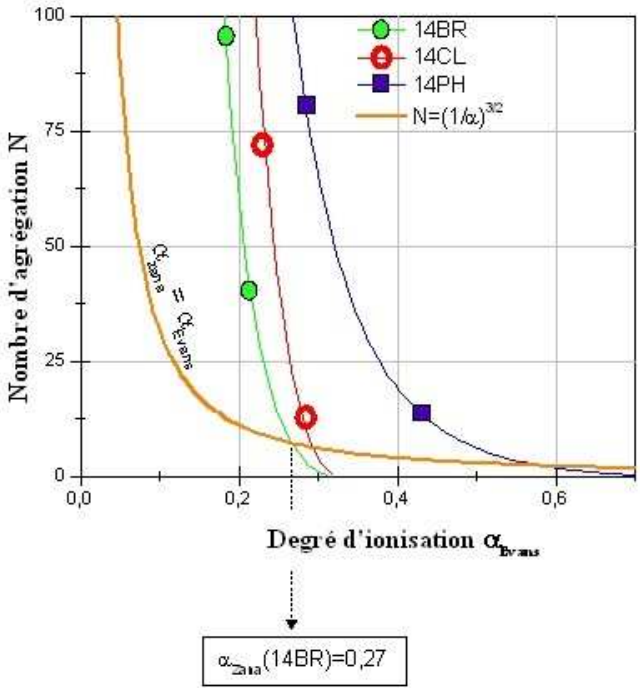


Figure III-3: Nombre d'agrégation N, à la CMC, en fonction du degré d'ionisation α_{Evans} pour quelques tensioactifs dimériques 14-n-14 à contre-ions différents.

- **Points de concordance entre les modèles de Zana et d'Evans**

La différence entre les modèles de Zana et d'Evans tient à l'approximation utilisée pour le calcul de la conductivité ionique molaire d'une micelle λ_M. Lorsque les deux expressions de λ_M conduisent à des valeurs égales, on a $N\,\alpha\lambda_A = N^{5/3}\alpha^2\lambda_A$, ce qui équivaut à :

$$N = \left(\frac{1}{\alpha}\right)^{3/2} \qquad \text{(III-2)}$$

La courbe décrite par l'équation (III-2) représente les points de concordance entre les deux modèles. Elle est représentée à la Figure III-3, et ses points d'intersection avec les courbes d'Evans ont ainsi pour abscisse les degrés d'ionisation α_{Zana} obtenus par la méthode de Zana pour les mêmes systèmes, comme le montre l'exemple de 14BR représenté sur la figure. Cette courbe tend rapidement vers 0 : au-delà de α_{Evans} =0,2, les nombres d'agrégation correspondant sont inférieurs à 12, ce qui n'est plus une valeur réaliste pour décrire une micelle. Ainsi, le calcul des nombres d'agrégation N à partir de l'équation I-41 avec $\alpha=\alpha_{Zana}$ renvoie des valeurs largement sous-évaluées, tandis que **les degrés d'ionisation α_{Evans} calculés à partir des valeurs expérimentales de**

N sont toujours inférieurs à ceux obtenus par la méthode de Zana. Cependant, même si elles sont erronées, les valeurs de α_{Zana} suivent globalement le même ordre que les courbes d'Evans et reflètent ainsi les différences d'ionisation entre les systèmes. Les courbes se croisent rarement entre elles, et c'est généralement à des valeurs de N très faibles, ou au contraire extrêmement élevées.

On a vu au Chapitre I que les micelles faiblement ionisées sont généralement plus grandes, car la répulsion entre les têtes polaires est davantage réduite par le confinement de contre-ions plus nombreux (voir le paragraphe 3.2 du Chapitre I). Ainsi, les molécules tensioactives peuvent former un empilement plus serré dans l'agrégat. Nos systèmes sont tous constitués de la même tête polaire cationique, de sorte que les différences entre leur empilement dépend uniquement du contre-ion et notamment de son confinement. Ainsi, il est probable que le nombre d'agrégation des micelles formées par les gemini étudiés dans ce travail suivent globalement l'ordre inverse des degrés d'ionisation, bien que ceci doive être confirmé par des mesures directes de N. L'effet de la taille et de la nature du contre-ion peut notamment jouer un rôle, car si le confinement des contre-ions permet un rapprochement des têtes polaires, un contre-ion de grande taille dissous dans la palissade micellaire introduit une gêne stérique qui n'est pas prise en compte dans ce raisonnement.

Dans cette étude, nous avons pris le parti de présenter deux valeurs pour le degré d'ionisation : α_{Zana}, calculé par le rapport A_2/A_1, et α_{Evans} pour N=40 en utilisant l'équation I-41, noté $\alpha_{Evans,40}$. En effet, le calcul est fait pour des micelles de tailles réalistes, et l'orientation quasiment verticale des courbes d'Evans pour ce nombre d'agrégation indique que le degré d'ionisation varie peu autour de cette valeur de N. Le nombre de 40 molécules a été choisi arbitrairement après étude des nombres d'agrégation reportés par Zana[27] pour les gemini 12-n-12, qui varient de 25 à 45[1].

1.1.3 Energie libre de micellisation ΔG_M

L'énergie libre de micellisation ΔG_M peut être calculée pour chaque tensioactif à partir de la CMC et du degré d'ionisation des micelles (voir l'équation I-20). Dans la littérature, il est fréquent de rencontrer des valeurs d'énergies libres de micellisation calculées à partir des degrés d'ionisation α_{Zana}. On a vu cependant que les valeurs de α_{Zana} peuvent être largement erronées,

1 *Gamboa et al[10]. ont déjà utilisé la même astuce pour estimer les degrés d'ionisation de micelles de CTA à différents contre-ions. Le nombre d'agrégation qu'ils avaient retenu était 70, et les degrés d'ionisation obtenus étaient ainsi remarquablement proches des résultats obtenus par électrophorèse.*

notamment lorsqu'elles sont grandes. En outre, la Figure III-3 montre que les degrés d'ionisation α_{Zana} correspondent en réalité à la formation de micelles de taille irréalistes pour la plupart. **Dans le cadre de ce projet, nous avons donc calculé toutes les énergies libres de micellisation en prenant pour valeur de α celle obtenue par le calcul à partir de la formule d'Evans I-41 pour des micelles de 40 molécules tensioactives, notée $\alpha_{Evans,40}$.** En d'autres termes, nous avons déterminé l'énergie libre de formation de micelles de même taille[2] quel que soit le contre-ion, bien que les nombres d'agrégation réels à la micellisation soient différents. Ainsi, en l'absence de données expérimentales pour les nombres d'agrégation, cette manipulation permet d'obtenir une approximation sans aucun doute plus proche de la réalité que si nous utilisions les degrés d'ionisation α_{Zana}.

Pour chaque famille de systèmes nous présenterons les CMC, les courbes N=f(α) obtenues à partir de l'équation (III-1), les degrés d'ionisation α_{Zana} et $\alpha_{Evans,40}$, et les énergies libres de formation de micelles de 40 molécules amphiphiles $\Delta G_{M,40}$. Les détails des procédures expérimentales sont rassemblés dans la dernière partie de ce chapitre.

1.2 Généralisation de la méthode de Jalsenjak et Tezak aux tensioactifs AX_{Ω}

Parmi les méthodes permettant de calculer N et α à partir d'une seule mesure de conductivité en fonction de la concentration, nous nous sommes attardés sur la présentation de celle de Jalsenjak et Tezak pour les tensioactifs monomériques[11]. Basée sur le modèle de la loi d'action de masse, cette méthode est assez simple à appliquer parce-qu'elle ne nécessite pas de logiciel complexe pour mener les régressions non-linéaires et qu'elle implique peu de paramètres.

Le traitement de Jalsenjak et Tezak ne vaut que pour des molécules amphiphiles pour lesquelles Ω=1, or les tensioactifs à plusieurs têtes polaires ou à contre-ions multivalents ont des rapports de charges différents qui influencent nécessairement les calculs. Nous avons donc généralisé cette méthode, en gardant la même démarche, mais en introduisant dans les calculs le paramètre Ω. Pour plus de simplicité, nous présenterons directement cette méthode généralisée, en suivant pas à pas la démarche de Jalsenjak et Tezak et en gardant les notations utilisées dans

2 *Dans un souci de précision, nous noterons ces énergies libres de formation de micelles $\Delta G_{M,50}$ afin de les distinguer des énergies de micellisation réelles ΔG_M.*

leur article. Lorsque cela a été nécessaire, nous avons simplement introduit dans le calcul le paramètre Ω.

Les équations I-13, I-14 et I-15 de la loi d'action de masse sont combinées à l'expression de la conductivité totale d'une solution micellaire (équation I-34), en utilisant le degré de liaison β plutôt que le degré d'ionisation α pour plus de commodité dans la suite du calcul:

$$\kappa=\lambda_S C-\zeta_c(\lambda_S-\Omega\lambda_X(1-\beta)-\frac{\lambda_M}{N}) \qquad \text{(III-3)}$$

où λ_S est la conductivité ionique molaire de la molécule amphiphile complète :

$$\lambda_S=\lambda_A+\Omega\lambda_X \qquad \text{(III-4)}$$

L'équation (III-3) combinée à l'équation d'Evans sur la conductivité d'une micelle (I-39) conduit à l'expression suivante:

$$\kappa=\lambda_S C-\zeta_c[\lambda_S(1-N^{2/3}(1-\beta)^2)-\Omega\lambda_X((1-\beta)-N^{2/3}(1-\beta)^2)] \qquad \text{(III-5)}$$

Le terme Q est introduit pour simplifier l'écriture:

$$Q=\lambda_S(1-N^{2/3}(1-\beta)^2)-\Omega\lambda_X((1-\beta)-N^{2/3}(1-\beta)^2) \qquad \text{(III-6)}$$

L'équation (III-5) devient:

$$\kappa=\lambda_S C-\zeta_c Q \qquad \text{(III-7)}$$

Bien que λ_S et Q soient fonction de C, Jalsenjak et Tezak font l'approximation que ces paramètres sont constants[3]. Ainsi, la dérivée de l'équation (III-7) s'écrit :

$$(\frac{d\kappa}{dC})=\lambda_S-Q(\frac{d\zeta_c}{dC}) \qquad \text{(III-8)}$$

Le modèle de la loi d'action de masse introduit la constante d'équilibre K (équation I-12) liée à la réaction de micellisation, dont la dérivée par rapport à la concentration est nulle par définition autour de la CMC. La dérivée de l'équation I-12 par rapport à C peut s'écrire en

3 *Cette approximation implique que les conductivités ioniques molaires partielles λ_s et λ_x, le degré de liaison β et le nombre d'agrégation N sont invariants sur la gamme de concentration considérée. Ainsi, on néglige les éventuels phénomènes prémicellaires tels que la formation de paires d'ions ou d'agrégats évoqués au paragraphe 2.3.2.2 du Chapitre I, et on considère que la gamme de concentration utilisée pour mener la régression linéaire est suffisamment étroite pour considérer que β et N y sont constants.*

remplaçant les concentrations des espèces ioniques par les expressions I-13, I-14 et I-15 et p par βNΩ (équation I-4):

$$(\frac{dK}{dC})=\frac{d}{dC}(\frac{\zeta_c}{N(C-\zeta_c)^N\Omega^{\beta N\Omega}(C-\beta\zeta_c)^{\beta N\Omega}})=0 \qquad \text{(III-9)}$$

Le développement de l'équation (III-9) permet d'obtenir l'expression de $(\frac{d\zeta_c}{dC})$ [4]:

$$(\frac{d\zeta_c}{dC})=\frac{A\zeta_c C-B\zeta_c^2}{C^2-D\zeta_c^2+E\zeta_c C} \qquad \text{(III-10)}$$

où A, B, D et E sont des paramètres qui dépendent de β, N et Ω :

$$\begin{aligned} A&=N(1+\Omega\beta)\\ B&=N\beta(1+\Omega)\\ D&=N\beta(1+\Omega\beta-\frac{1}{N})\\ E&=N(1+\Omega\beta^2-\frac{(1+\beta)}{N}) \end{aligned} \qquad \text{(III-11)}$$

En introduisant l'équation (III-10) dans (III-8), on obtient:

$$(\frac{d\kappa}{dC})=\lambda_S-Q\frac{A\zeta_c C-B\zeta_c^2}{C^2-D\zeta_c^2+E\zeta_c C} \qquad \text{(III-12)}$$

De plus, l'équation (III-7) modifiée donne l'expression de ζ_c :

$$\zeta_c=\frac{\lambda_S C-\kappa}{Q} \qquad \text{(III-13)}$$

Ainsi, la combinaison des équations (III-12) et (III-13) conduit à l'équation générale qui sera utilisée pour la régression non-linéaire :

4 *Le développement de l'équation (III-9) est facilité si on utilise la formule suivante* $\left(\frac{f}{g}\right)'=\left(\frac{f'}{g}-\frac{fg'}{g^2}\right)$ *pour dériver la fraction.*

$$\left(\frac{d\kappa}{dC}\right)=\lambda_S-\frac{AC(\lambda_S C-\kappa)-B\frac{(\lambda_S C-\kappa)^2}{Q}}{C^2-D\left(\frac{\lambda_S C-\kappa}{Q}\right)^2+EC\left(\frac{\lambda_S C-\kappa}{Q}\right)} \qquad \text{(III-14)}$$

L'équation (III-14) est la même que celle obtenue par Jalsenjak et Tezak, ce sont les coefficients A, B, D, E et Q qui sont affectés par les stoechiométries différentes à travers la valeur de Ω. Pour Ω=1, on retrouve bien entendu les expressions des coefficients de Jalsenjak et Tezak pour les tensioactifs monomériques.

La régression non-linéaire impliquée dans la méthode de Jalsenjak-Tezak est faite avec le logiciel OriginPro 7.5. **Le degré de liaison β, le nombre d'agrégation N, la pente avant la CMC λ_S et la conductivité ionique molaire du contre-ion λ_X qui apparaissent dans les expressions des deux modèles sont des paramètres qui peuvent être définis comme fixes ou ajustables.** Les paramètres ajustables sont ceux pour lesquels on souhaite obtenir une estimation, ainsi α et N seront typiquement choisis comme paramètres ajustables.

Malheureusement, le modèle tel qu'il est décrit ci-dessus a été appliqué sans succès aux données conductimétriques obtenues au cours de ce travail, renvoyant des valeurs irréalistes pour N et α dans de nombreux cas. Par manque de temps nous n'avons pas poursuivi les investigations nécessaires à la validation de ce modèle. Il serait nécessaire de l'appliquer tout d'abord aux deux tensioactifs CTAB et SDS utilisés par Jalsenjak et Tezak afin de vérifier qu'on retrouve effectivement leurs résultats, avant de le tester sur des systèmes plus complexes.

Cependant, une piste peut être intéressante à suivre pour continuer l'étude de ce modèle. En effet, il semble que les valeurs renvoyées sont d'autant plus aberrantes que la rupture de pente observée à la micellisation est large. Lorsque la transition est nette et brutale, le modèle renvoie des valeurs de N réalistes, tandis que lorsqu'elle s'étend sur une gamme de concentrations plus large, le modèle renvoie des valeurs de N trop faibles, souvent inférieures à 5. Les deux exemples utilisés par Jalsenjak et Tezak pour valider leur modèle présentent des ruptures de pente bien marquées (voir la Figure III-4). Dans le cas de nos systèmes en revanche, certaines transitions sont caractérisées par des ruptures beaucoup moins nettes, et les courbes pour une concentration inférieure à la CMC ne sont pas toujours parfaitement linéaires, sans doute en raison de

phénomènes de formation de paires d'ions ou d'agrégats prémicellaires. Il est probable que ces écarts par rapport au comportement idéal soient responsables des mauvais résultats obtenus pour cette méthode sur les systèmes de gemini 14-2-14 X.

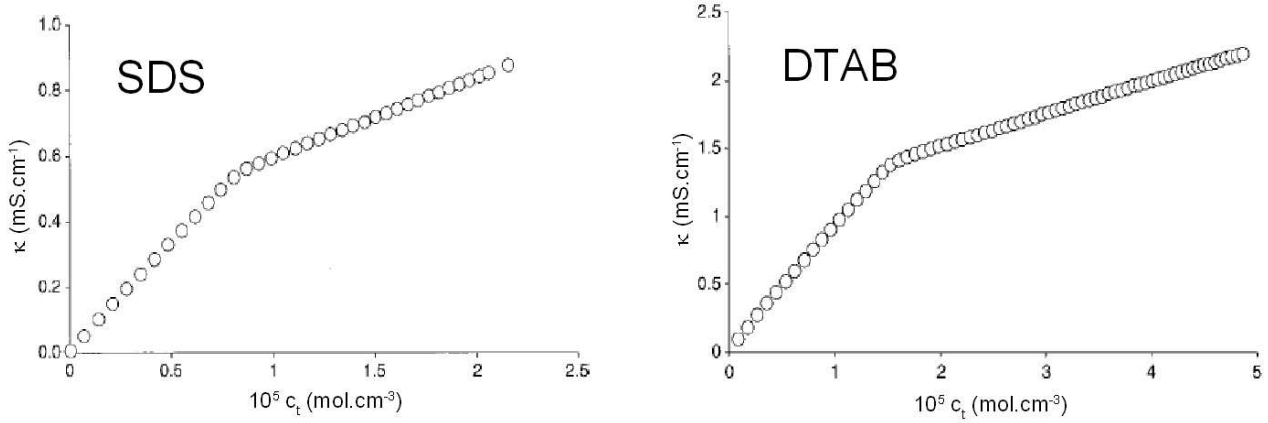


Figure III-4: Courbes conductimétriques utilisées par Jalsenjak et Tezak pour tester leur modèle d'analyse. Illustrations tirées de la référence [11]

2 MICELLISATION SUIVIE PAR CONDUCTIMETRIE

Nous avons étudié par conductimétrie la micellisation des gemini 14-2-14 pour un grand nombre de contre-ions que nous avons classés en quatre familles décrites précédemment. Les systèmes étudiés sont d'une grande diversité, ce qui conduit à des comportements extrêmement divers. La solubilité des gemini, ou leur température de Krafft est particulièrement affectée comme nous le verrons au chapitre suivant, ce qui impose une contrainte de température pour la détermination de la CMC. La température de l'expérience est choisie en fonction de la température de Krafft à 3 mM du gemini, qui a été déterminée au préalable, afin de s'assurer que le tensioactif est soluble. Deux groupes de gemini 14-2-14 X ont été distingués en fonction de leur T_K à 3 mM : si T_K<36°C, la détermination de la CMC est faite à 30°C, une température suffisamment élevée pour que le tensioactif reste soluble à la CMC, tandis que si T_K>36°C, la CMC est déterminée à 60°C.

Pour chaque famille, nous allons présenter les résultats obtenus par conductimétrie et une interprétation des effets observés selon la nature des anions. Les CMC, les degrés d'ionisation et les énergies libres de micellisation ont été déterminés selon les méthodes décrites plus haut. La partie expérimentale présente les détails des expériences et des traitements appliqués aux résultats.

2.1 Les gemini à petits contre-ions

Nous présenterons tout d'abord les résultats obtenus pour la CMC, les degrés d'ionisation et les énergies de micellisation de ces systèmes avant de les discuter avec l'appui des études bibliographiques évoquées plus haut et des propriétés physiques des petits ions présentées à l'Annexe II.

2.1.1 Résultats

La Figure III-5 présente les CMC des gemini 14-2-14 possédant les contre-ions décrits dans la famille des petits anions, classées par ordre croissant. La micellisation des gemini 14PF6 et 14CN n'a pu être étudiée car ces gemini sont insolubles dans l'eau portée à 100°C. De façon classique comme nous l'avons vu au Chapitre I, la CMC des gemini 14-2-14 X évolue selon la série de Hofmeister : **I<BR ≈ NO3<CL<C0<F<<PH**. La valeur de la CMC de 14F doit être prise avec prudence car ce produit est très instable et se dégrade vite après la synthèse (voir le paragraphe 4.5

du Chapitre II). Deux gemini à petits contre-ions manquent dans cette étude, le 14CN et le 14PF6, pour des raisons de solubilité. Ces deux gemini sont en effet complètement insolubles dans l'eau à 95°C, ce qui ne nous a pas permis d'étudier leur micellisation.

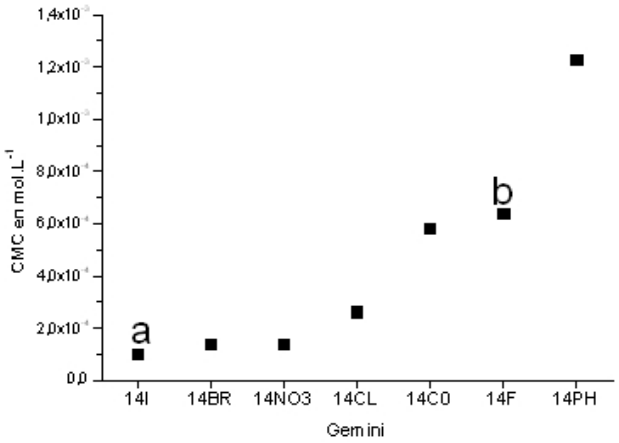


Figure III-5: CMC des gemini 14-2-14 à petits contre-ions à 30°C, sauf (a) 14I à 60°C. (b) 14F présente des problèmes de stabilité (voir le texte et la partie expérimentale).

La Figure III-6 présente les courbes d'Evans et les degrés d'ionisation α_{Zana} et $\alpha_{Evans,40}$ des gemini 14X en fonction de leur contre-ion à 30°C. Dans ce cas, nous avons écarté le degré d'ionisation de 14I car il a été déterminé à 60°C et de 14F en raison des problèmes de stabilité du produit. Les degrés d'ionisation des gemini 14X se classent aussi selon la série de Hofmeister, avec cependant une inversion entre BR et NO3 pour les valeurs calculées par la méthode de Zana. On a vu que les propriétés de BR et de NO3 sont très proches, aussi il n'est pas étonnant que les

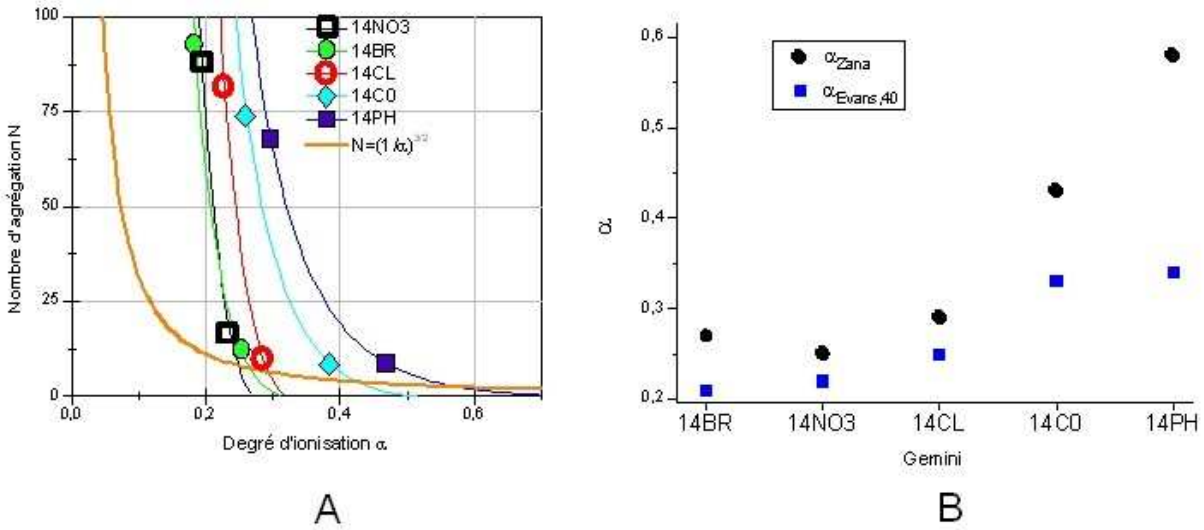


Figure III-6: (A) Nombre d'agrégation en fonction du degré d'ionisation α_{Evans} et (B) α_{Zana} et $\alpha_{Evans,40}$ pour les gemini 14-2-14 à petits contre-ions (mesures réalisées à 30°C).

propriétés des micelles de 14BR et 14NO3 soient très similaires. Lorsqu'on observe les courbes d'Evans de ces deux gemini, on constate qu'elles se croisent pour N=30, valeur au-delà de laquelle le degré d'ionisation de 14BR est plus faible que celui de 14NO3.

Les degrés d'ionisation calculés pour des micelles de 40 gemini sont plus faibles que ceux calculés par la méthode de Zana, et l'écart entre les deux valeurs dépend de l'allure des courbes d'Evans. Celles-ci sont plus ou moins incurvées selon le contre-ion, les courbes incurvées conduisant à des écarts plus importants entre les degrés d'ionisation α_{Zana} et $\alpha_{Evans,40}$.

Le Tableau III-1 rassemble les CMC, les degrés d'ionisation et les énergies libres de formation de micelles de 40 gemini $\Delta G_{M,40}$. Ces dernières s'échelonnent de -17,75 à -29,71 kJ.mol^{-1} de la micellisation la moins favorable (14PH) à la plus favorable (14BR). Une fois encore, les valeurs obtenues pour 14BR et 14NO3 sont très proches. On peut remarquer que $\alpha_{Evans,40}$(14PH) atteint 0,34, ce qui est une valeur très élevée, tandis que $\alpha_{Evans,40}$(14BR) de 0,21 correspond aux valeurs couramment reportées pour les bromures d'alkyltriméthylammonium (autour de 0,2[27]). L'énergie libre de micellisation $\Delta G_{M,40}$ de 14BR est également semblable à celles qui ont été précédemment reportées (voir par exemple la Figure I-27 dans laquelle les énergies libres de micellisation des gemini n-6-n sont tracées).

Gemini	*Température en °C*	*CMC 10^{-3} mol.L^{-1}*	α_{zana}	$\alpha_{evans,40}$	$\Delta G_{M,40}$*(kJ.mol^{-1})*
14BR	30	0,14	0,27	0,21	-27,46
14NO3	30	0,14	0,25	0,22	-27,25
14CL	30	0,26	0,29	0,25	-24,66
14C0	30	0,58	0,43	0,30	-20,52
14PH	30	1,23	0,58	0,34	-18,43
14I	60	0,10	0,49		
14F	30	0,64	0,55		

Tableau III-1: CMC, α_{Zana}, $\alpha_{Evans,40}$ et $\Delta_{GM,40}$ de gemini 14-2-14 à petits contre-ions.

2.1.2 Discussion

La Figure III-5 montre que la CMC de ces gemini évolue selon la position de leur contre-ion dans la série classique de Hofmeister. Les propriétés physiques des anions étudiés qui sont traditionnellement associées à l'effet de Hofmeister sont présentées à l'Annexe II. La Figure III-7 présente l'évolution de huit propriétés des petits contre-ions X avec la CMC des gemini 14-2-14 X.

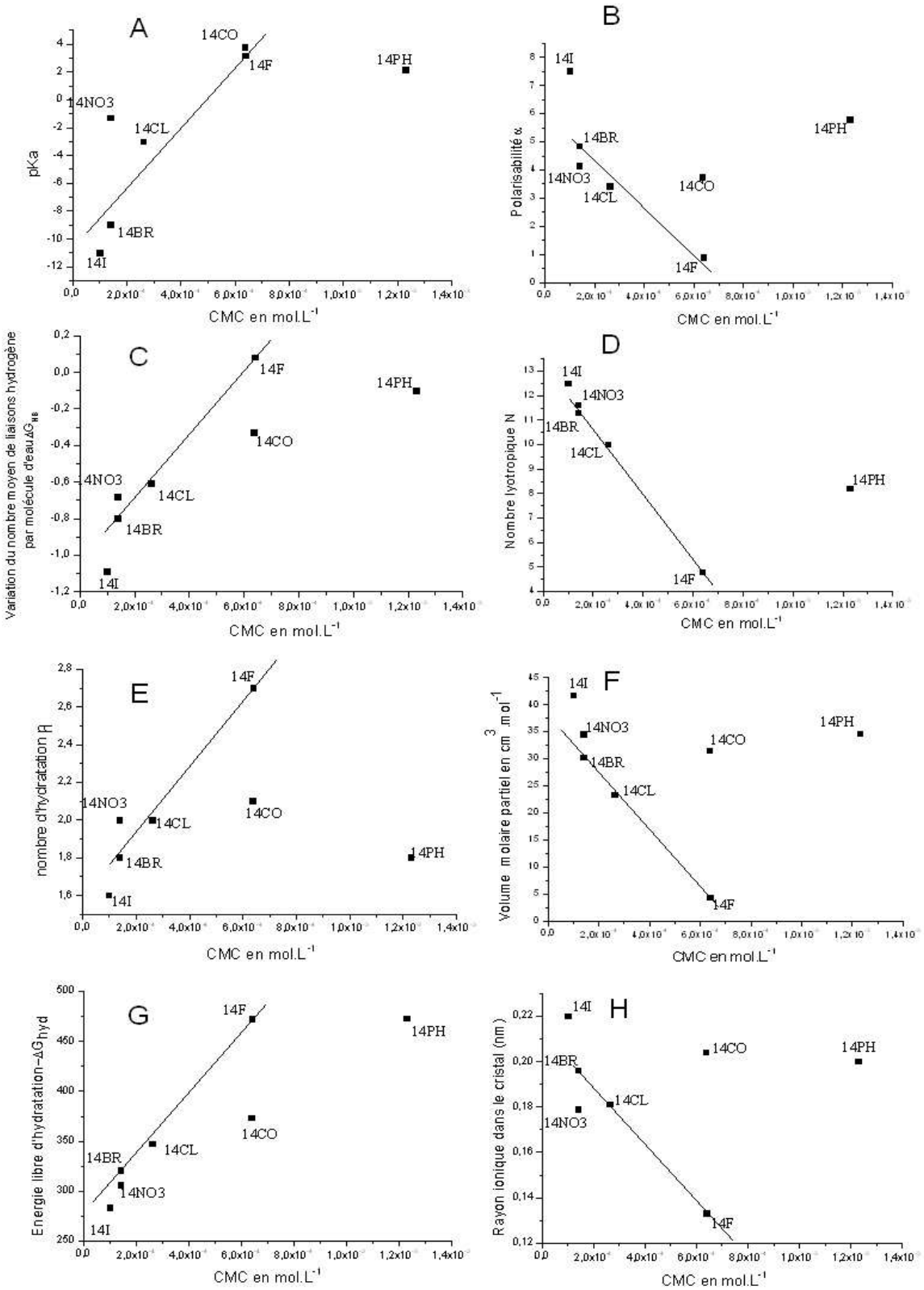


***Figure III-7:** A) pKa, B) Polarisabilité α, C) Energie libre de transfert de l'eau deutérée vers l'eau légère ΔG_{HB}, D) Nombre lyotropique N, E) Nombre d'hydratation n_H, F) Volume molaire partiel v_s, G) Energie libre d'hydratation ΔG_{hyd}, H) Rayon ionique dans le cristal, en fonction de la CMC des gemini 14-2-14 à petits contre-ions. Les lignes suivent l'évolution de chaque propriété physique des gemini halogénures à 30°C en fonction de la CMC.*

- **Evolution de la CMC des gemini 14-2-14 à contre-ions BR, CL et F**

On observe tout d'abord que **les CMC des gemini 14-2-14 à contre-ions halogénures BR, CL et F en fonction de chaque propriété décrivent une droite particulièrement bien définie** pour les propriétés C à H, mais moins convenable pour la polarisabilité et le pKa (respectivement cas B et A). Pour les gemini halogénures, la CMC augmente avec le pKa (cas A), l'énergie libre de transfert de l'eau deutérée vers l'eau ΔG_{HB} (cas C), le nombre d'hydratation n_H (cas E) et l'énergie libre d'hydratation ΔG_{hyd} (Figure III-8 colonne de gauche). La CMC augmente en revanche lorsque la polarisabilité α (cas B), le nombre lyotropique N (cas D), le volume molaire partiel v_s (cas F) et le rayon ionique dans le cristal (cas H) sont diminués (Figure III-8 colonne de droite).

Les bonnes corrélations obtenues entre les CMC des gemini halogénures BR, CL et F et les propriétés physiques de ces anions proviennent sans doute du fait que ces ions monoatomiques appartiennent à la même colonne de la classification périodique. Leurs propriétés physiques sont directement corrélées avec la taille de l'ion, qui conserve toujours la même configuration électronique et la même morphologie sphérique. Il n'est donc pas étonnant de constater que la CMC des gemini BR, CL et F évolue linéairement avec les propriétés physiques de ces anions puisque toutes ces grandeurs dépendent directement d'un seul paramètre. Les autres ions en revanche sont tous polynucléaires, certains d'entre eux peuvent former des liaisons hydrogène, et leur morphologie n'est pas sphérique. Dans ce cas, les propriétés physiques de ces anions évoluent selon plusieurs paramètres auxquels la CMC est également sensible. Le but de notre travail est de comprendre quelles sont les propriétés des contre-ions dont les variations sont corrélées à celles de la CMC. Pour cela, la droite obtenue en passant par les points correspondant aux gemini halogénures BR, CL et I servira de base pour l'étude des autres gemini. Chaque point correspondant à un gemini sera analysé en fonction de sa position horizontale par rapport à la droite des halogénures pour une propriété physique donnée. Lorsque le point est à sa droite, la CMC de ce gemini est plus élevée que celle qui aurait été obtenue pour un halogénure (fictif) possédant la même caractéristique étudiée. La cause de cet écart sera discutée en fonction des caractéristiques de l'anion considéré par rapport aux halogénures.

La CMC de 14I n'appartient pas toujours à cette droite, et se situe généralement un peu plus à droite. Dans le cas de la polarisabilité (cas B) et du volume molaire partiel (cas F), sa valeur est nettement plus élevée que celle prédite par le prolongement de la droite. Cependant, il faut

rappeler que cette CMC a été déterminée à 60°C ce qui a pour effet d'augmenter la valeur de la CMC d'un tensioactif (voir le paragraphe 2.2.4 du Chapitre I), ainsi le décalage vers le haut des points réprésentant 14I par rapport aux autre gemini halogénures trouve sans aucun doute sa source ici.

Les autres gemini se répartissent de part et d'autre des droites des gemini halogénures d'une façon assez semblable quelle que soit la propriété physique comparée. Les gemini **14C0 et 14 PH** sont systématiquement placés **à droite des gemini halogénures,** 14PH s'en écartant davantage

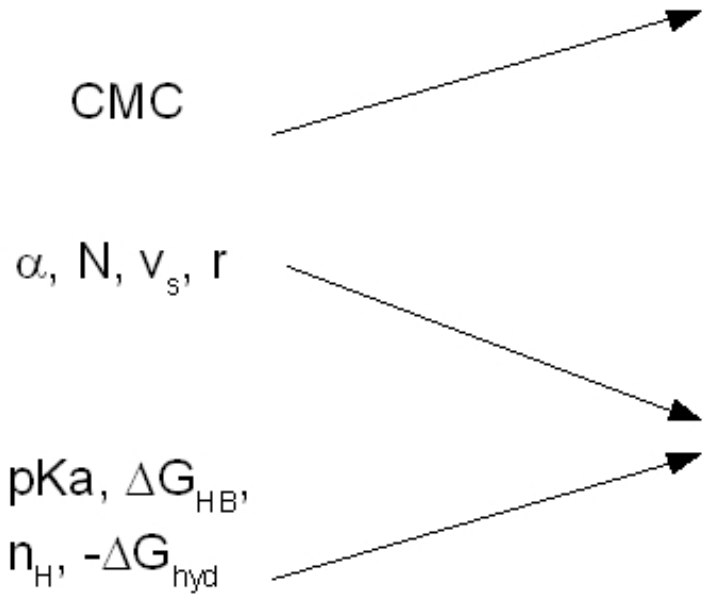


Figure III-8: Evolution de la CMC des gemini 14-2-14 à contre-ions halogénures en fonction des propriétés physiques du contre-ion.

que 14C0[5]. Ceci indique que les caractéristiques de ces deux anions défavorisent la micellisation par rapport aux halogénures. Le gemini **14NO3** est en revanche placé généralement un peu en-dessous de la droite décrivant les gémini halogénures, ou bien aligné avec elle (cas D et G notamment).

- **CMC de 14X selon les propriétés physiques du contre-ion X**

Considérons tout d'abord le gemini **14PH** et son comportement par rapport aux halogénures. Parmi les comparaisons présentées à la Figure III-7, trois à quatre d'entre elles indiquent que la position de la CMC de 14PH est plutôt peu éloignée de la droite décrivant les

5 *14C0 est absent du cas D de la Figure III-7 car son nombre lyotropique n'a pas été trouvé.*

CMC des halogénures (cas A, C, (D) et G), et quatre d'entre elles montrent au contraire que la position de la CMC de 14PH est très éloignée de la droite (cas B, E, F et H).

Dans la première série de cas, les propriétés de l'ion PH le rapprochent plutôt de l'ion fluorure : il possède une grande énergie libre d'hydratation $-\Delta G_{hyd}$, une grande énergie libre de transfert de l'eau deutérée vers l'eau ΔG_{HB}, un pKa plutôt élevé et un nombre lyotropique intermédiaire (entre ceux de CL et F). Ces propriétés sont plutôt défavorables pour la micellisation, dont la principale force motrice est l'hydrophobicité du système. **L'hydrophilie de l'ion phosphate explique sa CMC élevée, mais la comparaison avec fluorure montre qu'un effet supplémentaire vient défavoriser davantage la micellisation.** Deux éléments viennent renforcer cette hypothèse. Le nombre lyotropique N de PH est plus élevé que celui de F, ce qui signifie qu'il est moins apte à provoquer la précipitation des protéines ou que son effet kosmotrope est moindre, comme le montre aussi ΔG_{HB} (PH) qui est inférieur à celui de F.

On a vu qu'outre l'hydrophilie de l'anion, **une grosse tête polaire est défavorable à la micellisation pour des raisons stériques** (voir le paragraphe 3.1.2 du Chapitre I), et l'examen des propriétés physiques de F et PH (Tableau 2 de l'Annexe II) montre que la taille est leur principale différence. La grande taille de l'ion phosphate par rapport à l'ion fluorure est sans doute un effet déstabilisant supplémentaire pour la micellisation.

Un autre effet peut être invoqué pour permettre d'expliquer la CMC plus importante de 14PH par rapport à 14F. On a vu plus haut que la libération des molécules d'eau qui se produit lors de l'agrégation des tensioactifs en micelles provoque un gain entropique très favorable, moteur de la micellisation (voir notamment le paragraphe 2.1.1 du Chapitre I). Les molécules d'eau libérées par l'agrégation des chaînes hydrophobes sont principalement considérées dans ce raisonnement qui fonde l'effet hydrophobe. Cependant, on a également vu que la formation de paires d'ions à la surface des micelles s'accompagne aussi de la libération des molécules d'eau préalablement utilisées pour la solvatation des ions isolés (voir la Figure I-33). L'ion fluorure est le plus petit de tous les anions étudiés, et par conséquent, son nombre d'hydratation n_H est de loin le plus élevé (voir la Figure 1 de l'Annexe II pour voir le rapport entre rayon ionique R et n_H). Le nombre d'hydratation de l'ion PH en revanche est parmi les plus faibles (1,8 comme BR, tandis que n_H(F) est de 2,7). **On peut supposer ainsi que le gain entropique qui accompagne l'association de F avec la surface cationique de la micelle est plus important que celui généré par l'association de**

PH, car davantage de molécules d'eau seront libérées dans le cas de l'anion fluorure. Ainsi, cet effet qui favorise la micellisation serait plus important pour 14F que pour 14PH, ce qui peut expliquer la CMC plus précoce de 14F par rapport à 14PH, alors que ces ions ont une affinité similaire pour la phase aqueuse. L'article de Jiang et al.[14] relatif aux tensioactifs C_{16}TAX avec X=SO4, NO3, BR, CL et F présente les valeurs d'entropie de micellisation $T\Delta S_M$ déterminées par calorimétrie (voir le Tableau I-10 du Chapitre I dans lequel leurs résultats sont présentés). L'augmentation de $T\Delta S_M$ dans l'ordre BR<CL<F y est attribuée à la libération d'un nombre croissant de molécules d'eau lors de la formation de micelles de C_{16}TAX, en raison du nombre d'hydratation croissant de BR à F. Les auteurs notent cependant que leur étude réalisée un an plus tôt sur des gemini 12-6-12[13] ne révélait pas la même corrélation entre $T\Delta S_M$ et le nombre d'hydratation des contre-ions. Les résultats des analyses microcalorimétriques de la micellisation de 12-6-12 obtenus par Jiang et al. ont été évoqués au paragraphe 5.4.1 du Chapitre I. Selon les auteurs, c'est le champ électrostatique élevé au voisinage de la double charge positive qui serait responsable de la complexité des résultats pour 12-6-12 X par rapport à C_{16}TAX.

Examinons maintenant la série des cas où 14PH est très éloigné de la droite des halogénures (cas B, E, F et H). Sur ces graphes, l'ion PH a des propriétés qui le rapprochent de l'ion BR ou I : sa polarisabilité est grande (α_{PH}=5,79 alors que α_{BR}=4,85 seulement) (cas B), son nombre d'hydratation n_H est plutôt faible (au même niveau que celui de BR, cas E), son volume molaire partiel v_s est parmi les plus élevés (entre BR et I, cas F) et enfin, son rayon ionique dans le cristal est aussi compris entre celui de BR et I. La grande taille de l'ion PH et sa polarisabilité ne favorisent donc pas la formation de micelles, contrairement à ce qui est observé dans la famille des gemini halogénures où la grande taille de l'anion s'accompagne d'une hydrophilie moindre. L'écart observé vient du fait que l'anion PH est à la fois gros, polarisable et hydrophile, alors que ces tendances sont opposées parmi les halogénures. La corrélation qui existe entre l'hydrophobie et la polarisabilité (ou la taille) des halogénures est fausse dans le cas des anions polynucléaires tels que PH, qui peuvent être à la fois gros, polarisables et hydrophiles. Il est fréquent de lire dans la littérature que la « CMC diminue lorsque la polarisabilité du contre-ion augmente »[6], on voit que ceci n'est strictement vrai qu'au sein d'une famille d'ions mononucléaires (halogénures, cations de la première colonne par exemple) pour lesquels polarisabilité et hydrophobie vont de pair.

Pour conclure sur l'effet de PH, rappelons que cet ion est avec F le plus hydrophile de

6 *Voir notamment la Figure I-16 du Chapitre I, le texte et les références associées, ainsi que la référence [18].*

la famille, ce qui explique principalement sa CMC élevée. Cependant, sa taille et sa morphologie polyédrique sont des effets déstabilisants supplémentaires pour la formation de micelles. Au contraire des halogénures, sa polarisabilité et sa taille importantes ne sont pas des facteurs favorisant la micellisation du gemini 14PH.

Le cas du gemini **14C0** est assez similaire à celui de 14PH bien que moins extrême. C'est un **anion assez hydrophile**, aux propriétés d'hydratation situées entre CL et F, mais **relativement gros** (semblable à BR) et polarisable (sa polarisabilité est comprise entre celles de CL et BR). De même que pour 14PH, sa CMC s'écarte plus largement de la droite des halogénures lorsque la propriété physique étudiée classe l'ion C0 parmi les gros anions. Les cas H et F qui concernent l'effet de la taille de l'anion sont ceux pour lesquels la position de la CMC de C0 est la plus divergente : la CMC de 14C0 est largement plus élevée que sa taille le laissait prévoir par rapport au comportement des gemini halogénures. Ainsi, dans le cas de C0 comme dans le cas de PH, la polarisabilité et la taille de ce contre-ion ne favorisent pas la micellisation du gemini 14-2-14, au contraire. En effet, la **CMC de 14C0 est semblable à celle de 14F** par exemple, alors que l'ion fluorure est bien plus hydrophile et kosmotrope que C0. De même que pour 14PH, la CMC relativement élevée de 14C0 peut être attribuée à la gêne stérique induite par la grande taille du contre-ion ou au nombre d'hydratation n_H de C0 relativement faible pour un contre-ion aussi hydrophile.

Au contraire des précédents gemini, la CMC de **14NO3** est généralement un peu plus faible que la valeur attendue selon la droite des gemini halogénures, l'écart le plus important étant observé pour l'effet du pKa (cas A). On remarque cependant que l'énergie d'hydratation de cet anion laissait prévoir une CMC légèrement plus faible que celle obtenue (cas G). Les énergies libres de transfert de l'eau vers les solvants organiques ΔG_{tr} reportées dans le Tableau 3 de l'Annexe II sont systématiquement plus favorables pour l'ion NO3 que pour l'ion BR. Ses propriétés en font **un ion de taille intermédiaire et moyennement chaotrope** comparable à CL (ΔG_{HB}=-0,68 contre 0,61 pour CL), mais **très hydrophobe** (ΔG_{hyd} comprise entre celles de BR et I), ce qui permet d'expliquer la CMC relativement basse de 14NO3 par rapport à 14CL. On peut également supposer que sa morphologie plane facilite son approche de la surface micellaire, son confinement parmi les têtes polaires, et sa déshydratation à l'interface par rapport aux anions sphériques. Le nombre lyotropique de NO3 est cependant légèrement supérieur à celui de BR, ce qui tend à prouver que

c'est la balance entre l'hydrophobie de NO3 et sa relative kosmotropie qui semble déterminante plutôt qu'un effet stérique à la surface micellaire. En effet, le nombre lyotropique quantifie le pouvoir d'un ion à provoquer la précipitation de protéines par le phénomène de « salting-out », c'est-à-dire par la mobilisation de molécules d'eau structurées dans son voisinage, phénomène qui ne dépend pas de la morphologie de l'ion (voir le paragraphe 3.1 de l'Annexe I).

- **Degré d'ionisation $\alpha_{Evans,40}$ des micelles de 14X selon les propriétés physiques du contre-ion X**

L'évolution des degrés d'ionisation et des énergies libres de micellisation $\Delta G_{MEvans,40}$ est globalement parallèle à celle des CMC (voir les valeurs présentées au Tableau III-1). La Figure III-9 présente les relations entre les énergies libres d'hydratation ΔG_{hyd} (cas A) et de transfert de l'eau deutérée vers l'eau ΔG_{HB} (cas B), la polarisabilité α (cas C) et le nombre d'hydratation n_H (cas D) en

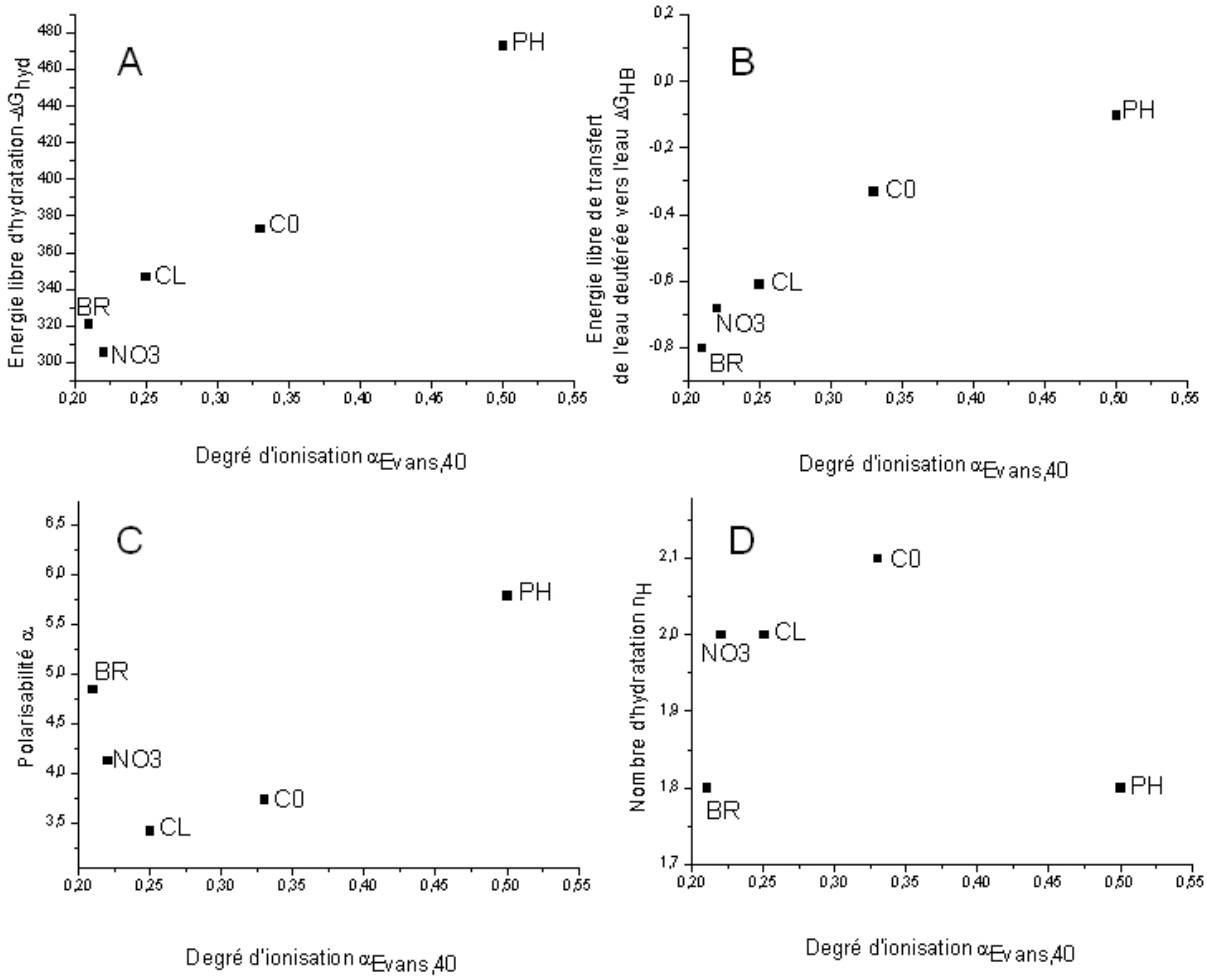


Figure III-9: A) Energie libre d'hydratation ΔG_{hyd}, B) Energie libre de transfert de l'eau deutérée vers l'eau légère ΔG_{HB}, C) Nombre d'hydratation n_H, D) Polarisabilité α en fonction du degré d'ionisation $\alpha_{Evans,40}$ des gemini 14-2-14 à petits contre-ions.

fonction du degré d'ionisation $\alpha_{Evans,40}$ des gemini 14BR, 14NO3, 14CL, 14C0 et 14PH. Dans les cas A et B, les énergies libres et le degré d'ionisation évoluent dans le même sens (excepté une inversion entre BR et NO3 pour ΔG_{hyd}, bien que les degrés d'ionisation de 14BR et 14NO3 soient très proches). De même que la CMC, le degré d'ionisation $\alpha_{Evans,40}$ augmente avec l'hydrophilie du contre-ion (ΔG_{hyd}) et son caractère kosmotrope (ΔG_{HB}).

Dans les cas C et D, les courbes sont incurvées avec un minimum et un maximum situés entre l'ion chlorure et l'ion formiate. On sait que la polarisabilité et le nombre d'hydratation augmentent avec le rayon ionique, aussi ces courbes incurvées indiquent que **parmi les plus grands anions, les plus hydrophobes sont très liés à la surface micellaire et les plus hydrophiles en sont au contraire très éloignés.**

Par conséquent, le facteur prédominant qui détermine le degré d'ionisation des micelles de 14X est l'affinité des contre-ions X pour la phase aqueuse caractérisée par ΔG_{hyd}.

- **Effet de contre-ion sur la micellisation : une balance entre hydrophilie et hydratation du contre-ion**

Les gemini 14-2-14 X ont une micellisation qui dépend principalement de l'hydrophilie du contre-ion, selon les mêmes lois que celles invoquées par les auteurs de nombreuses études sur les effets ioniques (voir la partie 5 du Chapitre I). On a vu cependant dans le cas de 14PH et 14F notamment que leurs énergies libres d'hydratation ΔG_{hyd} ou de transfert ΔG_{HB} ne permettent pas d'expliquer la CMC plus élevée de 14PH.

Le Schéma III-1 présente les CMC des gemini 14-2-14 X à petits contre-ions X, en fonction de l'énergie d'hydratation du contre-ion en abscisse et du nombre d'hydratation n_H en ordonnée. A charge constante, le nombre d'hydratation d'un ion diminue globalement lorsque le rayon ionique R augmente, comme le montre la Figure 1 de l'Annexe II ainsi que les valeurs reportées dans le Tableau II, de sorte que le Schéma III-1 peut être compris comme une représentation des effets conjugués de l'hydrophilie et de la taille des contre-ions (l'ion C0 s'écarte un peu de cette représentation). Au sein de la même famille, dans notre cas, les halogénures, énergie libre d'hydratation et nombre d'hydratation évoluent ensemble, tandis que CL et NO3 par exemple ont le même nombre d'hydratation mais des ΔG_{hyd} sensiblement différents.

L'énergie libre d'hydratation ΔG_{hyd} détermine l'affinité du contre-ion pour la phase

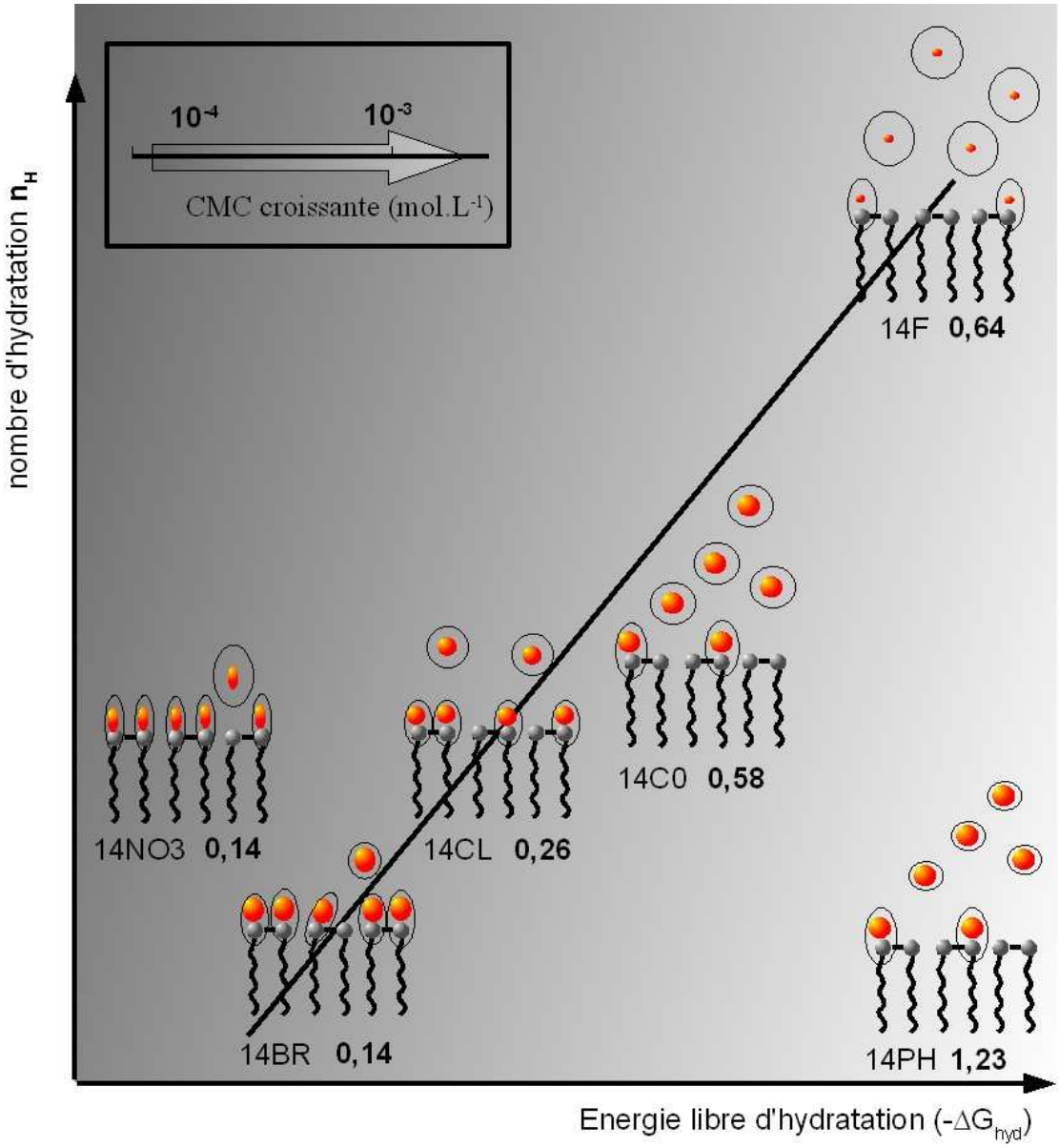


Schéma III-1: Représentation schématique d'une portion de micelle de 14-2-14 et évolution de la CMC selon les propriétés du contre-ion. La droite noire décrit les gemini halogénures. Les valeurs indiquées sont les CMC à 30°C en mM.

aqueuse, laquelle s'oppose à la formation de paires d'ions avec les cations ammonium du gemini. Ainsi, un contre-ion hydrophile sera préférentiellement éloigné de la surface micellaire, et cette caractéristique ne favorise pas la micellisation du point de vue de l'enthalpie du système. En revanche, un contre-ion hydrophobe sera préférentiellement confiné au milieu des têtes polaires, proche des chaînes aliphatiques du gemini. Ceci explique les enthalpies de micellisation ΔH_M croissantes de NO3 à F dans le Tableau I-10 du Chapitre I. Dans notre cas, les deux contre-ions les plus hydrophiles sont PH et F dont les énergies d'hydratation sont semblables. Les valeurs des degrés d'ionisation α_{Zana} de 14PH et 14F sont quasiment identiques (0,58 et 0,55 respectivement,

Tableau III-1), ce qui tend à montrer que les micelles sont ionisées de la même manière. Si on néglige les éventuels effets stériques différents à la surface des micelles[7], on peut donc penser que la micellisation de 14F et de 14PH se traduit par une diminution semblable de l'enthalpie du système.

Le processus de micellisation est toutefois essentiellement dirigé par l'entropie (voir le paragraphe 2.1.1), qui est également influencée par le contre-ion et notamment par le nombre de molécules d'eau que libère la formation d'une paire d'ions à la surface de la micelle. Ainsi, l'écart entre les CMC de 14PH et 14F vient sans doute d'un gain entropique supérieur dans le cas de l'ion fluorure. De tous les contre-ions étudiés, l'ion F est celui pour lequel le nombre d'hydratation est le plus élevé, ce qui pourrait expliquer que la micellisation de 14F soit favorisée par une libération de molécules d'eau plus importante par rapport à celle de 14PH. A ce sujet, les travaux de Jiang et al. sont contradictoires puisque leurs études calorimétriques de la micellisation de C_{16}TAX et des gemini 12-6-12 ne montrent pas les mêmes tendances[13][14]. D'après les résultats présentés ci-dessus, il semble cependant que si la micellisation est essentiellement favorisée par l'hydrophobie du contre-ion, son nombre d'hydratation joue également un rôle non négligeable observé en particulier pour les contre-ions hydrophiles.

2.2 Les gemini à contre-ions carboxylates aliphatiques

L'allongement de la chaîne alkyle du contre-ion de ces systèmes permet d'étudier l'effet de l'hydrophobie croissante du contre-ion. Nous présenterons tout d'abord les résultats obtenus pour la CMC, les degrés d'ionisation et les énergies de micellisation de ces systèmes avant de les discuter avec l'appui des études bibliographiques évoquées plus haut et des propriétés physiques des anions (Annexe II).

7 *L'impact des effets stériques du contre-ion sur la CMC est difficile à évaluer dans ces cas, mais on peut supposer que la grande taille de PH défavorise son confinement, et augmente l'enthalpie du système.*

2.2.1 Résultats

La Figure III-10 présente les **CMC des gemini 14-2-14 à contre-ions carboxylates aliphatiques en fonction de la longueur de chaîne du contre-ion**. Toutes les mesures conductimétriques ont été réalisées à 30°C.

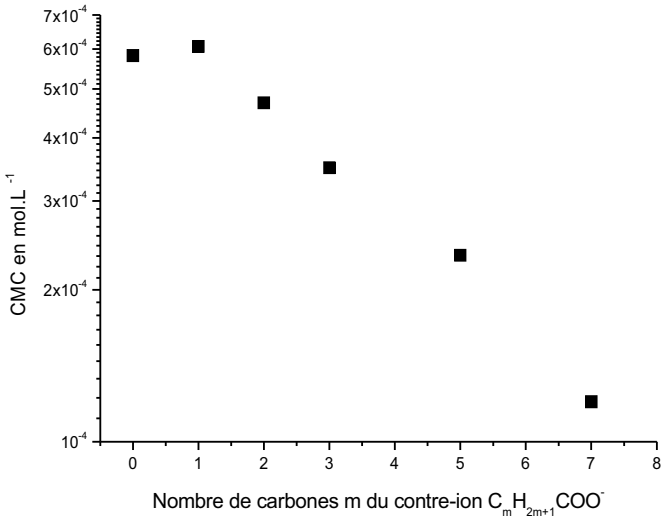


Figure III-10: CMC des gemini 14-2-14 à contre-ions carboxylates aliphatiques $C_mH_{2m+1}COO^-$ à 30°C.

Après une légère augmentation entre 14C0 et 14C1, la CMC décroît à l'ajout du troisième méthylène au motif carboxylate. La diminution du log de la CMC en fonction de la longueur de chaîne du contre-ion est quasi-linéaire. La CMC de 14C7 (0,12 mM) est la plus faible, proche de celle de 14BR (0,14 mM), et la CMC la plus élevée est celle de 14C1 (0,61 mM).

Si on observe les **courbes d'Evans** (Figure III-11 A), on constate que les **degrés d'ionisation** de cette famille de tensioactifs évoluent selon l'ordre **C3>C2>C1≈C0>C5>0,7** avec des inversions lorsque le nombre d'agrégation est faible. Les courbes tendent à se rapprocher lorsque N augmente. La Figure III-11 B présente l'évolution de α_{Zana} et $\alpha_{Evans,40}$ en fonction de la longueur de chaîne. On observe que l'écart entre les deux valeurs est plus sensible pour les gemini dont les degrés d'ionisation sont les plus élevés. Les valeurs de $\alpha_{Evans,40}$ pour les contre-ions de 0 à 3 carbones augmentent très légèrement avec l'allongement du contre-ion, puis diminuent pour m=5 et m=7. Les degrés d'ionisation de cette famille à l'exception de 14C7 sont tous situés entre 0,25 et 0,35, des valeurs supérieures au degré d'ionisation de 14BR (0,21) et de 14CL (0,25).

La Figure III-12 présente les **énergies libres de formation de micelles de 40 molécules**

tensioactives $\Delta G_{M,40}$ des gemini 14-2-14 à contre-ions carboxylates aliphatiques. Ces énergies sont présentées en kJ.mol^{-1} de chaîne alkyle du contre-ion, et ont été calculées à partir de la relation I-20 en prenant Ω=2, ce qui permet d'évaluer directement l'influence de l'allongement du contre-ion sur la micellisation. L'évolution générale des énergies de formation de micelles indique que la micellisation est favorisée par l'allongement de la chaîne hydrophobe du contre-ion, avec cependant un maximum pour m=1 comme pour la CMC.

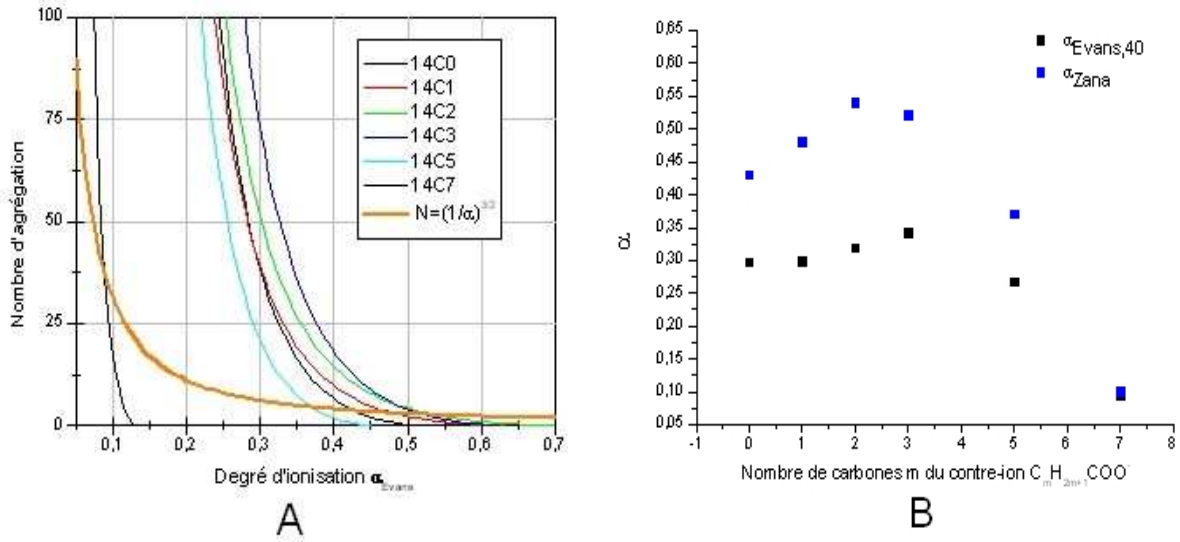


Figure III-11: (A) Nombre d'agrégation en fonction du degré d'ionisation α_{Evans} pour les gemini 14-2-14 à contre-ions carboxylates aliphatiques. (B) α_{Zana} et $\alpha_{Evans,40}$ en fonction de la longueur du contre-ion carboxylate aliphatique.

L'évolution de $\frac{\Delta(\Delta G_{M,40})}{\Delta m}$, ou $\Delta G_t(CH_2)$ en fonction de m montre que les méthylènes ajoutés sur le contre-ion ne sont pas équivalents : en général, plus le contre-ion est long, plus le méthylène supplémentaire « pèse » sur la micellisation. La valeur de $\Delta G_t(CH_2)$ atteint près de 3 kJ.mol^{-1} pour les contre-ions les plus longs, ce qui se rapproche de 3,7 kJ.mol^{-1}, la valeur de l'énergie de transfert d'un méthylène de la phase aqueuse vers une phase organique (voir le paragraphe 4.2.1 du Chapitre I), mais indique toutefois que tous les méthylènes ajoutés ne participent pas à la formation de micelles. Nous n'avons pas pu mener de mesures conductimétriques pour les gemini à contre-ion plus long en raison de l'effet d'appariement d'ion

très fort qui s'exerce sur ces systèmes avant la micellisation et qui fait chuter la conductivité à des valeurs trop faibles pour être détectées convenablement[8]. Le maximum observé pour m=1 sur l'évolution des énergies de formation de micelles se traduit par la seule énergie de transfert $\Delta G_t(CH_2)$ positive : dans ce cas, le méthylène ajouté ne contribue pas à favoriser la micellisation par son insertion dans le coeur micellaire. On observe en outre que les valeurs de $\Delta G_{M,40}$(14C1), (14C2) et (14C3) sont très proches de sorte que l'ajout de chaque méthylène contribue peu à la micellisation.

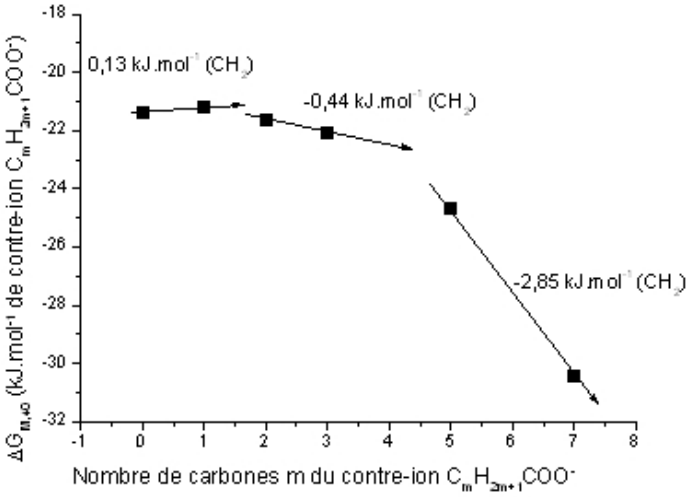


Figure III-12: Evolution des énergies libres de formation de micelles (N=40) $\Delta G_{M,40}$ en fonction de la longueur du contre-ion carboxylate aliphatique. Les valeurs indiquées sont les énergies de transfert $\Delta G_t(CH_2)$ par méthylène ajouté, calculées entre m=0 et m=1, m=2 et m=3, m=5 et m=7.

2.2.2 Discussion

Les évolutions de la CMC, des degrés d'ionisation et des énergies de micellisation reportées ci-dessus comportent toutes un maximum pour m=1 à 3. Ce type de comportement avec l'allongement du contre-ion a déjà été observé lors d'études antérieures présentées dans la partie bibliographique (voir les paragraphes 5.3.2 et 5.4.2 du Chapitre I)[1][17]. De plus, l'allongement de la chaîne hydrophobe s'accompagne également de modifications de la nature électronique de l'anion carboxylate (voir le paragraphe 2 et le Tableau 4 de l'Annexe II). Cet effet est visible sur un grand nombre de propriétés, à commencer par le pKa qui subit un saut important entre formiate et

8 *A ce sujet, on peut consulter la partie expérimentale de ce chapitre.*

acétate. Parmi les propriétés rassemblées au Tableau 5 de l'Annexe II, le nombre d'hydratation n_H de C1 est légèrement plus grand que celui de C0, et l'énergie de transfert de l'eau deutérée vers l'eau légère ΔG_{HB} est plus élevée pour C1 que pour C0 : ceci indique que l'anion C1 structure davantage les molécules d'eau autour de lui que C0. Les énergies de transfert de l'eau vers le nitrobenzène $\Delta G_{trans\ NB\rightarrow W}$ de C0 et C1 présentées au Tableau 4 de l'Annexe II sont très proches, tandis que les énergies libres d'hydratation ΔG_{hyd} présentées dans les deux tableaux, qui proviennent de deux sources différentes, sont contradictoires. Enfin, on peut aussi évoquer la conductivité ionique molaire de C0 (54,6 $S.cm^{-1}.L^{-1}$) qui est supérieure à celle de C1 (40,9 $S.cm^{-1}.L^{-1}$), sans doute en raison de la plus grande mobilité de C0 par rapport à C1 (voir l'équation I-24), car il est moins hydraté et moins gros.

Intéressons-nous tout d'abord à l'évolution de la CMC avec la longueur du contre-ion n-alkylcarboxylate. On a vu ci-dessus que les propriétés de C0 et C1 sont très similaires, mais que l'ion C1 est plus gros et plus kosmotrope. Ceci se traduit par une CMC légèrement supérieure pour 14C1 que pour 14C0. Les travaux de Anacker et Underwood sur la micellisation de DTAB dans des solutions salines de n-alkylcarboxylates de sodium NaCm[1] ont montré que la CMC de ce tensioactif présente également un maximum lorsque m=1.

Les travaux de Thalody et Warr[24] et de Lissi et al.[16] sur les coefficients de sélectivité à l'interface air-solution ont montré que l'affinité des carboxylates ne décolle pas dès m=0, mais qu'elle présente un minimum à m=1 et qu'elle n'augmente véritablement qu'à partir de m=4. De même, les degrés d'ionisation $\alpha_{Evans,40}$ des gemini 14Cm présentés à la Figure III-11 B sont quasiment constants pour m≤3, et diminuent ensuite sensiblement, indiquant que l'effet hydrophobe devenu prépondérant induit le confinement des contre-ions n-alkyl carboxylates dans les micelles de gemini 14.

Il semble ainsi que plusieurs effets opposés sont mis en oeuvre lors de l'allongement d'un contre-ion n-alkyl carboxylate. L'ajout d'un méthyle à l'anion formiate modifie peu son hydrophilie et augmente son caractère kosmotrope. Au-delà de m=1, l'ajout d'un méthyle supplémentaire augmente la taille du contre-ion en même temps que son hydrophobie. L'hydrophilie des contre-ions n-alkyl carboxylates courts n'est pas favorable à la micellisation. De plus, leur taille est trop petite pour entrer dans le coeur hydrophobe de la micelle ce qui gêne le confinement à la surface de l'agrégat. En revanche, **l'hydrophobie croissante du contre-ion permet la libération de plus de**

molécules d'eau lors de la micellisation, et cet effet hydrophobe très favorable est responsable de la diminution de la CMC et de l'énergie libre de micellisation à partir de m=1. Lorsque le contre-ion est suffisamment hydrophobe et assez long pour interagir avec les chaînes hydrocarbonées du gemini micellisé en s'insérant dans le coeur de la micelle, le degré d'ionisation diminue fortement ce qui indique le confinement de la grande majorité des contre-ions au-delà de m=3.

Le calcul des énergies de transfert par méthylène ajouté $\Delta G_t(CH_2)$ montre une diminution sensible à partir de m=3 (voir la Figure III-12). On peut remarquer que $\Delta G_t(CH_2)$ est positif pour le premier méthyle ajouté, ce qui traduit son effet déstabilisant particulier. Pour les anions plus longs, les énergies de transfert sont systématiquement négatives. Après un palier à environ -0,5 kJ.mol^{-1}, $\Delta G_t(CH_2)$ diminue assez régulièrement à partir de m=3 jusqu'à 6 où sa valeur atteint près de 3 kJ.mol^{-1}. **Ainsi, la diminution de l'énergie libre de micellisation avec la longueur du contre-ion n-alkylcarboxylate n'est pas linéaire mais tend à s'accentuer jusqu'à m=7.** La valeur de $\Delta G_t(CH_2)$ atteinte pour m=6 est légèrement inférieure à l'énergie de transfert $\Delta G_t(CH_2)$ d'un méthylène d'une phase organique vers la phase aqueuse (3,7 kJ.mol^{-1}) évoqué au paragraphe 4.2.1 du Chapitre I. Ceci indique qu'à ce stade, une large majorité des méthylènes ajoutés participe à la formation des micelles.

L'hypothèse d'une insertion des contre-ions n-alkylcarboxylates dans le coeur micellaire à partir de m=3 a été émise par Jansson et al. après une étude par RMN ^{1}H de solutions de decylammonium à contre-ions n-carboxylates Cm[12]. Les mesures des taux de relaxation des protons des contre-ions leur ont permis de déterminer leur orientation par rapport à la surface micellaire. Ils ont observé qu'à partir de m=3, les méthyles situés en bout de chaîne sont davantage agrégés aux parties hydrophobes des ions decylammonium que les méthyles en α du carboxylate, ce qui indique que les contre-ions sont insérés dans les micelles.

Si l'on compare le gemini 14-2-14 à contre-ions n-alkyl carboxylates étudié aux systèmes de bola-amphiphiles à contre-ions n-alkylsulfonates de Moroi et al.[17], on observe quelques différences de comportement (voir la Figure I-43). Alors que la CMC de nos systèmes diminue avec l'allongement du contre-ion à partir de m=1, pour les bola-amphiphiles de Moroi et al. cette diminution ne se produit qu'à partir de m=5. Il est possible que les systèmes de bola-amphiphiles utilisés par Moroi forment des micelles structurées de façon moins serrée que les gemini, ce qui expliquerait la diminution de la CMC pour une longueur de contre-ion plus grande. Il est aussi

probable que les chaînes hydrocarbonées ne soient pas hydratées de la même façon selon la nature de l'anion, carboxylate ou sulfonate. Yu et al.[26] ont étudié l'hydrophilie des domaines polaires et apolaires de molécules amphiphiles à diverses têtes polaires par des mesures de compressibilité adiabatique molaire. De nombreux systèmes ont été étudiés, comprenant différentes parties hydrophobes (hydrocarbonées ou fluorocarbonées) et plusieurs têtes polaires différentes dont $N(CH_3)_4Br$, $COONH_4$, SO_4Na et SO_3Na. Les auteurs notent que l'hydrophilie de la paire d'ions $COONH_4$ est faible, comparable à celle de $N(CH_3)_4Br$ selon les auteurs probablement en raison du « pouvoir chaotrope[9] de l'ion carboxylate, qui casse la structure de l'eau et diminue l'hydrophilie apparente du groupe ». Selon leurs travaux, les paires d'ions SO_3Na ont en revanche une hydrophilie largement plus élevée. Il serait intéressant de faire une comparaison directe entre les effets induits par les n-alkyl carboxylates et sulfonates sur les propriétés d'agrégation des gemini pour voir comment la nature de l'anion influence l'effet hydrophobe du contre-ion sur la micellisation.

Nos résultats viennent conforter les observations faites par les équipes citées dans la partie bibliographique sur l'effet de l'allongement du contre-ion carboxylate sur la micellisation de tensioactifs cationiques. La Figure III-13 rassemble les principaux effets observés dans une représentation de la surface micellaire du gemini 14-2-14 et du confinement des contre-ions n-alkyl carboxylates selon leur longueur, avec l'évolution de la CMC, de l'énergie libre d'hydratation $\Delta G_{M,40}$ et du degré d'ionisation $\alpha_{Evans,40}$. Les sphères d'hydratation ne sont représentées que pour C0 et C1 afin de ne pas alourdir le dessin.

L'effet de l'augmentation de la taille de l'anion hydraté que nous avons étudié au paragraphe précédent est l'un des effets principaux responsable de l'augmentation de la CMC observée entre C0 et C1. **Pour m=0-3, deux contributions antagonistes s'affrontent.** D'une part, l'ajout du premier méthylène tend à **accroître l'hydrophilie du carboxylate et sa propension à ordonner les molécules d'eau autour de lui**. Cet effet commun à tous les anions à longue chaîne alkyle a été étudié en détail par Yu et al.[26], qui ont montré que ce comportement perdure jusqu'à m=4-5 environ, longueur au-delà de laquelle les molécules d'eau supplémentaires sont utilisées uniquement pour la solvatation des chaînes hydrophobes. Cet effet tend à éloigner les contre-ions

9 *Le pouvoir chaotrope de l'ion carboxylate est assez discutable, car la valeur de sa variation du nombre moyen de liaisons hydrogène par molécule d'eau ΔG_{HB} est de -0,33, ce qui est assez proche de 0. Son pouvoir chaotrope est donc limité par rapport à des anions chaotropes tels que bromure ou iodure (respectivement ΔG_{HB} = 0,80 et ΔG_{HB} =-1,09, voir le Tableau 2 de l'annexe II).*

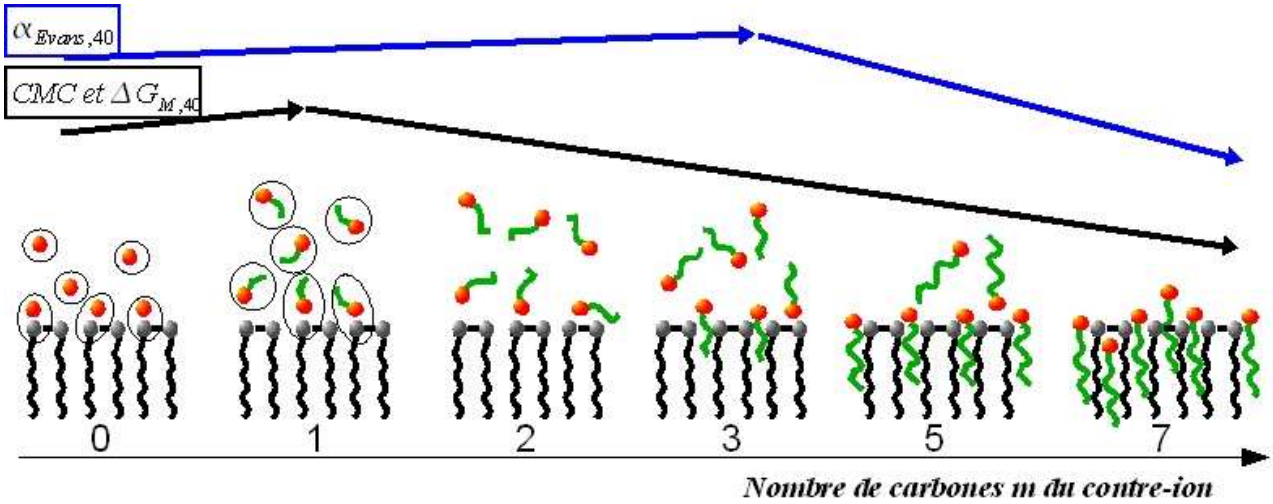


Figure III-13: Représentation schématique de la coupe d'une portion de la surface d'une micelle de gemini n-2-n avec ses contre-ions n-alkyl carboxylates (orange et vert), en fonction de la longueur de chaîne des contre-ions. Les cercles situés autour des anions et des paires d'ions pour m=0 et 1 représentent les sphères d'hydratation des espèces entourées.

de la surface micellaire, il est donc défavorable pour la micellisation. D'autre part, **l'agrandissement du contre-ion s'accompagne également d'une hydrophobie croissante, de sorte que le contre-ion de plus en plus grand sera de plus en plus intégré dans les micelles lorsqu'il est lié**, et à libérer ainsi plus de molécules d'eau. Prépondérant au-delà de m=3, cet effet est responsable de la diminution de la CMC dès m=2. L'insertion des contre-ions dans le coeur hydrophobe des micelles est figuré pour m=3, 5 et 7 ; d'abord très faible, la proportion de contre-ions insérés s'accroit avec m pour atteindre environ 90% lorsque m=7 ($\alpha_{Evans,40}(14C7) \approx 0,1$.

2.3 Les gemini à contre-ions carboxylates aromatiques

La Figure III-14 présente les CMC à 60°C des gemini à contre-ions carboxylates aromatiques, avec les log P des contre-ions. La détermination de la CMC a été faite à cette température pour des questions de solubilité des produits. En effet, si certains d'entre eux sont solubles à température ambiante, d'autres ont en revanche une température de Krafft à 3 mM beaucoup plus élevée (jusqu'à 70°C environ).

- **Effet de l'hydrophilie des contre-ions carboxylates aromatiques**

La CMC évolue en fonction de la nature du contre-ion dans l'ordre suivant : **SAL<BENZ<MHB<PA<MAND<PHB<DHB**. L'ordre est le même que celui observé par Bijma et Engberts[4] pour les tensioactifs 1-méthyl-4-n-dodecylpyridinium à contre-ions aromatiques (voir

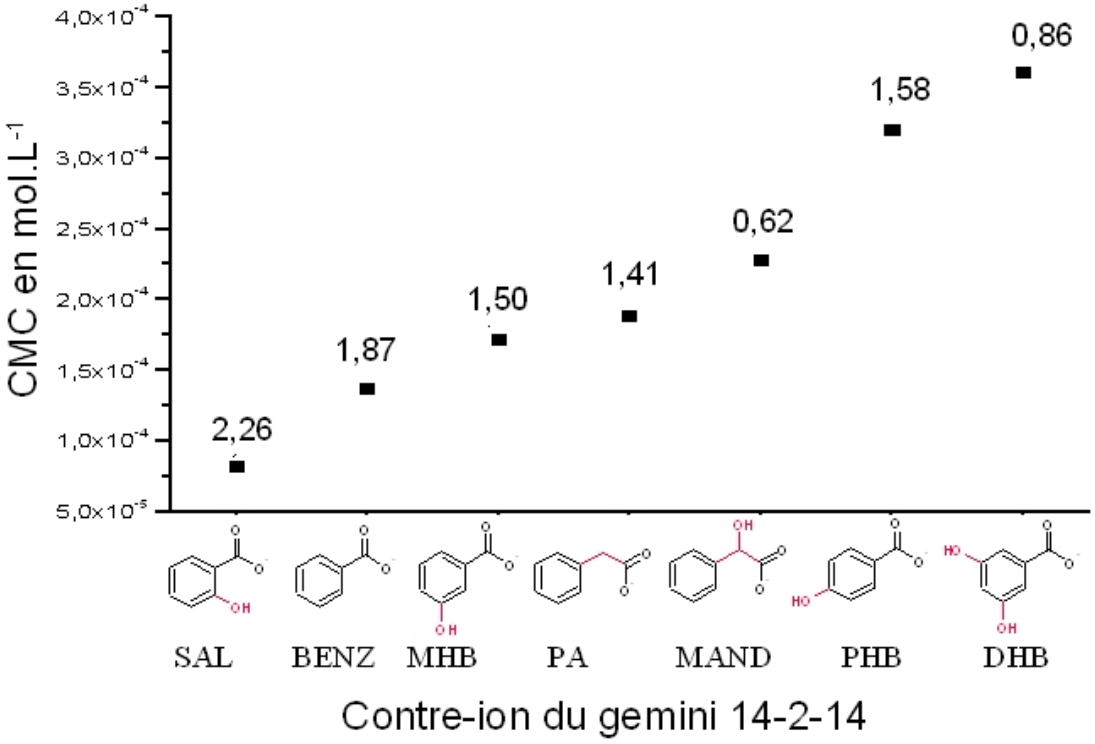


Figure III-14: CMC des gemini 14-2-14 à contre-ions carboxylates aromatiques selon le contre-ion à 60°C (les chiffres sont les log P expérimentaux extraits du Tableau 6 de l'Annexe II).

le paragraphe I.5.2), à l'exception de **PA, MAND** et **DHB** qui n'étaient pas compris dans leur étude. Le contre-ion **DHB** est celui pour lequel la CMC du gemini 14-2-14 est la plus élevée, tandis que les CMC de **PA** et **MAND** sont assez proches, celle de **14PA** étant la plus faible. La comparaison entre les CMC de **14BENZ** et **14PA** montre que **l'introduction d'un méthylène entre le cycle aromatique et le groupement carboxylate augmente un peu la CMC** (de 1,4 à 1,9.10^{-4} mol.L^{-1}). On obtient ainsi des résultats concordants avec ceux de Debnath et al.[9] sur l'effet des contre-ions aromatiques sur la micellisation des CTA. L'analyse des énergies libres d'hydratation des anions aromatiques (voir le Tableau 6 de l'Annexe II) montre que **la CMC évolue globalement selon l'affinité de l'anion pour l'eau : SAL<BENZ<MHB<PHB**. L'ion **PA** est un peu plus hydrophile que l'ion benzoate, et cette différence se traduit par une CMC plus élevée. Ainsi, les écarts observés entre les CMC semblent principalement issus de l'hydrophilie des contre-ions, laquelle est elle-même influencée par la nature et la position des substituants sur le cycle aromatique.

On observe cependant que **la corrélation entre l'hydrophilie du contre-ion et la CMC n'est pas parfaite** : le contre-ion **MAND** est le plus hydrophile de cette famille (log P=0,62), mais la CMC de **14MAND** n'est pas la plus élevée. Le contre-ion **PHB** (1,58) a un log P plutôt élevé, comparable à celui de **MHB** (1,50), et son énergie d'hydratation est à peine supérieure en valeur absolue (-60,7 contre -58,6 kcal.mol^{-1}) or la CMC de **14PHB** est plus de deux fois plus grande que celle de **14MHB**. La **délocalisation électronique de la charge négative sur le cycle des contre-ions benzoates** (**BENZ, SAL, MHB, PHB et DHB**) ne semble pas favoriser particulièrement la micellisation, puisque les CMC de **14PA** et **14MAND** sont inférieures à celles de **14PHB** et de **14DHB**. Il faut donc chercher ailleurs la raison pour laquelle les CMC de **14PHB** et **14DHB** sont les plus élevées de cette famille.

- **Effet de la position du substituant sur le cycle aromatique**

L'effet de la **morphologie de l'anion selon la position du substituant** est difficile à distinguer de celui de l'hydrophilie, car les deux éléments sont liés. A ce sujet, on pourra consulter le paragraphe 3 de l'Annexe II. Dans le cas de **SAL** notamment, la position en ortho du groupement hydroxyle est directement responsable de la grande hydrophobie de cet anion, en raison de la forte liaison hydrogène intramoléculaire qui isole une partie de l'anion du contact avec les molécules d'eau. Les anions benzoates **les plus hydrophiles** sont aussi ceux pour lesquels **la position du groupement hydroxyle est la plus défavorable par rapport à l'interface de la micelle** (cas de **DHB** notamment, voir la Figure III-15).

L'anion **MAND** en revanche, qui possède le log P le plus faible (0,62) ne conduit pas à la CMC la plus élevée. Dans ce cas, la position du groupe OH en alpha du carboxylate de **MAND** est stériquement favorable à la micellisation, tandis que la position en para de l'anion **PHB**, ou du deuxième hydroxyle en meta de l'anion **DHB** sont déstabilisantes.

Les résultats obtenus par RMN de Bijma et Engberts[4] (voir le paragraphe 5.4 du Chapitre I) ont permis de déterminer l'orientation des anions aromatiques **SAL, MHB** et **PHB** à la surface des micelles de 1-méthyl-4-n-dodecylpyridinium (voir la Figure I-45). Ils ont montré que **MHB** est incliné à la surface de la micelle, tandis que **PHB** présente son groupement hydroxyle à l'intérieur de la micelle ce qui défavorise sa formation. On peut imaginer l'orientation des contre-ions carboxylates aromatiques selon la position du substituant hydroxyle comme représenté à la

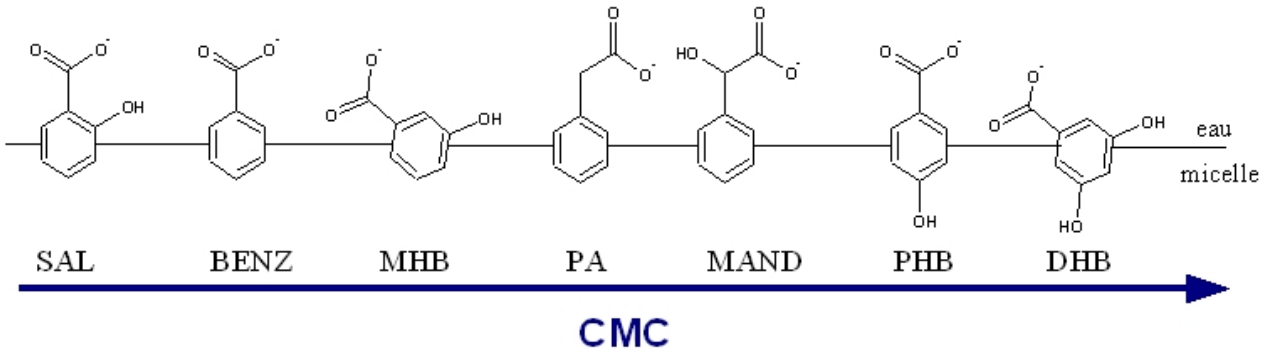


Figure III-15: Orientation hypothétique des anions carboxylates aromatiques à la surface de micelles cationiques, en fonction de la position du substituant hydroxyle.

Figure III-15.

L'inclinaison du contre-ion **MHB** se retrouve sans doute pour **DHB**, afin de limiter le contact entre le premier hydroxyle hydrophile en meta et le coeur micellaire hydrophobe. **Le deuxième hydroxyle de DHB se trouve à l'intérieur de la micelle comme dans le cas de PHB, ce qui est extrêmement défavorable et qui expliquerait les CMC élevées des gemini 14PHB et 14DHB**.

Dans le cas de **PA** et de **MAND** en revanche, malgré des hydrophilies comparables à celles respectivement de PHB et DHB si on se réfère aux log P du Tableau 6 de l'Annexe II, ces contre-ions conduisent à une CMC plus basse. La position proposée à la Figure III-15 pour ces deux anions permet de montrer que **rien ne gêne l'insertion du cycle non substitué dans le milieu micellaire, tandis que la partie ionique est au contact de l'eau.** Le substituant hydroxyle en alpha du carboxylate pour **MAND** par rapport à **PA** ne se traduit pas par une diminution de la CMC du tensioactif associé comme pour **SAL** par rapport à **BENZ**. Dans ce cas, il semble que le substituant hydroxyle hydrophile défavorise légèrement la micellisation, et il est également possible que la taille de la partie du contre-ion située dans l'eau influence la CMC : malgré des propriétés d'hydratation très similaires, **BENZ** donne lieu à une CMC inférieure à celle de **PA**.

Les degrés d'ionisation[10] α_{Zana} sont tous compris entre **0,41 et 0,47** à l'exception de celui de **14SAL** qui est beaucoup plus faible (α_{Zana}(14SAL)=0,14). Les différences sont donc peu significatives entre la plupart des contre-ions aromatiques étudiés, ce qui peut être dû à la haute

10 *Les degrés d'ionisation des gemini 14-2-14 à contre-ions carboxylates aromatiques sont disponibles dans le Tableau III-3 de la partie expérimentale.*

température de l'expérience (voir la partie expérimentale). Le faible degré d'ionisation obtenu pour 14SAL est en revanche parfaitement reproductible et indique sans aucun doute un confinement important du contre-ion.

2.4 Les gemini à contre-ions orphelins

Cette famille rassemble les contre-ions qui ne pouvaient être insérés dans les précédentes familles. Le Tableau III-2 rassemble les résultats obtenus par conductimétrie pour quelques-uns des gemini 14-2-14 à contre-ions orphelins qui sont tous des carboxylates.

- **TART vs LACT**

L'un de ces ions est divalent, il s'agit du contre-ion **TART** bien connu pour conduire à former des hélices et des tubes lorsqu'il est confiné aux gemini n-2-n[19][3][5]. La comparaison des

Gemini	*CMC en mM*	*Degré d'ionisation* $\alpha_{Evans,40}$	$\Delta G_{M,Evans,40}$ *en* $kJ.mol^{-1}$
14TART	0,06	0,3	-28,16
14TFA	0,14	0,35	-24,57
14LACT	0,19	0,26	-25,47
14MeOAc	0,61	0,4	-19,46

Tableau III-2: CMC, degrés d'ionisation $\alpha_{Evans,40}$ et énergie libre de micellisation $\Delta G_{M,Evans,40}$ à 30°C déterminés par conductimétrie.

propriétés d'agrégation des gemini tartrates et lactates permet de voir que l'effet de la double charge sur la micellisation est important. En effet, l'anion **LACT**, qui peut être vu comme un demi tartrate quant à sa structure chimique, conduit à une CMC pour le gemini 14-2-14 de 0,19 mM, contre 0,06 mM seulement pour 14TART, tandis que leurs degrés d'ionisation sont proches (0,26 et 0,30 respectivement). Nous avons peu d'informations sur l'anion tartrate, mais son log P est inférieur à celui de lactate (-1,0 contre 0,65), il est donc plus hydrophile, ce qui défavorise généralement la micellisation. La double charge de l'anion conduit à réduire la CMC des gemini, un comportement logique si l'on se réfère aux lois décrivant la répartition des contre-ions au voisinage de surfaces chargées décrites à l'Annexe I.

- **TFA vs C1**

L'ion **TFA** se distingue de l'ion **C1** par la nature des substituants du carbone adjacent au carboxylate, des fluors pour TFA et des hydrogènes pour C1. La CMC de 14TFA (0,14 mM) est très

largement inférieure à celle de 14C1 (0,61 mM). La présence de trois atomes de fluor très électronégatifs (4,0 sur l'échelle de Pauling) rend ce groupement très électro-attracteur, ce qui modifie les propriétés des liaisons adjacentes. Le groupement trifluorométhyl est beaucoup plus hydrophobe que le groupement méthyl, et augmente la lipophilie de la molécule qui le contient. Cet effet se répercute sur l'énergie libre d'hydratation ΔG_{hyd} de l'anion TFA (-251 $kJ.mol^{-1}$) qui est largement plus élevée que celle de l'anion C1 (-373 $kJ.mol^{-1}$). Nous avons vu au paragraphe 5.4.3 du Chapitre I que Bijma et Engberts[4] avaient observé une réduction importante de la CMC et du degré d'ionisation des tensioactifs 1-méthyl-4-n-dodecylpyridinium avec un contre-ion trifluorosulfonate par rapport à son homologue hydrocarboné. Dans le cas de 14TFA, les propriétés de l'anion se manifestent par une CMC beaucoup plus faible, mais le degré d'ionisation ne semble curieusement pas influencé puisqu'il reste dans la même gamme (0,3 pour 14C1 et 0,35 pour 14TFA).

- **MeOAc vs C3**

MeOAc peut être comparé avec **C3**, car leurs structures sont similaires à l'exception du carbone en bêta du carboxylate qui est remplacé par un oxygène dans le cas de 14MeOAc. Cette modification structurale a des conséquences importantes sur les propriétés des anions, comme on le constate en consultant les valeurs du Tableau 7 de l'Annexe II. On observe que l'ion MeOAc est beaucoup plus hydrophile que C3, comme le montrent les valeurs des énergies libres d'hydratation ΔG_{hyd} (-325 $kJ.mol^{-1}$pour C3 contre -291 $kJ.mol^{-1}$ pour C3) et les log P (-0,68 et 1,07 respectivement). La CMC de 14MeOAc est largement supérieure à celle de 14C3 (0,61 mM pour 0,35 mM respectivement), tandis que son degré d'ionisation $\alpha_{Evans,40}$ est un peu plus élevé (0,4 pour 0,34 respectivement).

- **LACT vs C2 et MAND vs PA : effet du substituant hydroxyle en alpha du carboxylate**

L'ion lactate peut également être comparé à C2, car les deux ions se distinguent par la présence du groupement hydroxyle en alpha du carboxylate dans le cas de lactate (voir la Figure III-16). De même, l'ion MAND et l'ion PA se distinguent par la présence du groupement hydroxyle en alpha du carboxylate sur MAND. Ces deux exemples vont nous permettre d'évaluer l'effet du groupement hydroxyle placé sur le contre-ion en alpha du carboxylate sur la micellisation des gemini 14-2-14.

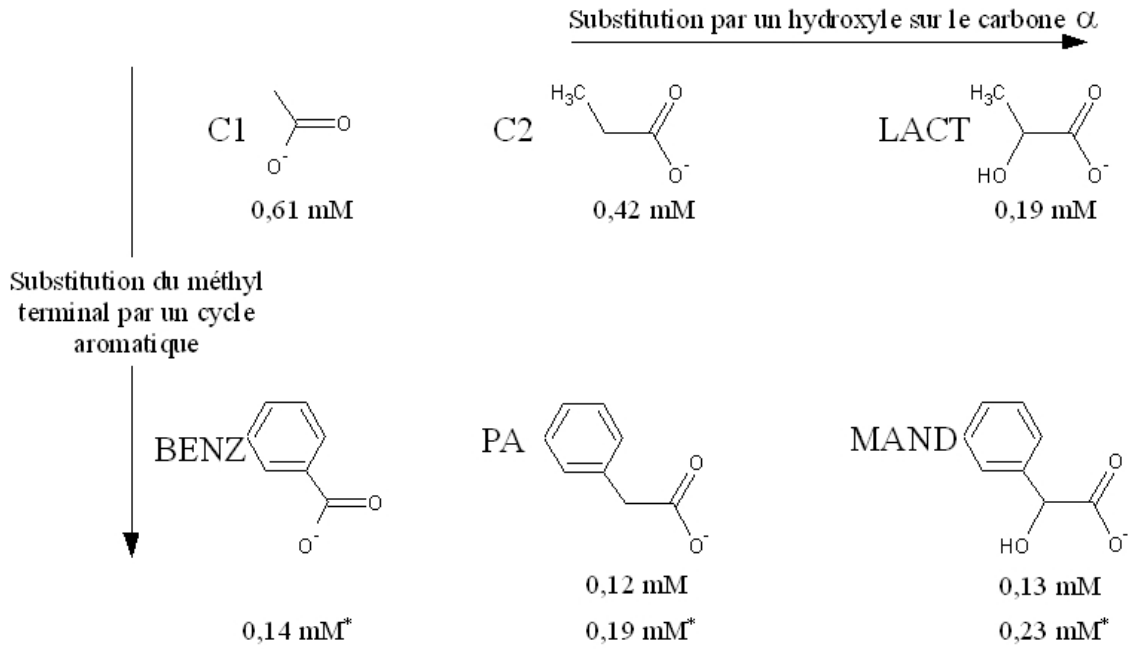


Figure III-16: Effet de la structure chimique du contre-ion sur la CMC à 30°C des gemini 14-2-14: substitution par un hydroxyle en alpha du carboxylate et ajout d'un cycle aromatique. *CMC à 60°C.

Les CMC à 30°C de **C2 et LACT** reportées sur la Figure III-16 montrent que l'effet de la présence du groupement hydroxyle en alpha du carboxylate est assez important dans ce cas et réduit la CMC (de 0,42 à 0,19 mM respectivement). Le contre-ion lactate est à la fois plus hydrophile[11] et plus stable que l'ion C2 grâce à la liaison hydrogène intramoléculaire du groupement hydroxyle et du carboxylate, ce qui explique le pKa plus faible de l'anion lactate. Ainsi, bien que l'ion lactate soit plus hydrophile selon l'échelle des logP, **la CMC de 14LACT est plus faible que celle de 14C2.**. On a vu au Chapitre I que l'ajout d'un groupement capable de former des liaisons hydrogènes à la surface micellaire peut conduire à diminuer un peu la CMC, que ce soit par l'ajout d'un additif ou par modification de la tête polaire (paragraphe 3.1 2). Dans le cas du contre-ion lactate, le confinement du contre-ion à la surface micellaire permet sans doute la formation de liaisons hydrogènes, et peut donc favoriser la micellisation. Enfin, on observe une **faible différence de CMC entre 14PA et 14MAND**, ce qui indique que la présence du groupement hydroxyle sur le contre-ion ne favorise pas la micellisation dans ce cas.

11 *L'énergie libre d'hydratation de l'ion lactate est moins négative que celle de l'ion C2, mais son log P est inférieur (voir le Tableau 7 de l'Annexe II).*

- **BENZ vs C1, PA vs C2 et MAND vs LACT : effet du remplacement du méthyl terminal par un cycle aromatique**

L'effet du remplacement du méthyl terminal du contre-ion par un cycle aromatique sur la micellisation du gemini 14-2-14 peut aussi être étudié par la comparaison de **C1 et BENZ**, de **C2 et PA** et de **LACT et MAND**. Le remplacement du méthyl terminal de C2 par un cycle aromatique (PA) provoque également une diminution de la CMC (de 0,42 à 0,12 mM respectivement). Lorsqu'on compare les CMC de 14C1 et 14BENZ, l'effet est encore plus conséquent: bien que les CMC aient été réalisées à des températures différentes, la diminution constatée est très importante, de 0,61 mM pour 14C1(30°C) à 0,14 mM pour 14BENZ à 60°C. Dans le cas de 14LACT et 14MAND, la diminution de la CMC dûe au cycle aromatique est plus réduite (de 0,19 à 0,13 mM respectivement). Il est probable que les liaisons hydrogènes créees par les groupements hydroxyles à la surface des micelles ne soient pas les mêmes dans le cas de LACT et MAND. En d'autres termes, on peut imaginer que le cycle aromatique de MAND conduit à un confinement plus important du contre-ion mandelate grâce à l'interaction entre le cycle aromatique et les têtes ammoniums quaternaires, au détriment des liaisons hydrogènes stabilisantes mises en place avec les ions lactates.

2.5 Conclusion

Les études de l'effet du contre-ion sur la micellisation des gemini 14-2-14 présentées ci-dessus confirment la plupart des observations reportées dans la cinquième partie du Chapitre I sur les effets ioniques. Chaque famille a permis de distinguer des effets ioniques différents selon la structure chimique du contre-ion et la nature des atomes qui le composent. L'influence de plusieurs caractéristiques des anions sur la micellisation a été étudiée au sein des familles de gemini, parmi lesquelles l'hydrophilie joue un rôle déterminant. **L'effet défavorable des contre-ions hydrophiles sur la micellisation observé pour les gemini à petits contre-ions est généralement observé dans les autres familles.** La famille des carboxylates aliphatiques présente notamment une remarquable corrélation entre l'hydrophilie du contre-ion et la CMC.

L'étude de la famille des gemini 14 à petits contre-ions a toutefois montré que d'autres paramètres influencent la micellisation, et notamment le nombre d'hydratation du contre-ion. **Un nombre d'hydratation élevé semble favoriser davantage la micellisation, sans doute en raison**

du gain entropique provoqué par la libération des molécules d'eau lors du confinement des contre-ions sur les micelles. Bien que des éléments contradictoires aient été trouvés dans la littérature, cette hypothèse reste la plus solide pour expliquer les tendances observées pour la micellisation des gemini 14-2-14.

La famille des carboxylates aromatiques a cependant montré des exemples pour lesquels la corrélation entre la CMC des gemini et l'hydrophilie du contre-ion n'est pas systématique. Dans ce cas, la position du substituant hydroxyle est un facteur prépondérant pour la micellisation, qui peut être stabilisant lorsqu'il est placé près du carboxylate, ou déstabilisant s'il est placé en para du carboxylate. **La structure chimique du contre-ion influence donc la micellisation par son hydrophilie ou son hydrophobie, mais aussi pour des raisons d'encombrement stérique à l'interface micellaire.**

La famille des contre-ions orphelins fournit d'autres exemples intéressants. L'effet de l'ajout d'un groupement hydroxyle sur le carbone en alpha du carboxylate de l'ion propionate se traduit par une diminution sensible de la CMC. L'anion se trouve stabilisé par la présence de ce substituant, et les liaisons hydrogènes qu'il peut créer à la surface micellaire peuvent également contribuer à stabiliser les micelles. L'effet de la double charge négative sur le contre-ion réduit également la CMC, même si le contre-ion est plus hydrophile, comme dans le cas de 14-2-14 tartrate.

La présence d'un cycle aromatique sur le contre-ion se traduit systématiquement par une diminution de la CMC du gemini. Ceci est dû à la fois à la plus grande hydrophobie de ces anions, à la stabilisation de la charge négative apportée par la mésomérie dans le cas des benzoates, et à l'interaction de polarisation entre les cycles aromatiques riches en électrons et les cations ammoniums quaternaires. Des variations conséquentes sont cependant observées selon la position et le nombre de substituants de ces contre-ions pour les raisons stériques évoquées plus haut.

Cette étude a montré que l'effet du contre-ion sur la micellisation est le résultat d'une balance délicate dans laquelle plusieurs influences s'expriment de façon parfois synergique et parfois antagoniste. Pour une série d'ions X, lorsqu'il est possible d'isoler un de ces paramètres et de le faire évoluer indépendamment des autres, comme c'est le cas pour l'hydrophobie des contre-ions carboxylates aliphatiques pour m>2-3 ou pour les propriétés physiques des halogénures, on

observe une relation linéaire entre ce paramètre et la CMC du gemini. Les modifications structurales se traduisent cependant généralement par une modification de plusieurs des propriétés du contre-ion aux conséquences délicates à démêler, ce qui rend difficile la prévision a priori de la CMC en fonction du contre-ion. Les éléments détaillés ci-dessus permettent cependant d'éclaircir quelques effets couramment observés dans les systèmes de tensioactifs cationiques.

3 ETUDE DES MICELLES PAR COLORIMETRIE AVEC L'ORANGE DE METHYLE

On a vu au paragraphe 2.3.4 du Chapitre I que des colorants sont utilisés pour déterminer la CMC des tensioactifs. Pour cela, on choisit des colorants dont le spectre d'absorbance UV-visible est sensiblement modifié en présence de micelles par rapport à l'eau pure. Dans cette partie, nous allons nous concentrer sur l'une de ces molécules, le p-méthylaminoazobenzène sulfonate, plus connu sous le nom d'Orange de Méthyle[12], représenté à la Figure III-17 sous la forme du sel de sodium.

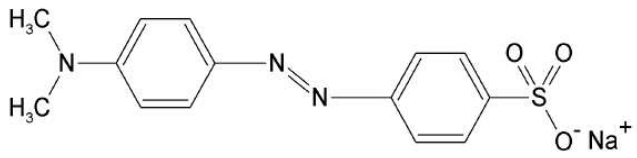


Figure III-17: Molécule d'orange de méthyle avec un contre-ion sodium.

Nous présenterons tout d'abord les principales caractéristiques de cette molécule et ses utilisations notamment avec les tensioactifs cationiques, avant de présenter l'étude colorimétrique des micelles de gemini 14-2-14 que nous avons réalisée pour plusieurs contre-ions différents. Nous terminerons par une étude de l'effet de la concentration de l'orange de méthyle sur son spectre d'absorbance en fonction de la concentration en gemini 14C1.

3.1 L'Orange de Méthyle : une molécule-espion pour la micropolarité

Le spectre d'absorbance de l'orange de méthyle dans l'eau présente une large bande à 467 nm, avec un épaulement à 418 nm (voir la Figure III-18). Selon Rinuy et al.[21], la bande à 467 nm est attribuée à la transition π-π* de la forme hydratée de l'orange de méthyle, tandis que la bande à 418 nm correspond à la transition π-π* de la forme non hydratée. Dans le 1,2-dichloroéthane, le spectre d'absorption de l'orange de méthyle est sensiblement différent, avec une unique bande principale correspondant à la forme non hydratée de la molécule. Le spectre d'absorbance réalisé à

12 *L'abréviation MO utilisée dans ce travail est issue de l'expression anglaise Methyl Orange.*

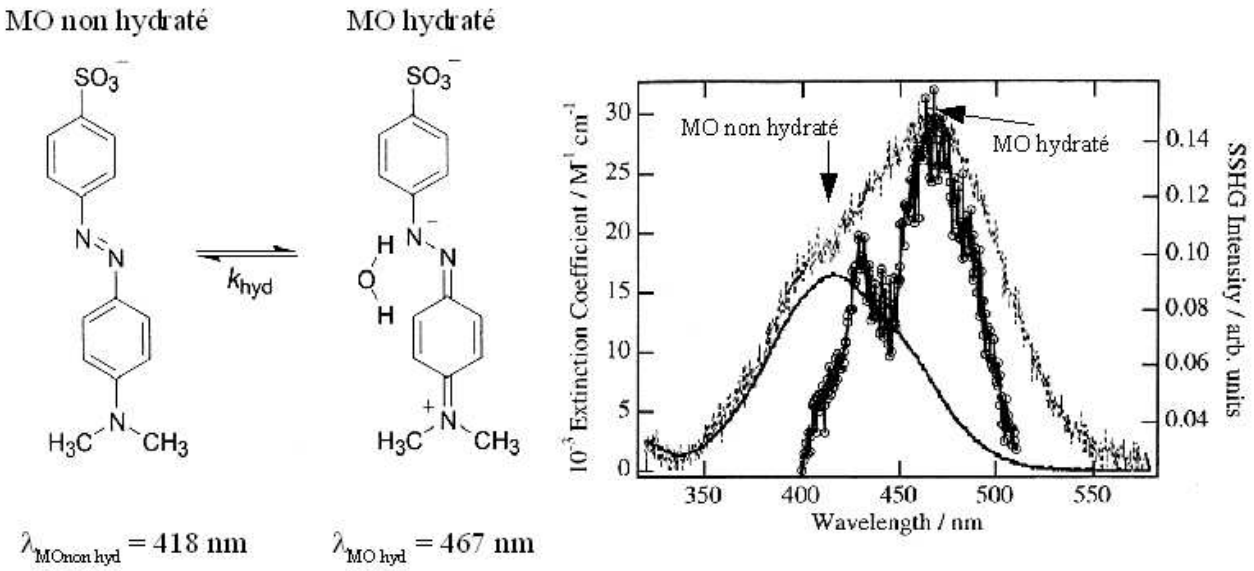


Figure III-18: Illustration de l'équilibre entre les formes hydratée et non hydratée de l'orange de méthyle, et spectres d'absorbance dans l'eau (ligne pointillée), dans le 1,2-dichloroéthane (DCE, ligne continue) et à l'interface eau-DCE (cercles ouverts). Illustration tirée de la référence [21]

l'interface eau-DCE présente deux bandes à 430 et 470 nm, indiquant la présence de la forme non hydratée et de la forme hydratée à l'interface.

- **Les spectres d'absorbance de l'orange de méthyle en fonction du solvant**

La longueur d'onde d'absorbance maximale de l'orange de méthyle permet de savoir si l'environnement de la molécule est favorable à sa forme hydratée ou non. Les spectres d'absorbance de cette molécule réalisés dans divers solvants montrent que la longueur d'onde d'absorbance maximale est largement influencée par la polarité du milieu (voir la Figure III-19). Les longueurs d'onde obtenues s'échelonnent de 394 nm pour le cyclohexane à 511 nm pour l'acide acétique[15]. Dans le cyclohexane, la forme non hydratée de l'orange de méthyle est placée dans un environnement apolaire qui conduit au décalage vers le bleu. Dans l'acide acétique, le milieu très polaire conduit au décalage vers le rouge de la longueur d'onde d'absorbance maximale.

- **Etude des tensioactifs cationiques avec l'orange de méthyle**

La sensibilité de l'orange de méthyle à la micropolarité de son environnement permet d'utiliser les variations de sa longueur d'onde d'absorbance maximale λ_{max} lorsqu'il est complexé à un tensioactif cationique. Karukstis et al. ont étudié les interactions de l'orange de méthyle et des tensioactifs cationiques CnTAB[15].

Longueur d'onde d'absorbance maximale λ_{max} de l'Orange de Méthyle dans différents solvants

Solvant	λ_{max} (nm)
Cyclohexane	394
Heptane	396
Benzene	406
Chlorobenzene	411
1,4-Dioxane	412
Acetone	412
Acetonitrile	416
Ethanol	417
Methanol	420
Dimethylformamide	421
Dimethyl sulfoxide	429
Ethylene glycol	442
Deuterium oxide	462
Water	462
Acetic acid	511

Figure III-19: Longueurs d'onde d'absorbance maximale de l'orange de méthyle dans différents solvants. Illustration tirée de la référence [15].

La Figure III-20 présente les spectres d'absorbance de l'orange de méthyle en présence de C_{18}TAB. Dans le cas A, la concentration en orange de méthyle reste constante, à 50 µM, tandis que la concentration de C_{18}TAB est variée de 0 à 0,500 mM. Lorsque MO est seul en solution (a), on obtient le spectre d'absorbance classique décrit ci-dessus. Lorsque le MO est en présence de C_{18}TAB à une concentration inférieure à sa CMC (0,100 mM, b), un pic apparaît à 375 nm, tandis qu'en présence de micelles de C_{18}TAB (0,500 mM, c) c'est un pic à 425 nm qui est obtenu. Dans le cas B, c'est le ratio MO:C_{18}TAB qui est varié pour une concentration constante de MO à 100 µM. La

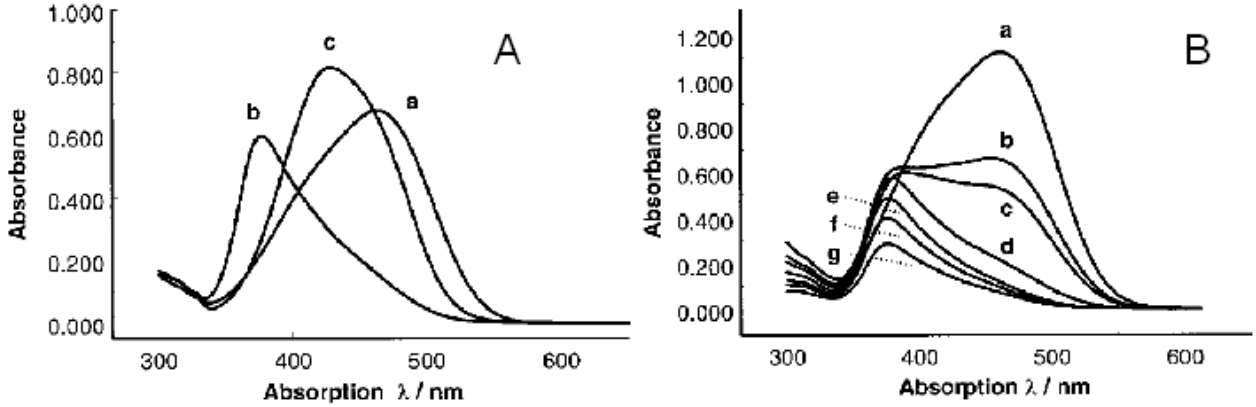


Figure III-20: A) Spectre d'absorbance de l'orange de méthyle (50 µM) dans a) 0mM, b) 0,100, c) 0,500 mM de C_{18}TAB. B) Spectres d'absorbance de l'orange de méthyle 100 µM en présence de C_{18}TAB pour plusieurs ratios MO:C_{18}TAB : a) 3:1, b)2:1, c)1,5:1, d) 1:1, e) 1:1,5, f) 1:2, g) 1:3.

concentration de C_{18}TAB est toujours largement inférieure à sa CMC, aussi le pic des micelles n'apparaît pas.

L'examen de ces deux séries de spectres permet de tirer plusieurs conclusions. **Les micelles de C_{18}TAB sont détectées lors de l'apparition du pic à 425 nm** (cas A, c). Les auteurs ont également noté que la longueur d'onde de ce pic varie de 428 ± 1 à 425 ± 1 nm lorsqu'on passe de C_{12}TAB à C_{18}TAB. Selon les auteurs, l'apparition de ce pic à plus faible longueur d'onde que lorsque l'orange de méthyle est dans l'eau peut être dûe à la position de cette molécule entre les têtes polaires cationiques, à la surface de la micelle. L'interaction électrostatique du sulfonate et de l'ammonium ainsi que l'hydrophobie de l'orange de méthyle favorise cette position. **La diminution de λ_{max} observée peut être attribuée à l'insertion de l'orange de méthyle entre les chaînes hydrophobes de tensioactifs, qui gênent son accès aux molécules d'eau et réduisent la polarité de son environnement.**

Le pic situé à 375 nm (cas A, b) a été attribué à la formation de paires d'ions C_{18}TAMO lorsque la concentration de C_{18}TAB est inférieure à sa CMC. L'analyse des spectres B, a-g montre que le complexe responsable de l'apparition du pic à 375 nm est de stoechiométrie 1:1, car le pic à 462 nm disparaît complètement pour la courbe d. La longueur d'onde de ce pic varie également lorsque la longueur de chaîne du tensioactif est allongée, de 377 ± 1 à 367 ± 1 nm lorsqu'on passe de C_{12}TAB à C_{18}TAB. De plus, on observe que l'absorbance de ce pic diminue lorsque la concentration en C_{18}TAB est augmentée. Enfin, d'autres expériences réalisées en fonction du temps (non représentées ici) montrent que l'absorbance de l'orange de méthyle à 375 nm diminue progressivement tandis qu'elle augmente légèrement à 350 nm, jusqu'à 800 s après le premier spectre. Les auteurs ont attribué cette diminution progressive à l'agrégation des molécules d'orange de méthyle entre elles pour former des dimères.

Cependant, l'apparition du pic à 375 nm a été observé pour de nombreux systèmes de tensioactifs et de polymères cationiques, et son origine a fait l'objet de débats[7]. Il a été attribué par exemple à l'aggrégation du MO avec des molécules tensioactives, à une isomérisation cis-trans de la molécule[13], ou à la formation d'une paire d'ions hydratés où le sulfonate du MO est lié au cation du tensioactif. Buwalda et al. ont réalisé de nombreuses études des interactions entre l'orange de méthyle et des tensioactifs cationiques parmi lesquels la série C_nTAB pour n=10 à 18

13 *Cette explication a cependant été écartée car des expériences de spectroscopie Raman ont montré que l'orange de méthyle conserve sa conformation trans lors de ses interactions avec des tensioactifs ou des protéines[6].*

(voir la Figure III-21) et des gemini n-s-n[6]. L'apparition d'un pic autour de 370 nm pour des solutions de gemini à des concentrations très inférieures à leur CMC a également été observée par cette équipe. Buwalda et al. attribuent ce phénomène à l'agrégation de l'orange de méthyle assistée par la présence de tensioactifs cationiques plutôt qu'à la formation de paires d'ions, car le grand décalage de 80 nm vers le bleu observé semble compatible avec une « agrégation H » de deux molécules d'orange de méthyle parallèles selon la théorie de l'exciton[6]. On observe cependant que pour une concentration de 25 µM d'orange de méthyle, ce pic n'apparaît pas pour C_{10}TAB (cas ◊ de la Figure III-21). Pour cette longueur de chaîne plus courte, il est nécessaire d'augmenter la

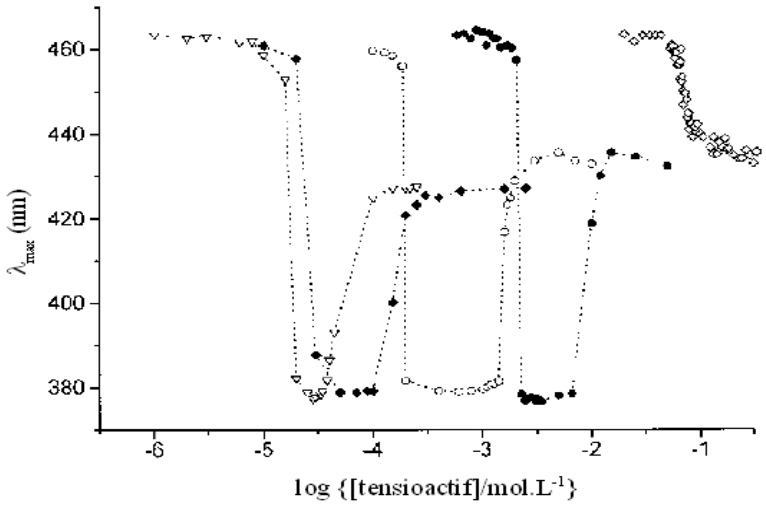


Figure III-21: Effet de tensioactifs cationiques CnTAB à 30°C sur la longueur d'onde d'absorbance maximale de l'orange de méthyle (25 µM), en fonction de la concentration du tensioactif en solution aqueuse : (◊) n=10, (•) n=12, (O) n=14, (♦) n=16, (∇) n=18.

concentration en orange de méthyle pour observer l'apparition du pic.

Les expériences représentées à la Figure III-21 représentent les profils classiquement obtenus lors de mesures de CMC par la méthode colorimétrique avec l'orange de méthyle. On observe que la longueur d'onde d'absorbance maximale λ_{max} en présence de micelles diminue de façon sensible lorsque la longueur du tensioactif est augmentée, comme l'avait également noté l'équipe de Karukstis et al.

3.2 Etude de l'absorbance de l'Orange de Méthyle en fonction de sa concentration, en présence de 14C1

Dans la partie bibliographique relative à la détermination de la CMC par colorimétrie

(voir le paragraphe 2.3.4 du Chapitre I), nous avons évoqué la nécessité d'utiliser une concentration minimale de colorant afin d'éviter d'influencer la micellisation du tensioactif étudié. Ceci est notamment nécessaire lorsque le colorant est chargé de signe opposé à celui du tensioactif, comme c'est le cas de l'orange de méthyle et des gemini n-s-n.

Nous avons étudié l'évolution du spectre d'absorbance de l'orange de méthyle en fonction de sa concentration, en présence de 14C1 à une concentration légèrement inférieure à sa CMC déterminée par conductimétrie (la concentration des solutions a été fixée à 0,5 mM de 14C1). La Figure III-22 présente une sélection de spectres de l'orange de méthyle, pour lesquels sa concentration s'échelonne de 0 à 80 µM.

Deux pics se distinguent : le premier à 360 nm correspond au pic évoqué un peu plus haut dont la cause fait encore débat, et le second à 435 nm est celui qui caractérise la présence de micelles. Le pic à 360 nm est le plus important, en particulier à haute concentration d'orange de

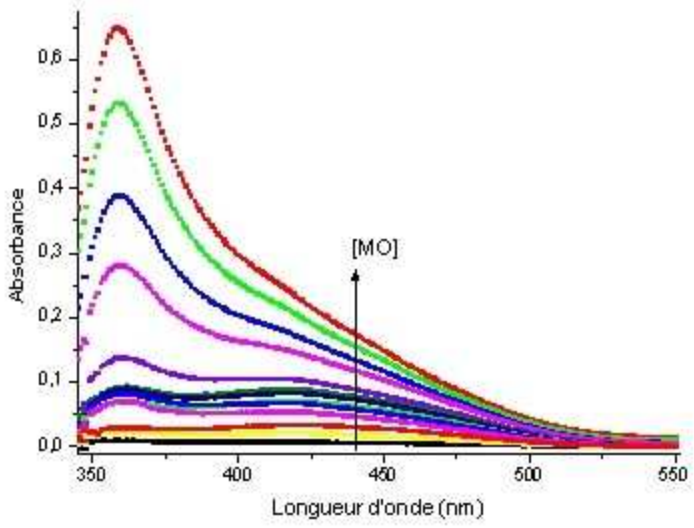


Figure III-22: Evolution du spectre d'absorbance de l'orange de méthyle en fonction de sa concentration (de 0 à 80 µM), en présence de 14C1 à 0,5 mM.

méthyle, tandis que le pic à 435 nm, bien visible à petite concentration de MO, disparaît progressivement au profit du premier. Aucun pic n'apparaît autour de 460 nm, ce qui indique que la totalité de l'orange de méthyle est impliquée dans une interaction avec le gemini, que ce soit avec des micelles ou par la formation d'agrégats ou de paires d'ions. A cette concentration de 14C1, l'orange de méthyle faiblement concentré permet de montrer qu'il y a des micelles présentes en

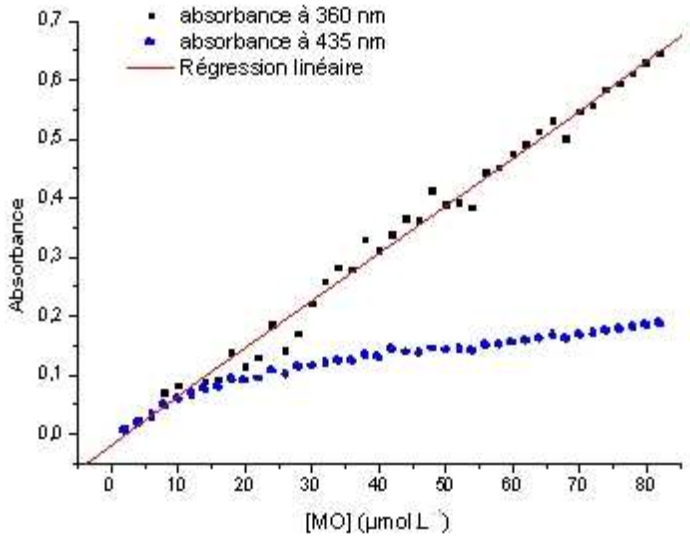


Figure III-23: Evolution de l'absorbance à 360 et 435 nm de l'orange de méthyle en présence de 14C1 à 0,5 mM.

solution. Lorsque la concentration de l'orange de méthyle augmente, le pic correspondant aux micelles est cependant éclipsé par celui à plus faible longueur d'onde qui semble croître beaucoup plus vite.

Nous avons tracé l'évolution de l'absorbance de ces deux pics en fonction de la concentration de l'orange de méthyle (voir la Figure III-23). On observe que l'absorbance à 360 nm croît de façon linéaire avec la concentration de l'orange de méthyle, tandis que la croissance de l'absorbance à 435 nm s'amortit au-delà de 10 µM de MO.

Ainsi, il semble qu'à chaque ajout d'orange de méthyle, la grande majorité des anions MO^- est impliquée dans la formation du système responsable du pic à 360 nm. Il est probable qu'à cette concentration de 14C1, une grande partie des ions 14^{2+} soient exclus des micelles et qu'ils interagissent préférentiellement avec l'orange de méthyle : la micellisation est encore largement concurrencée par cette interaction.

Dans une autre série de manipulations, nous avons étudié l'évolution du spectre d'absorbance de l'orange de méthyle (de 0 à 80 µM) en présence de 14C1 à très faible concentration (20 µM), soit en l'absence de micelles. La Figure III-24 présente l'ensemble des spectres réalisés, en fonction du rapport des concentrations de l'orange de méthyle et de 14C1 $\left(\frac{[MO]}{[14C1]}\right)$.

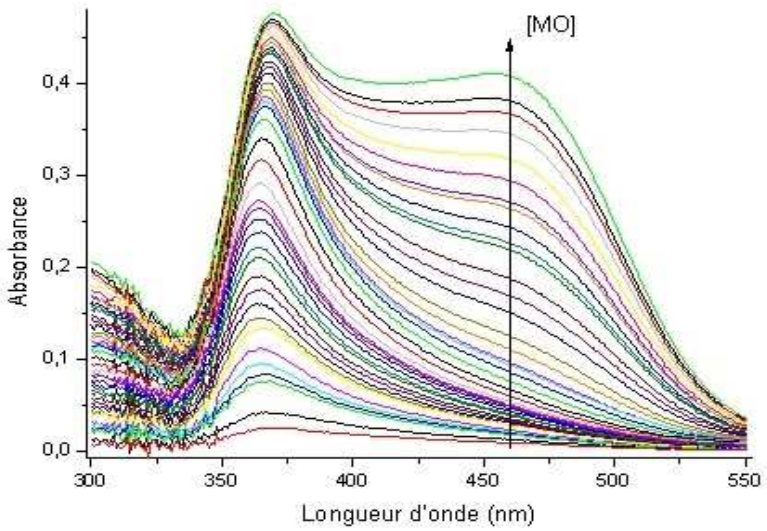


Figure III-24: Evolution des spectres d'absorbance de l'orange de méthyle en fonction de sa concentration (de 0 à 80 µM) en présence de 14C1 à une concentration très inférieure à sa CMC (50 µM).

Deux pics apparaissent successivement. Le pic à 365 nm apparaît à très faible concentration d'orange de méthyle. On observe qu'avec l'augmentation de [MO], ce pic se déplace légèrement vers le rouge, évoluant de 365 à 370 nm à haute concentration de MO. Le second pic, autour de 462 nm, apparaît à plus haute concentration d'orange de méthyle, et peut être imputé à l'apparition de la forme hydratée de l'orange de méthyle. On peut vérifier qu'aucun pic n'est visible entre 400 et 450 nm, ce qui indique que les micelles sont absentes de la solution.

La Figure III-25 présente l'évolution de l'absorbance à 365 et 462 nm en fonction du rapport $\frac{[MO]}{[14C1]}$, avec celle de l'absorbance à 360 nm obtenue dans la série d'expériences précédente, en présence de 14C1 à 0,5 mM.

On observe une rupture nette lorsque $\frac{[MO]}{[14C1]}$ est égal à 2. L'absorbance à 365 nm croît linéairement, avec la même pente que celle observée à 360 nm à haute concentration de 14C1, jusqu'à ce que le rapport des concentrations soit égal à 2. Au-delà, c'est l'absorbance à 462 nm qui décolle et augmente régulièrement avec la concentration de l'orange de méthyle.

De ces observations on peut déduire que le système responsable de l'apparition du pic à 365 nm respecte une stoechiométrie de 2 anions MO pour un gemini 14C1. Lorsque la

concentration de l'orange de méthyle est augmentée au-delà de deux MO pour un 14C1, les anions MO supplémentaires sont hydratés et absorbent le rayonnement UV à la longueur d'onde classiquement observée dans l'eau (462 nm). **Ceci laisse penser que le pic à 365 nm correspond**

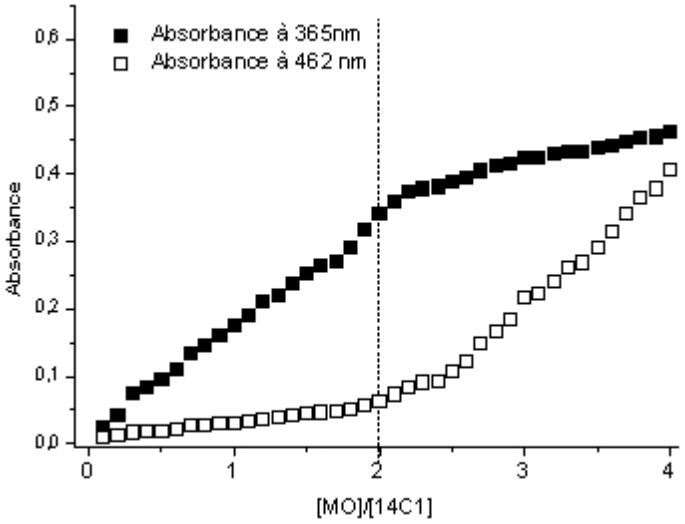


Figure III-25: Evolution de l'absorbance à 365 et 462 nm de l'orange de méthyle en présence de 14C1 (20 µM) en fonction du rapport $\frac{[MO]}{[14C1]}$.

davantage à la formation de « paires » d'ions 14^{2+}:2MO^- qu'à une agrégation de plusieurs ions MO^- et de 14^{2+}. Le gemini 14-2-14 à contre-ion MO a été synthétisé afin d'étudier ses propriétés, il est apparu que ce tensioactif est insoluble dans l'eau bouillante, de même que 10-2-10 MO qui a également été préparé. Une question émerge alors : le système responsable de l'apparition du pic est-il soluble dès lors que le gemini 14MO qui présente la même stoechiométrie ne l'est pas? On a vu au paragraphe 2.3.4 que lorsque le colorant est de signe opposé au tensioactif étudié, il y a un risque de précipitation du sel formé par le tensioactif et le colorant avant la micellisation. Dans ce cas, le précipité formé devrait échapper à la détection spectroscopique, ce qui n'est pas le cas ici puisque le pic à 365 nm augmente linéairement.

Pour finir, on peut noter que la valeur de la longueur d'onde de ce pic semble également sensible à la nature et à la concentration du tensioactif présent en solution. En effet, lorsque l'orange de méthyle est placé dans une solution concentrée de 14C1 comme dans la première série d'expériences, la longueur d'onde de ce pic est de 360 nm, tandis qu'elle est de 365 nm au

minimum à faible concentration de 14C1. De plus, lorsque le rapport $\frac{[MO]}{[14C1]}$ augmente, ce pic se décale vers le rouge de 5 nm comme nous l'avons noté plus haut. Dans la rapide revue bibliographique réalisée plus haut, des valeurs un peu plus élevées ont également été obtenues pour des tensioactifs monomériques (377 nm pour $C_{12}TAB$), et ont noté que cette valeur diminue avec l'allongement de la longueur de chaîne du tensioactif étudié. Ceci renforce l'hypothèse selon laquelle le système 14^{2+}:$2MO^-$ est soluble, puisqu'il demeure sensible à la polarité du milieu.

3.3 Etude de la micropolarité micellaire en fonction du contre-ion

Les études présentées ci-dessus ont montré que la longueur d'onde d'absorbance maximale de l'orange de méthyle est très sensible à la polarité du milieu dans lequel la molécule se trouve. Il nous a semblé intéressant d'étudier les micelles de gemini 14-2-14 pour différents contre-ions avec l'orange de méthyle comme sonde de la micropolarité micellaire.

Pour cela, nous avons préparé des solutions de gemini 14X à une concentration supérieure de 10% à leur CMC, afin de s'assurer de la présence de micelles, avec 25 µM d'orange de méthyle.

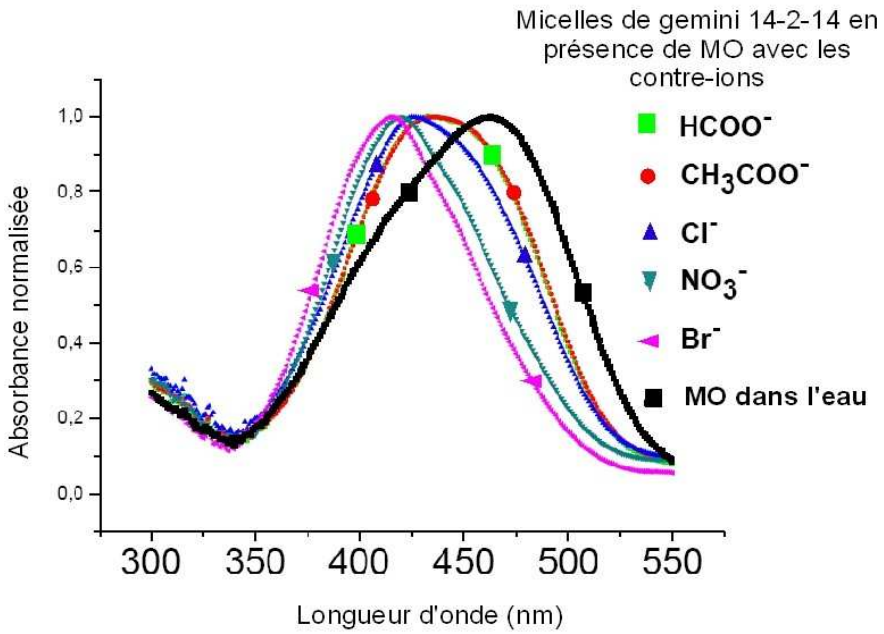


Figure III-26: Spectres d'absorbance de l'orange de méthyle (25 µM) seul dans l'eau et en présence de micelles de 14X pour X=C0, C1, CL, NO3, et BR ([14X]=1,1 CMC_{14X}).

Les contre-ions étudiés sont NO3, BR, CL, C0 et C1. La partie expérimentale décrit la procédure

utilisée en détail. La Figure III-26 présente les spectres d'absorbance normalisés[14] obtenus selon les contre-ions, avec le spectre de l'orange de méthyle seul en solution aqueuse.

On observe un décalage relativement important des spectres de l'orange de méthyle en fonction du contre-ion, entre 415 nm pour 14BR et 435 nm pour 14C1. La valeur de λ_{max} augmente selon l'ordre des contre-ions suivant : BR<NO3<CL<C0<C1, ce qui correspond à l'ordre observé pour les CMC et pour les degrés d'ionisation (voir la Figure III-27). Ainsi, **la valeur de la longueur d'onde d'absorbance maximale de l'orange de méthyle en présence de micelles de 14X reflète le degré d'hydratation des micelles.**

De plus, on observe que l'allure des spectres présentés à la Figure III-26 est différente, le pic étant plutôt fin avec un léger épaulement autour de 450 nm pour 14BR, et sensiblement plus « arrondi » pour 14CL, 14C0 et 14C1, avec un épaulement plus prononcé autour de 460 nm. **Ce deuxième pic correspond sans doute à la forme hydratée de l'orange de méthyle, dont la proportion augmente avec l'hydratation des micelles** par rapport à la forme non-hydratée qui prédomine dans les micelles de 14BR. **Ainsi, plus les micelles sont hydratées, plus la longueur d'onde du pic principal est élevée, et plus le pic correspondant à la forme hydratée de l'orange de méthyle est important.**

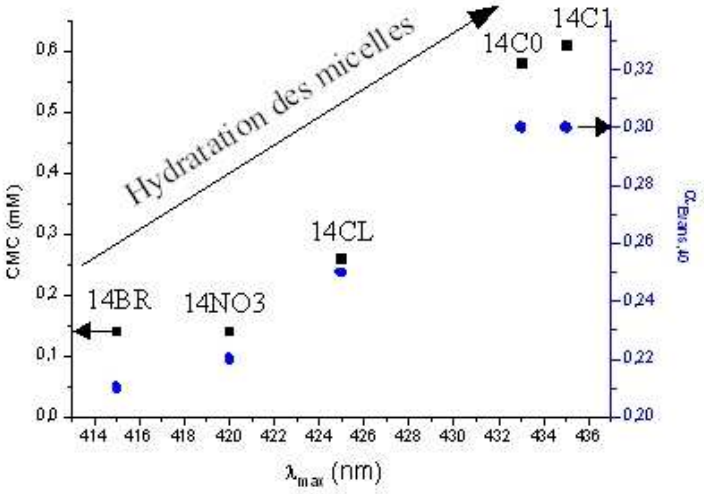


Figure III-27: Evolution de la longueur d'onde d'absorbance maximale de l'orange de méthyle λ_{max} en présence de micelles de 14X en fonction de leur degré d'ionisation $\alpha_{Evans,40}$, et de leur CMC, pour X=BR, NO3, CL, C0 et C1.

14 *Le coefficient d'extinction de l'orange de méthyle varie beaucoup avec la longueur d'onde et le temps, comme nous l'avons vu au paragraphe 3.1. Nous avons normalisé tous les spectres à une absorbance de 1 afin de mettre en valeur le décalage des longueurs d'onde.*

4 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

La grande diversité des contre-ions complexés au gemini 14-2-14 nous a permis d'étudier de nombreux effets ioniques sur la micellisation au cours de ce chapitre. La conductimétrie est une technique très utilisée pour la détermination de la CMC et du degré d'ionisation à laquelle nous nous sommes tout particulièrement intéressés dans un premier temps, afin de pouvoir en utiliser toutes les potentialités. Le calcul du degré d'ionisation par la méthode de Zana ayant montré ses limites, nous avons cherché à obtenir par le calcul des valeurs plus réalistes grâce à l'utilisation de l'équation d'Evans pour des micelles de même taille quel que soit le contre-ion. La méthode de Jalsenjak et Tezak que nous avons adaptée à l'étude des tensioactifs dimériques n'a pas rempli toutes ses promesses et doit être approfondie pour être validée sur une telle variété de systèmes. L'étude de ces modèles a beaucoup facilité la compréhension des mécanismes de la micellisation.

Les résultats présentés dans la deuxième partie sont au centre de ce travail puisqu'il s'agissait de démêler quels étaient les effets ioniques prépondérants qui influencent la micellisation des gemini 14-2-14. Au sein de chaque famille, l'impact des diverses modifications structurales entre les contre-ions liées à la modification de leurs propriétés physiques a été évalué et discuté. La formation de micelles en milieu aqueux est un phénomène induit par l'effet hydrophobe, la propension des chaînes hydrocarbonées à s'assembler afin de limiter leur contact avec les molécules d'eau. Cependant, dans le cas de tensioactifs ioniques, la répulsion électrostatique entre les têtes polaires s'oppose à l'agrégation sous forme de micelles. La micellisation est donc le résultat d'une balance entre deux forces contraires, l'une liée à l'hydrophobie des chaînes, l'autre à la nature ionique des têtes. Dans cette lutte, c'est l'effet hydrophobe qui est prépondérant, et l'allongement des chaînes aliphatiques se traduit par des variations importantes de la CMC, tandis que les modifications de la tête polaire ou de son contre-ion ont un impact beaucoup moins prononcé.

D'après nos observations, c'est l'hydrophilie du contre-ion qui influence principalement la micellisation : un contre-ion ayant une affinité forte pour le milieu aqueux ne contribue pas à favoriser la création des poches hydrophobes que sont les micelles, tandis qu'un contre-ion hydrophobe sera au contraire un bon promoteur de la micellisation. Ceci a été observé au sein de toutes les familles de gemini étudiées, avec toutefois quelques exceptions. La morphologie du

contre-ion et la position des substituants semblent également jouer un rôle, déterminant dans le cas des contre-ions aromatiques. En effet, le contre-ion confiné à la surface des micelles a une orientation plus ou moins contrainte par la liaison électrostatique avec la tête polaire, de sorte que si une partie du contre-ion hydrophile se trouve proche des chaînes apolaires, alors cette position extrêmement défavorable entrave la micellisation. Les contre-ions aromatiques ont cependant tous montré un effet favorisant plus ou moins la micellisation par rapport à l'ion bromure. L'interaction de polarisation entre le cycle benzénique riche en électrons et le cation ammonium de la tête polaire est responsable de cette affinité des contre-ions aromatiques pour l'interface micellaire.

L'hydratation du contre-ion est un autre paramètre qui nous a semblé émerger de notre étude des gemini à petits contre-ions. En effet, le nombre d'hydratation des ions se distingue de leur hydrophilie, mais évolue globalement à l'inverse de leur taille. Lors de la micellisation, une partie des contre-ions hydratés se lie aux têtes polaires à la surface micellaire en se déshydratant : la libération des molécules d'eau induite par cette association se traduit par un gain entropique favorable à la micellisation. Selon ce raisonnement, un grand nombre d'hydratation du contre-ion serait un facteur favorable à la micellisation, qui pourrait expliquer la faible CMC du gemini 14-2-14 fluorure par rapport à ses homologues phosphate et formiate notamment.

La troisième partie de ce chapitre a été consacrée à l'étude de l'hydratation des micelles en fonction du contre-ion par l'intermédiaire de l'absorbance UV de l'orange de méthyle. Ce colorant a la propriété d'absorber la lumière à des longueurs d'onde très différentes selon la polarité du milieu dans lequel il se trouve et selon son état d'hydratation. La position de l'orange de méthyle entre les têtes polaires des gemini micellisés lui permet d'être une sonde efficace de l'hydratation de l'interface, et nous avons pu voir que la longueur d'onde de ce colorant introduit dans une solution micellaire de gemini 14-2-14 X évolue selon le degré d'ionisation des micelles. Cette caractéristique intéressante peut faire de l'orange de méthyle un outil pratique et rapide pour évaluer ou suivre l'évolution de l'hydratation de l'interface micellaire lors de changements de concentration, de température, ou de l'ajout de sels ou d'additifs par exemple.

5 PARTIE EXPERIMENTALE

5.1 Conductimétrie

5.1.1 Manipulation

Les mesures de conductivité ont toutes été réalisées à l'aide d'un conductimètre Consort NV C830 (Belgium), doté d'une électrode Platine SK10T (constante de cellule égale à 1.0 cm^{-1}). Ces mesures sont évidemment très sensibles à la présence d'ions parasites, on veillera donc à réaliser un nettoyage méticuleux de la verrerie et de l'électrode utilisées, en rinçant tout le matériel trois fois avec de l'eau ultrapure avant toute utilisation. Le montage peut-être considéré comme propre lorsque des valeurs de conductivité≤ 2 $\mu S.\ cm^{-1}$ sont obtenues pour l'eau ultrapure (Purelab Prima Elga, 18.2 $M\Omega.cm^{-1}$). Les données sont traitées avec le logiciel OriginPro 7.5.

Une solution de départ de concentration C_0 jusqu'à 10 fois supérieure à la valeur de la CMC escomptée est préparée dans un volume V_0 d'eau ultrapure (2 à 10 mL). Un soin tout particulier doit être apporté lors de la pesée et de la préparation de cette solution S_0 dont la concentration doit être connue avec précision. Un volume V_1 connu (de 5 à 17 mL) d'eau ultrapure est également préparé dans un tube en verre, thermostaté à l'aide d'un bain-marie à30°C ou à 60°C selon la solubilité du gemini. Des volumes constants de la solution de concentration C_0 conservée à la même température sont ajoutés à ce volume V_1 d'eau ultrapure, à l'aide d'un pipetman (incréments typiques de 100µL) ou d'une microseringue. La conductivité est relevée après chaque addition de solution S_0 (30 s à une minute sont nécessaires à la stabilisation de la valeur de conductivité), et tracée en fonction des concentrations croissantes calculées. L'homogénéisation du milieu est assurée mécaniquement par agitation manuelle de l'électrode.

5.1.2 Traitement des résultats

La détermination de la CMC et des pentes S_1 et S_2 a été faite par l'utilisation de la régression logistique détaillée au paragraphe 1.1 de ce chapitre. Les calculs des degrés d'ionisation α_{Zana} et $\alpha_{Evans,40}$ ont été détaillés dans le même paragraphe, de même que celui de l'énergie libre de micellisation $\Delta G_{M,40}$. Le Tableau III-3 suivant rassemble l'ensemble des résultats obtenus par cette

méthode, c'est-à-dire les CMC et les pentes S_1 et S_2, pour tous les systèmes sur lesquels cette méthode a été employée.

Gemini	*T(°C)*	*CMC en mM*	*S_1 en S.cm².mol⁻¹*	*S_2 en S.cm².mol⁻¹*	*Degré d'ionisation α_{Zana}*	*λ_X (25°C)*	*λ_X (T)*	*Degré d'ionisation $\alpha_{Evans,40}$*	*Energie libre de micellisation $\Delta G_{M,40}$*
14NO3	30	0,14	173,81	43,17	0,25	71,42	78,56	0,22	-27,46
14BR	30	0,14	204,62	54,48	0,27	78,1	85,91	0,21	-27,25
14CL	30	0,26	184,04	54	0,29	76,35	83,99	0,25	-24,66
14F[a]	30	0,64	186,85	103,93	0,43	55,4	60,94	x	
14PH	30	1,23	104,63	60,78	0,58	36	39,6	0,34	-18,43
14C0	30	0,58	145,85	62,36	0,43	54,6	60,06	0,3	-21,36
14C1	30	0,61	119,33	57,38	0,48	40,9	44,99	0,3	-21,21
14C2	30	0,42	105,3	56,6	0,54	35,8	39,38	0,32	-21,63
14C3	30	0,35	86,9	45,37	0,52	32,6	35,86	0,34	-22,08
14C5	30	0,23	82,33	30,48	0,37	30,6	33,66	0,27	-24,7
14C7	30	0,12	80[b]	7,49	0,09	25,71	28,28	0,09	-30,43
14TART	30	0,06	154,56	64,48	0,42	119,2	131,12	0,3	-28,16
14PA	30	0,12	101,14	46,18	0,46	30,6	33,66	0,27	-26,7
14MAND	30	0,13	112,2	52,9	0,47	30[c]	33,66	0,26	-26,66
14TFA	30	0,14	114,07	57,39	0,50	44,4	48,84	0,35	-24,57
14LACT[d]	30	0,19	116,74	46,43	0,40	38,8	42,68	0,26	-25,47
14MeOAc	30	0,61	88,26	59,88	0,68	32,6	35,86	0,4	-19,46
14I	60	0,10	201,57	98,85	0,49	76,8	130,56	x	
14SAL	60	0,08	90,5	12,81	0,14	36	61,2	x	
14BENZ	60	0,14	91,33	43,14	0,47	32,4	55,08	x	
14MHB	60	0,17	92,19	41,15	0,45	x	x	x	
14PA	60	0,19	100	42,76	0,43	30,6	52,02	x	
14MAND	60	0,23	104,48	46,19	0,44	x	x	x	
14PHB[e]	60	0,32	90,8	36,8	0,41	x	x	x	
14DHB	60	0,36	75,21	31,26	0,42	x	x	x	
14BR	60	0,24	197,68	63,26	0,32	78,1	132,77	x	

Tableau III-3: Tableau récapitulatif des résultats obtenus par la méthode conductimétrique. Voir le texte pour les cas a), b), c) d) et e).

- **Les conductivités ioniques molaires à 25°C λ_X** ont été trouvées dans le CRC Handbook of Chemistry and Physics (85th edition)[8] sauf celles de C5 et C7 qui viennent de l'ouvrage de Marcus Yizhak, Ion Properties[25]. Le calcul des conductivités ioniques molaires à une température quelconque a été fait avec l'équation I-29 : $\lambda°_{i,T} = \lambda°_{i,25°C}[1+0{,}02(T-25°C)]$

- **Mesures à 60°C :** Les mesures réalisées à 60°C présentées en bas de tableau ont donné des valeurs de S_1 plus faibles que les valeurs théoriques attendues. Prenons l'exemple de 14BR à 60°C. La conductivité ionique molaire de l'ion bromure est de 132,77 $S.cm^2.mol^{-1}$ à 60°C, ce qui porte la conductivité ionique molaire théorique de 14 BR à au moins 280 $S.cm^2.mol^{-1}$ (en estimant la conductivité ionique molaire du gemini 14-2-14 à 20 $S.cm^2.mol^{-1}$). Or, S_1 mesuré n'est que de 197 $S.cm^2.mol^{-1}$ seulement, ce qui représente environ les deux-tiers de la valeur attendue. On retrouve plus ou moins cet écart pour les autres mesures réalisées à 60°C, que nous avons attribué au conductimètre, dont la gamme de température d'utilisation préconisée par le fabricant est de 4 à 40°C seulement. Pour preuve, nous avons mesuré la conductivité molaire de la solution-étalon de KCl 0,01 M à 60°C après avoir étalonné le conductimètre à 25°C avec cette solution. L'équation I-29 pour une température T de 60°C devient $\lambda^\circ_{i,60°C} = 1{,}7\lambda^\circ_{i,25°C}$, ce qui implique que la conductivité molaire totale de la solution Λ à 60°C est aussi 1,7 fois supérieure à Λ de la même solution à 25°C. La conductivité κ est proportionnelle à la conductivité molaire Λ (équation I-25) de sorte que pour la même solution S, on a également $\kappa_{S,60°C} = 1{,}7\kappa_{S,25°C}$. Ainsi, nous devrions obtenir un rapport de 1,7 environ entre les conductivités de la solution de KCl à 60°C et à 25°C. Or, nous avons étalonné le conductimètre avec la valeur théorique de la solution-étalon indiquée par le fabricant, $\kappa_{KCl,25°C}$ =1,41 $mS.cm^{-1}$, et la conductivité de cette solution mesurée à 60°C n'est que de 1,33 $mS.cm^{-1}$. Le rapport est de 0,94 au lieu de 1,7, ce qui permet de comprendre les écarts de conductivité molaire observés sur les solutions de gemini.

Nous avons reporté cependant les CMC obtenues par cette méthode, car les transitions sont visibles pour tous les produits étudiés à cette température. En outre, les écarts de CMC observés pour les systèmes étudiés à 30°C et à 60°C (14PA, 14MAND, 14BR) sont cohérents. Cependant, les valeurs absolues des pentes S1 et S2 n'ont pas été utilisées dans le cadre d'un calcul des degrés d'ionisation $\alpha_{Evans,40}$, car elles ne correspondent pas aux conductivités ioniques molaires des anions. Les énergies libres de micellisation $\Delta G_{M,40}$ de ces systèmes ne sont donc pas reportées non plus pour les systèmes étudiés à 60°C.

- **Cas a)**

Le gemini 14F présente des problèmes de stabilité (voir le paragraphe 4.5 du Chapitre II) très rapidement après la synthèse, aussi nous avons réalisé la mesure conductimétrique juste après. La valeur de la pente S_1 est un peu trop élevée (185 $S.cm^2.mol^{-1}$) par rapport à la valeur attendue

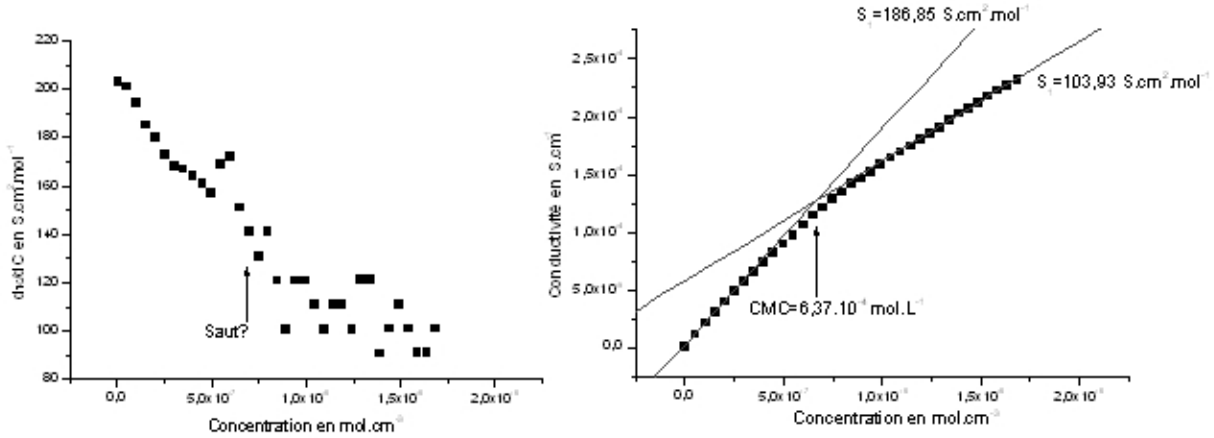


Figure III-28: Traitement de la mesure conductimétrique de 14F. A gauche, la régression logistique n'a pas permis de distinguer de saut sur la courbe de dκ/dC en fonction de C. A droite, valeurs retenues pour la CMC et les pentes S_1 et S_2 de 14F.

(140 à 150 $S.cm^2.mol^{-1}$), indiquant que des espèces plus mobiles sont présentes, ce qui est cohérent avec l'hypothèse d'une dégradation du gémini. La régression logistique n'a pas permis de trouver un saut correspondant à la CMC selon la méthode utilisée pour les autres gemini (voir la Figure III-28) aussi nous avons procédé par les simples régressions linéaires avant et après la rupture de pente pour déterminer la CMC et les pentes S_1 et S_2 de 14F. L'équation d'Evans n'a pas pu être utilisée dans ce cas, car les valeurs de S_1 et de S_2 sont trop élevées pour pouvoir coincider avec $\lambda_X(F)$.

- **Cas b)**

La pente S1 réelle issue de la régression logistique de la courbe expérimentale est très faible (24 $S.cm^2.mol^{-1}$) comparée à la valeur attendue de 80 S.cm2.mol-1, estimée par extrapolation des valeurs de C3 et de C5. Nous avons attribué cette chute de la conductivité à la formation de paires d'ions à faible concentration, en raison de la grande hydrophobie du contre-ion C7. Le calcul du degré d'ionisation α_{Zana} a été fait avec la valeur estimée de S_1 et la valeur réelle de S_2.

- **Cas c)**

La valeur de la conductivité ionique molaire de l'ion mandelate à 25°C n'a pas été trouvée dans la littérature, aussi nous avons utilisé celle de phénylacétate.

- **Cas d)**

La valeur de la CMC de 14LACT a été déteminée par tensiométrie à $1{,}9.10^{-4}$ mol.L^{-1} à la température ambiante de 21°C (résultat non présenté).

- **Cas e)**

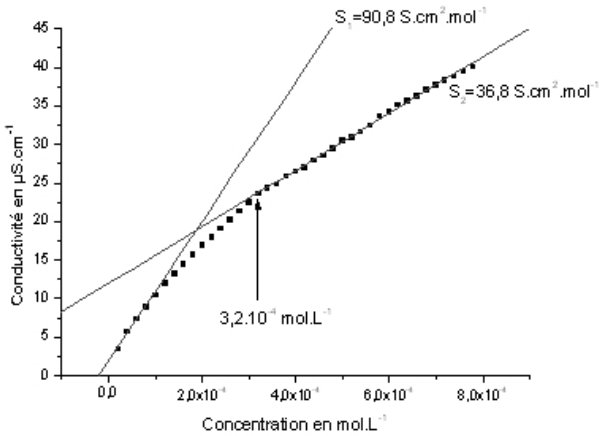


Figure III-29: Traitement de la mesure conductimétrique de 14PHB. L'allure de la courbe avant la CMC semble indiquer la formation de paires d'ions. La régression logistique menée sur dκ/dC en fonction de C n'a pas permis de déterminer une valeur de S_1 (non représenté) aussi nous avons adopté les valeurs notées sur la figure.

La régression logistique n'a pas permis de trouver un saut correspondant à la CMC selon la méthode utilisée pour les autres gemini (voir la Figure III-29) car la courbe s'écarte de la linéarité avant la transition. Nous avons procédé par les simples régressions linéaires avant et après la rupture de pente pour déterminer les pentes S_1 et S_2 de 14PHB, et la CMC a été déterminée comme indiqué sur la figure. L'équation d'Evans n'a pas été utilisée dans ce cas pour les mêmes raisons que les autres résultats obtenus à 60°C.

Les énergies libres de micellisation ΔG_M ont été calculées en utilisant l'équation I-20 réduite au cas où Ω=2 lorsque le gemini est accompagné de contre-ions monovalents, ce qui est le cas majoritaire, et au cas où Ω=1 pour les gemini tartrates.

5.2 Colorimétrie avec l'orange de méthyle

- **Etude de l'absorbance de l'orange de méthyle en fonction de sa concentration, en présence de 14C1.**

Une solution-mère d'orange de méthyle, dont la concentration est connue très précisément, est préparée au préalable (environ 1 mM). On met 3 mL de solution de 14C1 (0,5 M pour la solution micellaire et 20 µM pour la solution diluée) dans une cuvette rectangulaire en quartz introduite dans le spectrophotomètre UV-vis Varian Cary 300. De petits volumes (quelques microlitres) de la solution-mère d'orange de méthyle sont ajoutés avec une microseringue à la solution de tensioactif entre chaque acquisition de spectre UV entre 350 et 550 nm, jusqu'à [MO] = 80 µM. Le volume des ajouts est ajusté de façon à augmenter régulièrement la concentration d'orange de méthyle dans la cellule. On veille notamment à bien mélanger l'orange de méthyle ajouté en agitant la solution dans la cuvette avec l'aiguille de la seringue. Les spectres sont réalisés avec une résolution de 1 nm et une vitesse de 600 $nm.min^{-1}$. Les logiciels Microsoft Excel et OriginPro 7.5 sont utilisés pour le calcul des volumes de solution-mère d'orange de méthyle à ajouter et des concentrations correspondantes, et pour le traitement des résultats.

- **Etude de la micropolarité micellaire en fonction du contre-ion**

Une solution-mère d'orange de méthyle est préparée (2,78 mM) au préalable, ainsi qu'une solution du tensioactif étudié à une concentration égale à 1,1 fois sa CMC déterminée par conductimétrie. 18 µL de la solution-mère d'orange de méthyle sont ajoutés à 1982 µL de solution de tensioactif dans une cellule rectangulaire en quartz, ce qui correspond à une concentration de 25µM d'orange de méthyle. La cellule est introduite dans un spectrophotomètre UV-vis Varian Cary 300, et le spectre est réalisé entre 350 et 550 nm, avec une résolution de 1 nm et une vitesse de 600$nm.min^{-1}$. Les spectres sont ensuite traités avec le logiciel OriginPro 7.5 ; ils ont été normalisés afin de bien mettre en évidence les décalages observés pour la longueur d'onde d'absorbance maximale.

Bibliographie

(1) Anacker, E. W. & Underwood, A.J. (**1981**) *J. Phys. Chem.*, *85*, p. 2463.

(2) Bakshi, M. S., Singh, J., Singh, K. & Kaur, G. (**2004**) *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *234*, p. 77.

(3) Berthier, D., Buffeteau, T., Leger, J., Oda, R. & Huc, I. (**2002**) *J. Am. Chem. Soc.*, *124*, p. 13486.

(4) Bijma, K. & Engberts, J. (**1997**) *Langmuir*, *13*, p. 4843.

(5) Brizard A., Oda R. & Huc I. (**2005**) Chirality Effects in Self-assembled Fibrillar Networks in *Low Molecular Mass Gelator*, Springer Berlin / Heidelberg.

(6) Buwalda R. T. & Engberts J. B. F. N. (**2001**) *Langmuir*, *17*, p. 1054.

(7) Buwalda R. T., Jonker J. M. & and Engberts J. B. F. N. (**1999**) *Langmuir*, *15*, p. 1083.

(8) David R. Lide ed. (**2005**) *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*, CRC Press (Ed.), Boca Raton, FL.

(9) Debnath, S., Dasgupta, A., Mitra, R. & Das, P. (**2006**) *Langmuir*, *22*, p. 8732.

(10) Gamboa C, Rios H. & Sepulveda L. (**1989**) *J. Phys. Chem.*, *93*, p. 5540.

(11) Jalsenjak N. & Tezak D. (**2004**) *Chem. Eur. J.*, *10*, p. 5000.

(12) Jansson, M. & Stilbs, P. (**1987**) *J. Phys. Chem.*, *91*, p. 113.

(13) Jiang, N., Li, P., Wang, Y., Wang, J., Yan, H. & Thomas, R. (**2004**) *J. Phys. Chem. B*, *108*, p. 15385.

(14) Jiang, N., Li, P., Wang, Y., Wang, J., Yan, H. & Thomas, R.K. (**2005**) *J. Colloid Interface Sci.*, *286*, p. 755.

(15) Karukstis K. K.,Savin D. A., Loftus C. T., D'Angelo N. D. (**1998**) *J. Colloid Interface Sci.*, *203*, p. 157.

(16) Lissi, E., Abuin, E., Ribot, G., Valenzuela, E., Chaimovich, H., Araujo, P., Aleixo, R. M. V. & Cuccovia, I.M. (**1985**) *J. Colloid Interface Sci.*, *103*, p. 139.

(17) Moroi Y., Murata Y., Fukuda Y., Kido Y., Seto W. & Tanaka M. (**1992**) *J. Phys. Chem.*, *96*, p. 8610.

(18) Myers D. (**2006**) *Surfactant Science and Technology*, Wiley, New York.

(19) Oda, R., Huc, I., Schmutz, M., Candau, S. J. & MacKintosh, F.C. (**1999**) *Nature*, *399*, p. 566.

(20) Perez-Rodriguez, M., Prieto, G., Rega, C., Varela, L., Sarmiento, F. & Mosquera, V. (**1998**) *Langmuir*, *14*, p. 4422.

(21) Rinuy J., Piron A., Brevet P. F., Blanchard-Desce M. & Girault H. H. (**2000**) *Chem. Eur. J.*, *6*, p. 3434.

(22) Sugihara G., Nakamura A. A., Nakashima T.-H., Araki Y.-I., Okano T. & Fujiwara M. (**1997**) *Coll. Polym. Sci.*, *275*, p. 790.

(23) Sugihara, G., Era, Y., Funatsu, M., Kunitake, T., Lee, S. & Sasaki, Y. (**1997**) *J. Colloid Interface Sci.*, *187*, p. 435.

(24) Thalody, B. & Warr, G.G. (**1997**) *J. Colloid Interface Sci.*, *188*, p. 305.

(25) Yizhak M. (**1997**) *Ion properties*, Marcel Dekker Inc..

(26) Yu, H., Narusawa, H., Itoh, K., Oshi, A., Yoshino, N., Ohbu, K., Shirakawa, T., Fukada, K., Fujii, M., Kato, T. & Seimiya, T. (**2000**) *J. Colloid Interface Sci.*, *229*, p. 375.

(27) Zana R. (**2004**) *Gemini Surfactants*, Raoul Zana and Jiang Xia (Ed.), Surfactant Science Series.

(28) Zana R. & Xia J. (**2004**) *Gemini Surfactants*, Raoul Zana and Jiang Xia (Ed.), Surfactant Science Series.

(29) Zana, R. (**1980**) *J. Colloid Interface Sci.*, *78*, p. 330.

CHAPITRE IV. ÉTUDE DE L'EFFET DE CONTRE-ION SUR LA SOLUBILITÉ DES GEMINI n-2-n ET SUR LA MORPHOLOGIE DES AGREGATS FORMÉS EN SOLUTION AQUEUSE

INTRODUCTION

L'étude de l'influence du contre-ion sur la micellisation des gemini n-2-n présentée au chapitre précédent a montré des effets complexes en fonction de la structure chimique du contre-ion. Nous avons vu dans la partie bibliographique que la micellisation n'est pas le seul phénomène affecté par les effets ioniques, bien au contraire. La solubilité des tensioactifs ioniques notamment est très sensible à la nature du contre-ion car elle dépend pour partie de l'état solide adopté par ces molécules. Or, la stabilité de la forme solide est plus influencée que la micellisation par l'interaction entre la tête polaire ionique et son contre-ion plutôt que par la partie hydrophobe des tensioactifs. L'étude de la température de Krafft des gemini n-2-n en fonction du contre-ion et de la longueur de la chaîne hydrophobe fera l'objet de la première partie de ce chapitre. Les divers effets structuraux des contre-ions seront étudiés par famille, de la même façon que pour la micellisation. Nous décrirons ensuite l'aspect des solutions de gemini n-2-n en fonction du contre-ion à une température supérieure à leur T_K, et leur évolution après refroidissement, en les reliant lorsque c'est possible à la morphologie des agrégats observés par microscopie. Nous montrerons que les gemini n-2-n présentent une grande diversité morphologique qui évolue selon la nature et la taille du contre-ion.

1 SOLUBILITÉ ET TEMPÉRATURE DE KRAFFT DES GEMINI n-2-n

La solubilité d'un tensioactif ionique peut être évaluée par la mesure de sa température de Krafft comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique. La T_K est la température minimale à laquelle un tensioactif solide hydraté se dissous dans l'eau et forme des micelles. La détermination de la T_K peut se faire par conductimétrie ou par simple observation de l'aspect du mélange à l'oeil nu en fonction de la température. La partie expérimentale de ce chapitre décrit en détail les procédures utilisées. Les T_K des gemini 14-2-14, 18-2-18 et 22-2-22 reportées ici en fonction du contre-ion ont toutes été déterminées pour des solutions à 3 mM.

1.1 Les gemini à petits contre-ions

La Figure IV-1 présente les T_K des gemini n-2-n en fonction du contre-ion pour n=14, 18 et 22, représentées par ordre de T_K décroissant, par analogie avec la représentation de la CMC en fonction du contre-ion (Figure III-5) qui avait été faite par ordre de CMC croissant. Si on retrouve l'ordre de Hofmeister en abscisse dans le cas de la CMC, on observe ici une inversion du côté des anions kosmotropes : bien que l'ion PH soit aussi hydrophile que l'ion F, les T_K des gemini PH sont plus élevées que celles des gemini fluorures. Du côté des ions chaotropes en revanche, on retrouve

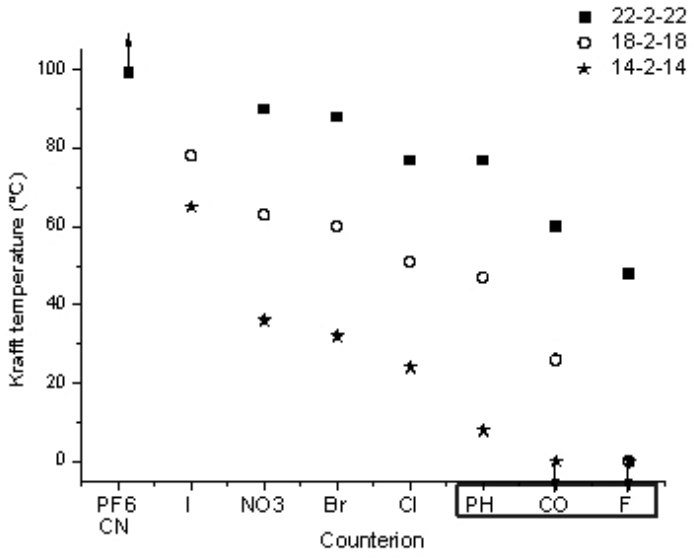


Figure IV-1: Température de Krafft des gemini 14-2-14, 18-2-18 et 22-2-22 en fonction du contre-ion. Les T_K de 14C0, 14F et 18F sont inférieures à 4°C tandis que celles de 14PF6 et 14CN sont supérieures à 95°C.

l'ordre original de Hofmeister : PF6-CN>I>NO3>BR>CL, les T_K des gemini 14-2-14 X évoluant dans l'ordre inverse de leur CMC. Ainsi, l'évolution de la T_K en fonction de la CMC n'est pas

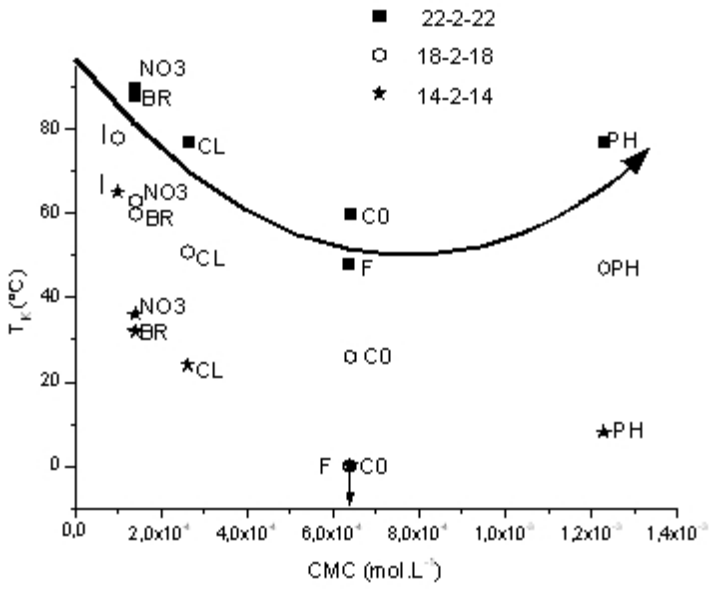


Figure IV-2: Evolution pour les petits anions X de la T_K des gemini 14-2-14 X, 18-2-18 X et 22-2-22 X en fonction de la CMC à 30°C des gemini 14-2-14 X (sauf la CMC de 14I qui a été déterminée à 60°C).

systématiquement décroissante, mais plutôt en U comme le montre la Figure IV-2.

- **Effet des halogénures sur la T_K des gemini n-2-n**

Les gemini halogénures constituent une classe particulière parmi les gemini à petits contre-ions car ce sont des ions monoatomiques qui appartiennent à la même colonne de la classification périodique. La Figure IV-3 permet d'étudier les relations entre les propriétés physiques des contre-ions X et les températures de Krafft des gemini 14-2-14, 18-2-18 et 22-2-22 à contre-ions halogénures. Contrairement aux études relatives à la micellisation présentées au Chapitre III, nous disposons ici de valeurs exploitables pour les quatre gemini halogénures. La T_K des gemini halogénures augmente avec l'énergie libre d'hydratation (A), la polarisabilité (B) et le rayon ionique (C). On observe que si les tendances sont les mêmes quelle que soit la longueur de chaîne du gemini n_c, les relations entre la T_K et les propriétés physiques présentées ne sont pas linéaires. L'écart entre les T_K en fonction de la longueur de chaîne se creuse davantage lorsque le contre-ion est plus hydrophile, moins polarisable ou plus petit.

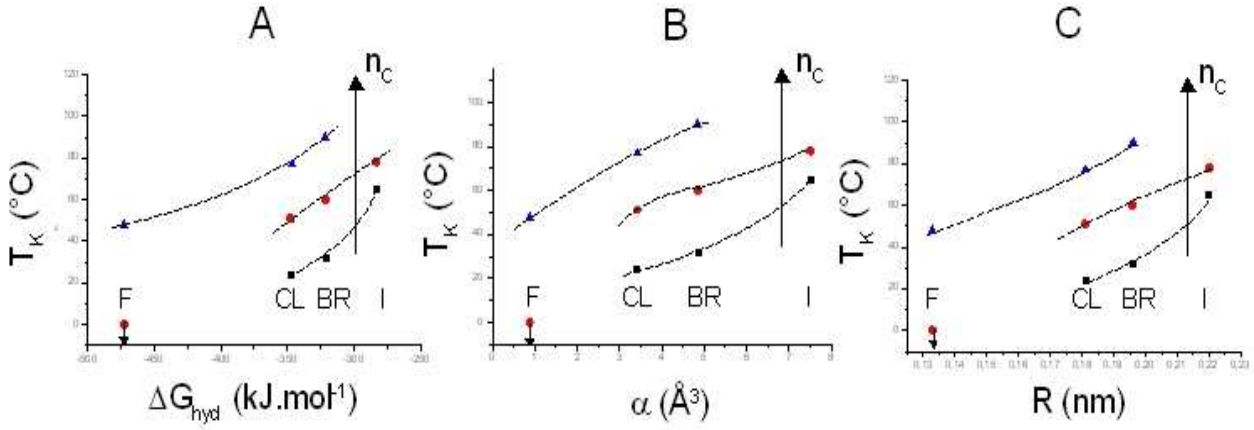


Figure IV-3: Températures de Krafft des gemini n-2-n à contre-ion halogénure (n=14 (■), 18 (●) et 22 (▲)) en fonction de A) L'énergie libre d'hydratation ΔG_{hyd}, B) La polarisabilité α, et C) Le rayon ionique R. (Les lignes ne sont que des guides pour le regard.)

Si on s'inspire du Schéma 1 de l'Annexe I décrivant la dissolution d'un sel, on peut représenter la dissolution du tensioactif sous forme solide hydratée[1] qui se produit à la T_K comme une succession de trois étapes (voir la Figure I-17 et le Schéma IV-1 ; voir également pour rappel les paragraphes 1.2 et 3.1.3 du Chapitre I):

1. La dissociation : $AX_{|\frac{iz_s}{z_c}|} \rightarrow A_j^{iz_s} + X^{z_c}$
2. L'hydratation des ions $A_j^{iz_s} + X^{z_c} \rightarrow A_j^{iz_s}$ (aq) + X^{z_c} (aq)
3. La micellisation $A_j^{iz_s}$ (aq) + X^{z_c} (aq)$\rightarrow A_{j,N}^{Niz_s+pz_c}$

L'énergie libre de dissolution ΔG_S dont dépend la T_K est la somme des trois énergies liées à chaque étape $\Delta G_L+\Delta G_{hyd}+\Delta G_M$. On peut imaginer également ΔG_S comme la somme des contributions de la partie hydrocarbonée, positive, notée ΔG_C, et de la partie ionique, négative, notée ΔG_X, de telle sorte qu'une modification du nombre de carbones de la chaîne hydrophobe n'affecte pas ΔG_X tandis qu'un changement de contre-ion n'affecte pas ΔG_C[2].

Le Schéma IV-2 permet d'évaluer l'effet des modifications structurales sur les énergies libres de dissociation ΔG_L, d'hydratation ΔG_{hyd} et de micellisation ΔG_M des tensioactifs halogénures. Intéressons-nous tout d'abord à l'effet de l'allongement de la longueur de chaîne n_C.

1 *Le tensioactif sous forme hydratée est obtenu par un cycle de dissolution/refroidissement brutal dans l'azote liquide. Ce faisant, des molécules d'eau sont introduites dans la phase solide en nombre plus important que lorsque le tensioactif est précipité à partir de solvants organiques. En pratique, on observe que la température de dissolution du tensioactif sous forme solide hydratée, la T_K, est plus faible que la température de dissolution du solide obtenu à partir de solvants organiques. Les molécules d'eau de la forme solide ne sont pas considérées dans le raisonnement exposé qui reste qualitatif.*

2 *Dans la réalité, un changement de contre-ion se traduit nécessairement par des modifications de l'empilement des chaînes hydrocarbonées au sein du solide, notamment à proximité des têtes polaires pour des raisons stériques.*

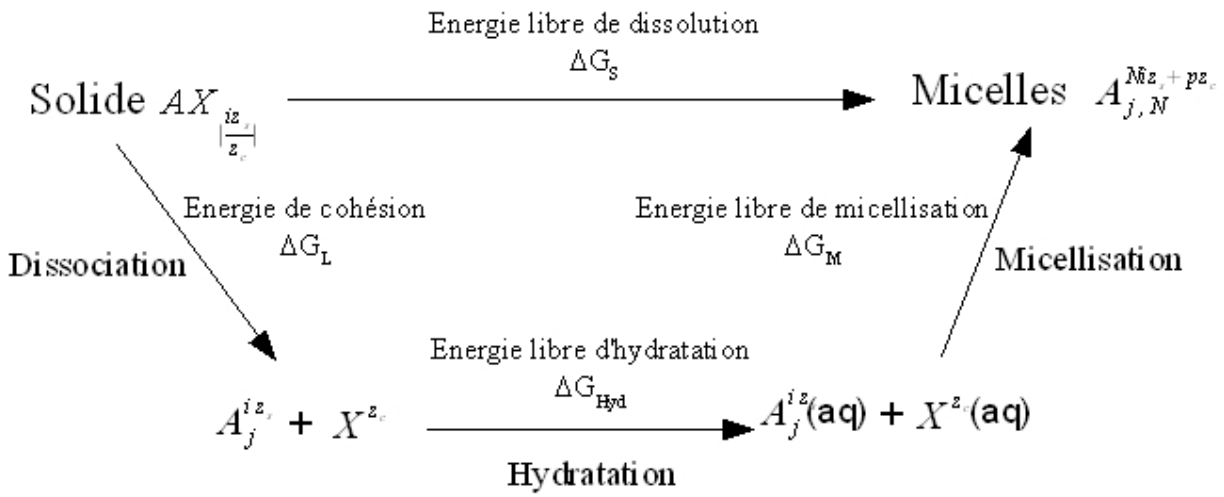


Schéma IV-1: Les trois étapes de la dissolution d'un tensioactif sous forme de micelles à la T_K : la dissociation des espèces ioniques, l'hydratation et la micellisation.

L'énergie de cohésion du solide hydraté augmente, de même que l'énergie libre d'hydratation du tensioactif qui devient plus hydrophobe. L'énergie libre de micellisation en revanche est réduite par l'hydrophobie croissante de l'amphiphile. La T_K augmente avec l'allongement de la chaîne hydrophobe, ce qui indique que la somme de ces effets se traduit par une augmentation de ΔG_S : les deux facteurs croissants ΔG_L et ΔG_{hyd} qui défavorisent la dissolution l'emportent sur la micellisation.

Lorsqu'on augmente la polarisabilité α (ou le rayon ionique R) du contre-anion à n_C constante, l'énergie de cohésion diminue (voir le Tableau 2 de l'Annexe I qui montre que l'énergie

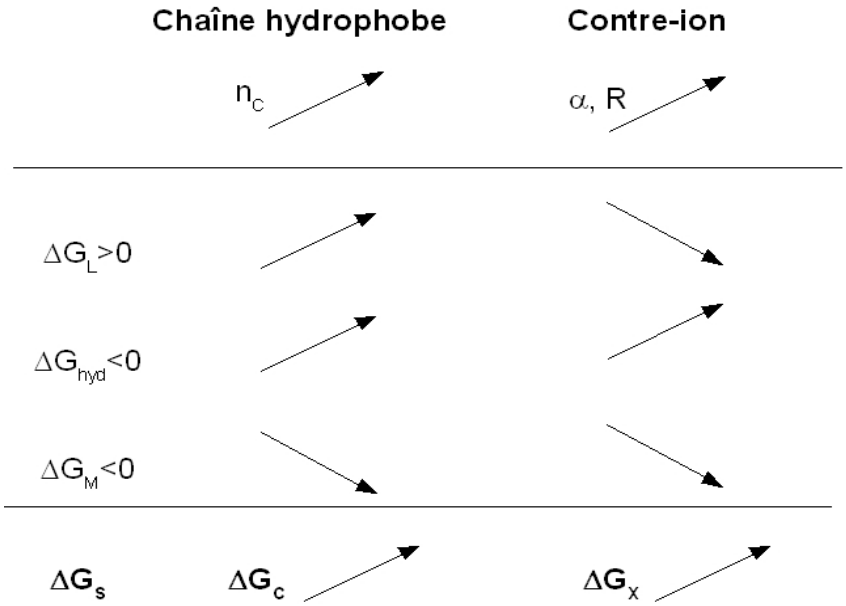


Schéma IV-2: Effet de l'augmentation du nombre de carbones n_C, et de l'augmentation de la polarisabilité du contre-ion sur les trois énergies libres impliquées dans la dissolution de tensioactifs n-2-n à contre-ions halogénures à la T_K : énergie de cohésion ΔG_L, énergie libre d'hydratation de l'amphiphile et de son contre-ion ΔG_{hyd}, et énergie libre de micellisation ΔG_M (Les énergies libres sont toutes exprimées en valeurs relatives).

réticulaire des sels de sodium et d'argent diminue de F à I). De plus, la micellisation est favorisée par un contre-ion plus polarisable comme nous l'avons vu au Chapitre précédent, l'énergie libre ΔG_M diminue donc également. L'énergie libre d'hydratation du système en revanche est augmentée lorsque le contre-ion est plus polarisable, et cette contribution l'emporte sur les deux premières puisque la résultante ΔG_S augmente avec la polarisabilité (la T_K augmente).

A une température T donnée, le tensioactif considéré sera soluble si $\Delta G_S<0$, ce qui revient à écrire $\Delta G_C+\Delta G_X<0$. Lorsque la chaîne est assez longue, on peut estimer que l'ajout d'un méthyle ne modifie pas ΔG_X, et que ΔG_C est proportionnelle à n_C(ΔG_C=A.n_C). La condition pour qu'un amphiphile soit soluble à une température T peut donc s'écrire:

$$n_C < \frac{-\Delta G_X}{A} \qquad \text{(IV-1)}$$

où A est une constante qui comprend les composantes de dissociation, d'hydratation et de micellisation d'un groupement méthyle.

Le nombre de carbones maximal pour que le tensioactif soit soluble à une température T, n_C(max), dépend donc de la partie ionique à travers ΔG_X. : $n_C(max)=\frac{-\Delta G_X}{A}$. Or, n_C(max) des gemini n-2-n X diminue de F à I (18F est soluble à 4°C tandis que 18I n'est soluble qu'à 78°C), ce qui signifie que $|\Delta G_X|$ diminue également de F à I : lorsque la polarisabilité du contre-ion augmente, la composante ionique de l'énergie de dissolution ΔG_X diminue, devenant de moins en moins favorable.

Revenons à l'évolution de la T_K des gemini n-2-n en fonction de la polarisabilité des contre-ions halogénures (Figure IV-3). L'écart observé entre les T_K des gemini lorsque la longueur de chaîne augmente, $\Delta T_K(n_C)$ se réduit lorsque le contre-ion devient polarisable, en d'autres termes, la solubilité est déterminée davantage par la polarisabilité du contre-ion que par la longueur de chaîne n_C. Les contre-ions polarisables, plus hydrophobes, favorisent peu la dissolution, de sorte que la diminution de n_C ne permet pas de réduire beaucoup la T_K. Dans le cas des gemini fluorures en revanche, ce contre-ion très hydrophile et peu polarisable est extrêmement favorable à la dissolution, laquelle dépend donc principalement de la longueur de la chaîne hydrophobe et de l'empilement des chaînes dans le solide. Ainsi, la T_K relativement élevée de 22F (48°C) par rapport à 18F qui est soluble à 4°C peut être vue comme une température minimale permettant de dissoudre dans l'eau des chaînes hydrophobes de 22 carbones dans cet empilement.

Pour finir sur les gemini halogénures, on peut noter que leurs propriétés de solubilité sont semblables à celles des halogénures d'argent puisque leur solubilité diminue dans l'ordre F>CL>BR>I, contrairement aux halogénures de sodium (voir le paragraphe 1.2.2 de l'Annexe I). Ceci indique que de même que les sels AgX, leur énergie réticulaire diminue moins vite que leur énergie libre d'hydratation, alors que c'est l'inverse qui se produit pour les sels NaX. Ce comportement est dû à la nature polarisable du cation ammonium, mais on peut imaginer qu'un amphiphile cationique moins polarisable pourrait voir sa solubilité augmenter dans l'ordre F<CL<BR<I.

- **Effet de contre-ion sur la T_K des gemini à petits contre-ions**

La Figure IV-4 permet d'étudier les relations entre l'énergie libre d'hydratation et la polarisabilité des contre-ions X et les températures de Krafft des gemini 18-2-18 X. De la même manière que pour l'étude de la micellisation, la ligne continue présente sur les graphes décrit les positions des gemini halogénures. Les autres contre-ions s'écartent généralement de la ligne décrivant les halogénures, de façon différente selon le contre-ion.

Les deux propriétés physiques utilisées dans la Figure IV-4 ont été choisies pour leur effet sur la solubilité des tensioactifs ioniques. La polarisabilité influence la stabilité de l'état solide de sorte que si l'on ne tient compte que de cet effet, **plus le contre-ion X est polarisable, moins l'état solide des gemini n-2-n X est stable** (voir le paragraphe 1.2.2 de l'Annexe I). Ceci est contre-intuitif puisque les températures de Krafft augmentent lorsque le contre-ion devient plus polarisable, mais cette diminution de la solubilité est dûe à la deuxième étape de la dissolution, l'hydratation des ions, qui est défavorisée par une augmentation de la polarisabilité (voir les Schémas IV-1 et IV-2). L'énergie libre d'hydratation ΔG_{hyd} du contre-ion est donc un paramètre prépondérant de la dissolution.

Avant de détailler nos observations, il nous a paru intéressant de comparer l'énergie libre d'hydratation des ions avec leur polarisabilité (Figure IV-5). On observe tout d'abord que la relation au sein des halogénures n'est pas linéaire mais incurvée, l'augmentation de l'énergie libre d'hydratation avec la polarisabilité étant amortie. Sur le tracé représenté à la Figure IV-5, on constate que **les ions CN et NO3** sont situés au-dessus de la courbe, ce qui signifie qu'à hydrophilie comparable avec un halogénure ils sont **moins polarisables,** tandis qu'à polarisabilité comparable ils sont **plus hydrophobes.** L'addition de ces deux effets conduit à augmenter la température de Krafft, par une augmentation de la stabilité de l'état solide et une diminution de la

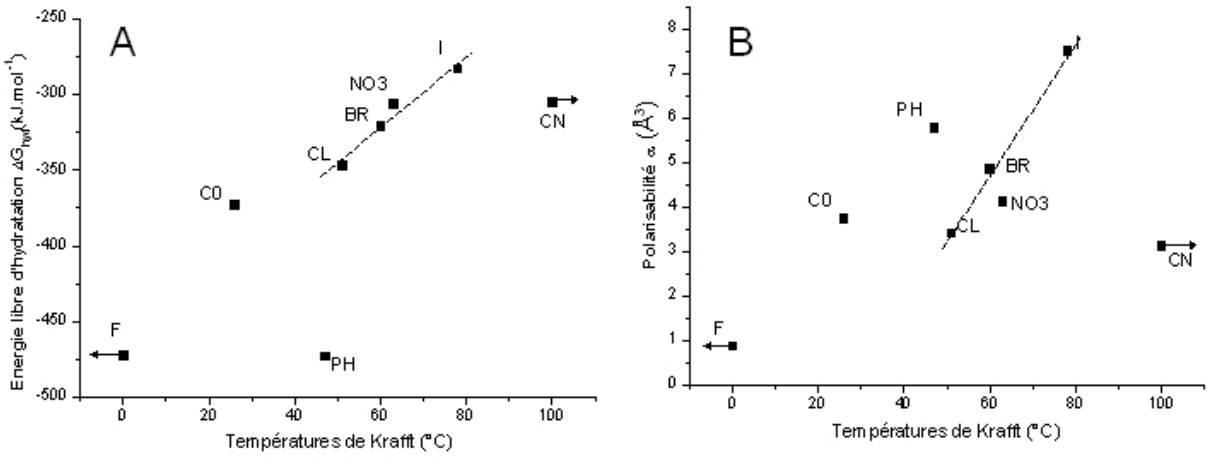


Figure IV-4: Energie libre d'hydratation ΔG_{hyd} (A) et polarisabilité α (B) des petits contre-ions X en fonction de la température de Krafft des gemini 18-2-18 X.

solubilité du contre-ion, ce qui permet d'expliquer les T_K relativement élevées de 18NO3 et surtout de 18CN[3]. Si l'on revient à la Figure IV-4, on constate que si la T_K de 18NO3 est effectivement un peu plus élevée que sa polarisabilité le laissait prévoir par rapport aux halogénures (B), celle de 18CN est en revanche largement supérieure. D'autres effets que la polarisabilité et l'énergie libre d'hydratation doivent donc entrer en jeu pour expliquer la T_K très élevée de 14CN. La **taille du contre-ion** peut notamment jouer un rôle non négligeable sur la stabilité de l'état solide, car à la différence des halogénures d'argent ou de sodium présentés au paragraphe 1.2.2 de l'Annexe I, le cation est ici une molécule à longue chaîne hydrophobe dont l'empilement sera influencé par la taille et la morphologie de la tête polaire. Les données sur les rayons ioniques présentées dans le Tableau 2 de l'Annexe 2 indiquent cependant que l'ion nitrate serait plus petit que l'ion cyanure ce qui ne semble pas aller dans le sens de cette hypothèse. Toutefois, en l'absence de données sur l'arrangement moléculaire au sein du solide cette hypothèse ne peut être écartée d'autant que l'effet de la troisième étape importante dans la dissolution, la micellisation (voir le Schéma IV-1) ne semble pas influencer beaucoup la dissolution[4]. Cependant, les gemini cyanures ont une particularité : le pKa de l'acide cyanhydrique (9,3) montre que ce contre-ion est majoritairement reprotoné lorsqu'il est en solution aqueuse, provoquant la libération d'anions OH^-. Ainsi, la dissolution des gemini CN, si elle se produit, revient à former des micelles de gemini hydroxyle, et

3 *En réalité, la T_K de 18CN n'a pas été déterminée dans le cadre de ce travail, cependant la T_K de 14CN est elle-même supérieure à 90°C ce qui permet d'affirmer que celle de 18CN l'est aussi.*

4 *Pour s'en convaincre, il suffit de comparer les valeurs absolues des énergies réticulaires des sels reportées au paragraphe 1.2.2 de l'Annexe 1, ou des énergies libres d'hydratation des ions rassemblées dans le Tableau 2 de l'Annexe II avec les énergies de micellisation des gemini 14 reportées au Tableau III-1. Les variations des énergies de micellisation d'un contre-ion à l'autre semblent bien faibles pour expliquer un tel effet sur la température de Krafft.*

l'énergie de micellisation à considérer dans ce cas est donc celle des gemini hydroxyles, tandis que l'énergie d'hydratation de ce processus est celle des gemini cyanures. Or, le contre-ion OH est connu pour dégrader très rapidement le gemini[2], et ses propriétés en font aussi le contre-ion qui conduit aux CMC les plus élevées des autres tensioactifs cationiques (voir par exemple le Tableau I-8). Rappellons qu'**une CMC élevée défavorise la dissolution, et contribue donc à augmenter la température de Krafft.** Une fois encore, ceci est paradoxal si on se souvient que des tensioactifs dont la CMC est faible ont généralement une température de Krafft élevée comme nous l'avons noté dans la partie bibliographique. Dans le cas très particulier des gemini cyanures, la formation des micelles de gemini hydroxyle défavorisée par la dégradation du gemini et/ou par la CMC nécessairement élevée est sans doute un élément particulièrement défavorable pour la dissolution.

Les **ions PH et C0** en revanche sont situés de l'autre côté de la courbe décrivant les

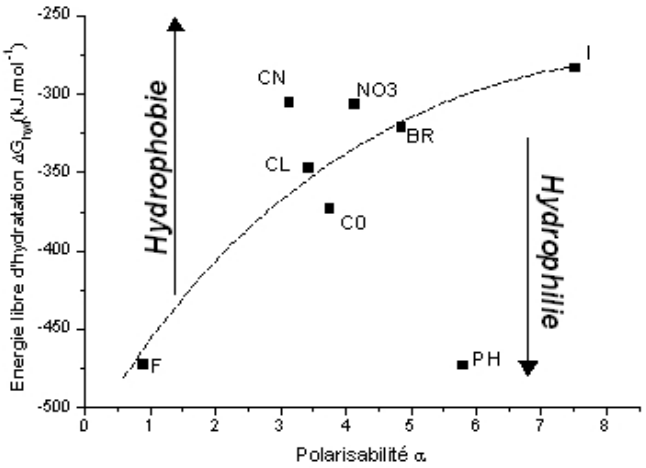


Figure IV-5: Energie libre d'hydratation ΔG_{hyd} des petits anions en fonction de leur polarisabilité α. La ligne pointillée décrit les positions des halogénures.

halogénures à la Figure IV-5, ce qui indique qu'ils sont **plus hydrophiles qu'un halogénure à polarisabilité comparable, et plus polarisables qu'un halogénure à hydrophilie comparable.** La conjugaison de ces deux effets conduit à augmenter la solubilité de ces systèmes et par conséquent à réduire leur température de Krafft.

Examinons tout d'abord le cas du **contre-ion formiate C0** sur les tracés présentés à la Figure IV-4. Dans les deux cas A et B, la T_K de 18C0 est décalée vers les petites valeurs par rapport à la ligne des halogénures. Ceci indique que l'anion C0 forme un gemini plus soluble que ses

propriétés le laissent prévoir par rapport aux halogénures. Le décalage le plus important est observé pour la polarisabilité, le point correspondant à 18C0 sur le tracé A étant assez proche de la position attendue par rapport aux gemini halogénures. Ceci indique que la T_K des gemini formiates est réduite par rapport à celle des gemini halogénures principalement sous l'effet de l'hydrophilie plus importante de l'ion formiate par rapport à un halogénure qui aurait la même polarisabilité.

L'analyse de la **relation entre les propriétés de l'ion PH et la T_K de 18-2-18 PH** est plus contrastée. En effet, sa polarisabilité et son énergie libre d'hydratation devraient conduire à favoriser sa solubilité, or si on observe la Figure IV-4, on s'aperçoit que la T_K de 18PH est plus élevée que celle attendue par rapport à la ligne des halogénures sur le tracé A relatif à l'hydrophilie tandis qu'elle est plus faible que celle d'un halogénure à la même polarisabilité (tracé B). On sait cependant que les T_K élevées des gemini halogénures polarisables sont principalement dues à l'hydrophobie de ces contre-ions, au contraire de PH qui est à la fois hydrophile et polarisable. Ainsi, il n'est pas étonnant de constater que le point qui correspond à 18PH sur le tracé B soit éloigné de la courbe des halogénures dans le sens des petites T_K. L'examen de la position de 18PH sur le tracé A est beaucoup plus déconcertant car il montre que la valeur de la température de Krafft de ce gemini est anormalement élevée compte tenu de la grande hydrophilie de ce contre-ion. L'étude de la micellisation de 14PH a montré que ce tensioactif a la CMC la plus élevée de tous les systèmes synthétisés dans le cadre de ce travail, ce qui est défavorable pour la dissolution mais ne permet pas de justifier les températures de Krafft aussi élevées des gemini PH (voir la note numéro 4 p. 209). Comme dans le cas des gemini cyanures, c'est l'énergie de cohésion du système qui est sans doute à l'origine des températures de Krafft élevées des gemini phosphates.

Dans les raisonnements développés ci-dessus, nous n'avons pas parlé de l'hydratation des têtes polaires au sein du cristal. En l'absence de données sur les structures cristallines de ces tensioactifs, il est difficile de conclure quant à l'importance du nombre d'hydratation des ions de la tête polaire dans la solubilité. On peut cependant raisonnablement imaginer que l'ion fluorure par exemple est plus hydraté que les ions bromure ou phosphate dans le cristal, ce qui pourrait faciliter davantage la dissolution par un gain entropique plus important et/ou une déstabilisation de l'état solide.

On a vu dans la partie bibliographique que la micellisation et la solubilité ne sont pas strictement soumises aux mêmes influences. La solubilité est notamment liée à la stabilité de l'état solide du tensioactif qui n'influence pas la micellisation. La solubilité et la micellisation dépendent d'une part de la longueur de chaîne du tensioactif et d'autre part de l'interaction ionique entre la tête polaire et le contre-ion. Dans le processus de micellisation, c'est l'effet hydrophobe et par conséquent la longueur de chaîne qui sont prépondérants, tandis que la solubilité est en revanche davantage sensible à l'interaction ionique. Ceci explique les larges différences de température de Krafft observées pour les gemini n-2-n à petits contre-ions, qui peuvent varier de près de 0°C à 95°C pour une même longueur de chaîne alors que les CMC sont relativement peu affectées.

1.2 Les gemini à contre-ions carboxylates aliphatiques

La Figure IV-6 présente les T_K des gemini n-2-n (n=14,18 et 22) à contre-ions carboxylates aliphatiques C_mH_{2m+1} en fonction de la longueur de chaîne m. On voit que quel que soit n, la T_K diminue tout d'abord avec l'allongement de la longueur de chaîne du contre-ion, passe par un minimum et remonte ensuite. La position du minimum est différente selon n, il est placé à m=3 pour n=18 et n=5 et 7 pour m=22. Le minimum pour n=14 n'est pas accessible car il est inférieur à 4°C. On observe que l'écart entre les T_K des gemini n-alkylcarboxylates se réduit avec l'allongement du contre-ion.

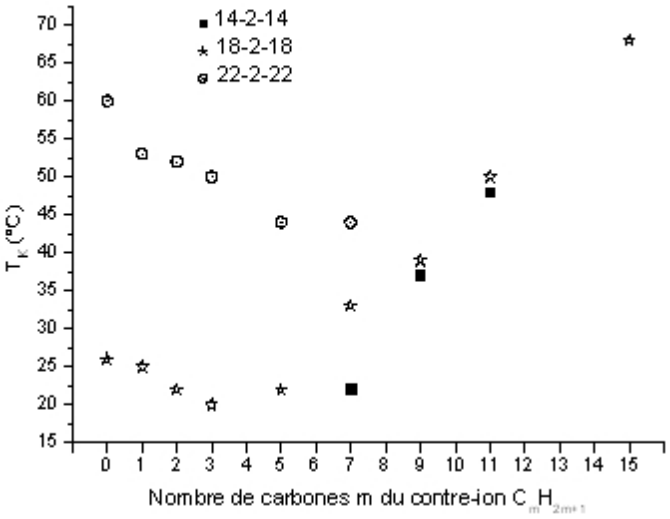


Figure IV-6: Température de Krafft des gemini n-2-n pour n=14, 18 et 22 à contre-ions C_mH_{2m+1} en fonction de m.

L'énergie libre de dissolution d'un tensioactif ionique est la somme de l'énergie de cohésion du solide, de l'énergie libre d'hydratation ΔG_{Hyd} des espèces ioniques et de l'énergie libre de micellisation. Dans le cas des gemini n-alkylcarboxylates, ΔG_{Hyd} du tensioactif dicationique est constante tandis que ΔG_{Hyd} du contre-ion augmente avec la longueur de chaîne, à l'exception de l'inversion entre C0 et C1 (voir le paragraphe 3 de l'Annexe II). Bien que l'énergie libre de micellisation diminue avec l'allongement du contre-ion à partir de m=1 (voir la Figure III-12), on sait que l'énergie libre de micellisation ne permet généralement pas de contrebalancer les autres effets (voir la note numéro 4 p. 209). **Ainsi, la diminution de la T_K des gemini n-alkylcarboxylates avec l'allongement de la longueur de chaîne m peut être principalement attribuée qu'à une stabilité décroissante de leur état solide.**

On a vu au paragraphe 4-2-2 du Chapitre I que l'allongement de l'espaceur s des gemini n-s-n se traduit par une évolution difficilement prévisible de la T_K. L'évolution en U observée à la Figure IV-6 peut être rapprochée de celles observées pour l'allongement de l'espaceur pour les petites valeurs de s. La déstabilisation de l'état solide invoquée ci-dessus pour expliquer la diminution de la T_K est la conséquence de la désorganisation de la zone polaire présente dans les phases solides d'amphiphiles (voir le paragraphe 1-2 du Chapitre I). La taille de la tête polaire et son hydratation influencent l'empilement cristallin, une grosse tête polaire hydratée défavorisant un arrangement compact des chaînes hydrophobes[5]. L'insertion des contre-ions aliphatiques dans la zone apolaire ne stabilise les édifices solides qu'à compter d'une nombre minimal de carbones sur le contre-ion, soit 3 pour n=18 et 5 ou 7 pour n=22. Les contre-ions plus courts ne sont pas suffisamment longs pour pénétrer le domaine hydrophobe, et encombrent donc davantage le domaine polaire sans favoriser l'agrégation hydrophobe. Ces effets conjugués conduisent à déstabiliser les édifices solides et donc à augmenter l'énergie de cohésion des gemini Cm les plus courts.

Il est intéressant de noter en outre que les T_K des gemini n-2-n à contre-ion Cm tendent vers la même valeur lorsque m augmente, en d'autre termes que plus le contre-ion est hydrophobe, moins la longueur de chaîne du gemini est déterminante pour la T_K. On retrouve l'effet accentué ici de l'hydrophobie du contre-ion sur la T_K des gemini qu'on avait observé avec les petits anions.

5 *L'hydratation du cristal conduit à réduire la température de Krafft. Les gemini 14BR par exemple n'est soluble qu'à partir de 42°C lorsqu'il est obtenu à partir des solvants organiques, tandis que sa T_K, déterminée à partir de la poudre obtenue dans l'eau, n'est que de 32°C.*

L'ajout d'un méthyle sur le contre-ion se traduit par une augmentation de la T_K très supérieure à celle observée pour le même allongement de la chaîne du gemini, alors que pour ces grandes longueurs de chaîne, l'effet sur l'énergie libre d'hydratation est identique. La micellisation n'est pas davantage favorisée par l'ajout d'un méthyle sur la chaîne du gemini que sur le contre-ion au-delà de m=7 pour les gemini 14 comme nous l'avons vu au Chapitre III. Par conséquent, ceci doit provenir de la structure de l'état solide qui serait davantage stabilisée par l'ajout d'un méthyle sur le contre-ion plutôt que sur le gemini, au moins jusqu'à m=15.

1.3 Les gemini à contre-ions carboxylates aromatiques

La Figure IV-7 présente les T_K des gemini 14-2-14 en fonction du contre-ion carboxylate aromatique. On observe que l'écart est considérable entre les T_K selon les contre-ions, de 76°C pour MHB à moins de 4°C pour PA et MAND.

L'ordre des contre-ions classés en fonction de la T_K du gemini 14-2-14 est différent de celui obtenu avec les CMC (voir le paragraphe 2.3 du Chapitre III), et ne suit pas non plus l'hydrophilie des anions (voir le Tableau 6 de l'Annexe II) ni aucune des autres propriétés physiques. Ainsi, de même que pour les gemini n-alkyl carboxylates, **la solubilité des gemini carboxylates aromatiques est nécessairement influencée par la stabilité de l'état solide.**

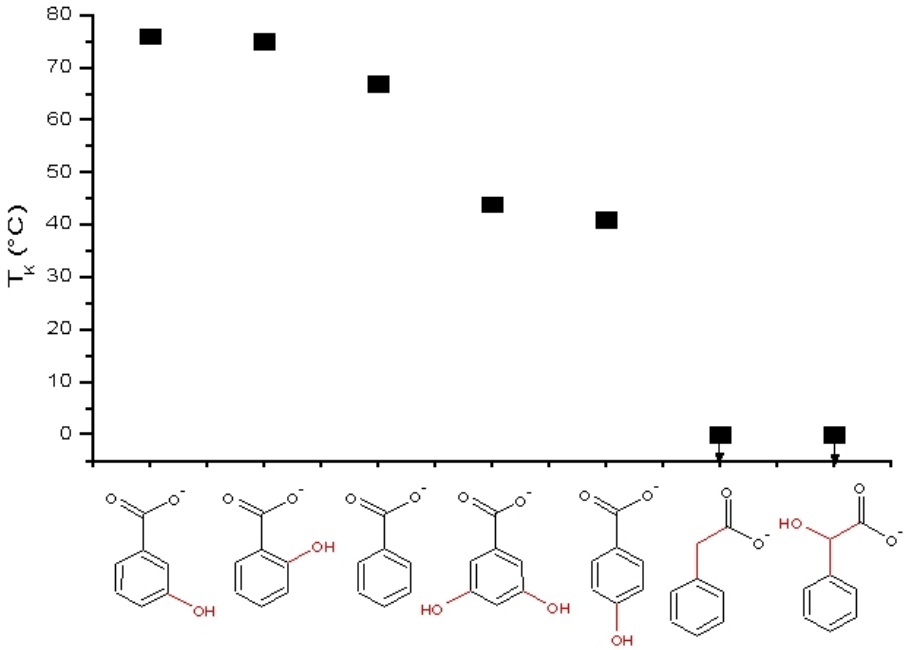


Figure IV-7: T_K des gemini 14-2-14 à contre-ions carboxylates aromatiques à 3 mM.

Trois groupes peuvent être distingués parmi les contre-ions aromatiques en fonction de leur effet sur la T_K : MHB, SAL et BENZ conduisent à des T_K élevées (autour de 70°C), DHB et PHB à des T_K intermédiaires (40-50°C) et MAND et PA à de faibles T_K.

La position en para du groupement hydroxyle sur le cycle benzoïque semble défavorable pour la stabilité de l'état solide du gemini par rapport aux positions ortho et meta, ce qui se traduit par une T_K plus faible (41°C). De même, l'ajout d'un groupement hydroxyle en meta de MHB (DHB) provoque une large diminution de la T_K du gemini (de 76 à 44°C).

Cependant, l'effet le plus important sur la T_K est l'ajout d'un méthyle entre le cycle benzénique et le carboxylate du contre-ion. Tandis que la T_K de 14 BENZ est de 76°C, celles de 14 PA et 14 MAND sont inférieures à 4°C, ce qui indique une déstabilisation importante de l'état solide de ces deux gemini. La géométrie plus libre de ces contre-ions qui ne sont pas plans contrairement aux benzoates peut être invoquée pour expliquer la grande solubilité des gemini PA et MAND. En effet, la place prise par ces contre-ions dans les zones polaires de la matière solidifiée est nécessairement plus importante, ce qui doit réduire l'énergie de cohésion de ces gemini.

1.4 Les gemini à contre-ions orphelins

Le Tableau IV-1 rassemble les T_K des gemini n-2-n à contre-ions orphelins pour n=14, 18 et 22. L'étude de la solubilité des gemini de cette famille va nous permettre de comparer les effets structuraux de ces contre-ion avec ceux des membres des autres familles.

Contre-ion	*Longueur de chaîne n*		
	14	*18*	*22*
TART	26	53	77
TFA	34	50	81
LACT	<4	15	52
MeOAc	<4	11	45
SO4	17	49	<95

Tableau IV-1: T_K des gemini n-2-n à contre-ions orphelins pour n=14, 18 et 22.

- **Gemini méthoxyacétates**

Le contre-ion MeOAC (T_K(18MeOAc)= 11°C) conduit à des gemini plus solubles que l'ion C3 (T_K(18C3)= 20°C). L'effet du remplacement du carbone en bêta du carboxylate par un oxygène

est de diminuer la T_K. Le contre-ion MeOAC est l'un des plus solubles des contre-ions étudiés, comme le montrent les propriétés physiques reportées au Tableau 7 de l'Annexe II. Bien que la CMC du gemini 14-2-14 MeOAc soit l'une des plus élevées, la grande hydrophilie du contre-ion et l'état solide suffisamment instable permettent la dissolution de ce gemini et la formation de micelles à basse température (< 4°C).

- **Gemini lactates**

Les gemini lactates ont aussi de faibles T_K, de quelques degrés supérieures à celles des gemini methoxyacétates. Les énergies libres d'hydratation ΔG_{hyd} des ions lactate et méthoxyacétate reportées dans le Tableau 7 de l'Annexe II sont sensiblement différentes (ΔG_{hyd}(LACT)=-288 kJ.mol^{-1} et Δg_{hyd}(MeOAc)=-325 kJ.mol^{-1}, l'ion lactate étant moins hydrophile que MeOAc. On a vu d'autre part que la CMC de 14LACT est basse (0,19 mM) par rapport à celle des autres gemini carboxylates, et notamment 14MeOAc.

Si la CMC des gemini lactates est plus basse que celle des gemini C2, sa T_K est également plus basse, ce qui n'est pas habituel. Ceci montre que la solubilité des gemini lactates est dûe en partie à d'autres effets que la seule énergie libre d'hydratation, défavorables pour l'état solide : la faible CMC de 14LACT peut être invoquée, mais également son énergie de cohésion, sans doute faible pour permettre sa dissolution à une température aussi basse.

- **Gemini trifluoroacétates**

Les T_K élevées des gemini TFA les distinguent des autres gemini de cette famille. Le contre-ion trifluoroacétate est le carboxylate le plus hydrophobe, comme le montrent les valeurs de ΔG_{hyd} (251 kJ.mol^{-1}) et de logP (0,50) reportées dans le Tableau 7 de l'Annexe II. On a vu que l'hydrophobie du contre-ion joue un rôle important, les T_K élevées des gemini TFA peuvent lui être imputées.

- **Effet de la structure chimique du contre-ion carboxylate sur la T_K**

La Figure IV-8 illustre l'effet des variations de la structure chimique du contre-ion sur les T_K des gemini 14-2-14, 18-2-18 et 22-2-22. On observe que la substitution du méthyle terminal par

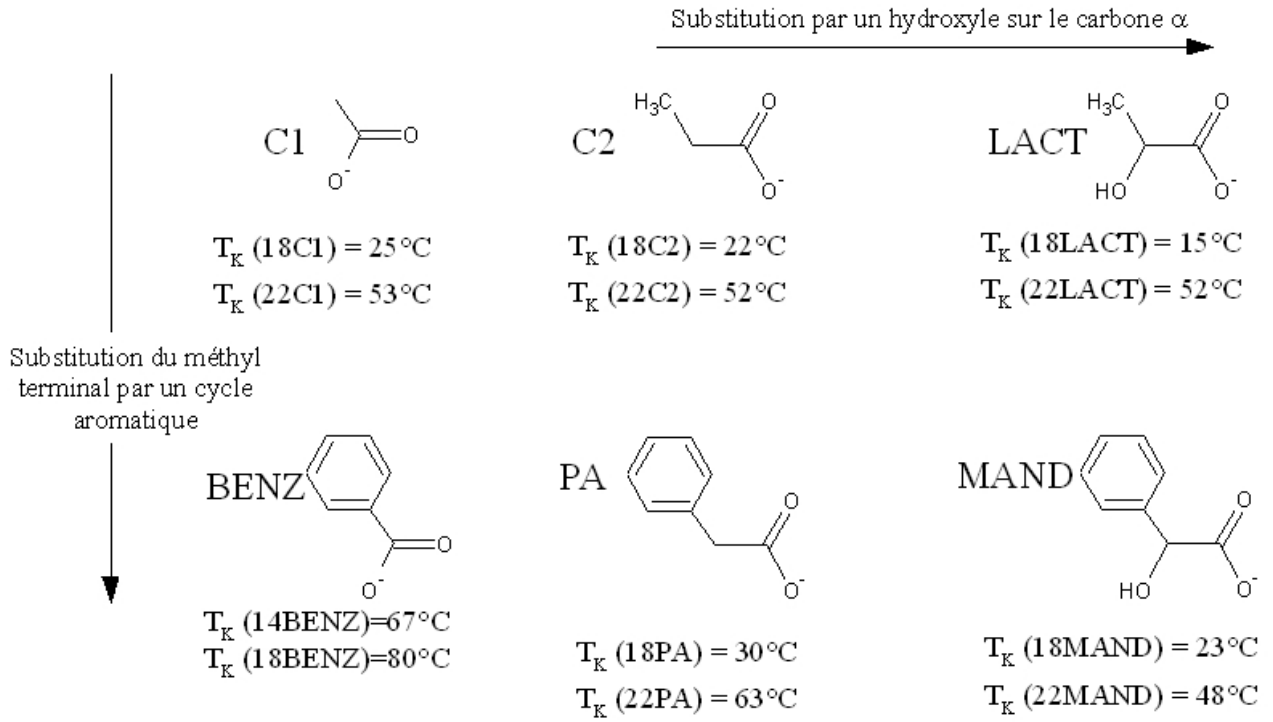


Figure IV-8: Effet de la structure chimique du contre-ion sur les T_K à 3 mM des gemini 14-2-14, 18-2-18 et 22-2-22: substitution par un hydroxyle en alpha du carboxylate et ajout d'un cycle aromatique. Les T_K inférieures à 4°C ou supérieures à 90°C n'ont pas été indiquées.

un cycle aromatique se traduit généralement par une diminution de la solubilité. Dans le cas de benzoate, la hausse de la T_K est drastique puisque 14C1 est soluble à 4°C quand la T_K de 14BENZ est de 67°C. Dans les deux autres cas présentés, le cycle aromatique ajouté est séparé du carboxylate par un méthyle, ce qui augmente la T_K d'une dizaine de degrés seulement. La diminution de la solubilité sous l'effet de l'ajout d'un cycle aromatique sur le contre-ion s'explique aisément par l'hydrophobie plus grande des anions carboxylates aromatiques, comme les valeurs de logP reportées au Tableau 3 de l'Annexe II le montrent. Ces anions étant moins solubles, la température doit être plus élevée pour permettre au gemini dissous d'atteindre la CMC (voir la Figure I-17). De plus, l'interaction de polarisation entre les cycles aromatiques et les cations contribue sans doute à stabiliser l'édifice solide, ce qui contrebalance l'augmentation de la taille du contre-ion qui est généralement plutôt défavorable. Le cas de 22LACT et 22MAND se distingue des autres, car cette fois-ci la T_K diminue de quelques degrés sous l'effet de l'ajout du cycle aromatique. Dans ce cas, il semble que l'augmentation de la taille du contre-ion par le cycle aromatique soit davantage déstabilisant pour l'état solide du gemini mandelate par rapport au lactate.

La substitution par un hydroxyle sur le carbone α du carboxylate se traduit dans tous les cas par une diminution de la T_K du gemini, à l'exception du 22LACT dont la T_K est la même que celle de 22C2 (52°C). Ainsi, l'ajout du groupement hydroxyle sur le contre-ion entraîne généralement une diminution de la T_K par des effets qui ne peuvent être uniquement attribués à l'hydrophilie du contre-ion si on en croit les valeurs des énergies d'hydratation de LACT et C2 contenues dans le Tableau 7 de l'Annexe II.

- **Effet de l'augmentation de la charge du contre-ion sur la T_K**

L'effet du nombre de charges du contre-ion est manifestement d'augmenter la T_K si l'on considère les valeurs reportées pour les gemini tartrates par rapport à celles des gemini lactates dans le Tableau IV-1. Le gemini **14TART** est insoluble à température ambiante quand **14LACT** ou **14MeOAC** sont solubles à 4°C, bien que le logP de l'ion tartrate soit largement négatif (voir le Tableau 7 de l'Annexe II). On peut aussi noter que le gemini 14-2-14 citrate a été synthétisé, et n'a pu être dissous à 3 mM dans de l'eau bouillante.

Pour les gemini sulfates, les T_K des gemini 14-2-14 et 18-2-18 sont respectivement de 17 et 49°C, des valeurs élevées si on considère la grande hydrophilie de l'anion sulfate (voir les valeurs de logP et ΔG_{hyd} du Tableau 7 de l'Annexe II) et la faible CMC de **14SO4** qui est sensée favoriser la solubilité. Il semble ainsi qu'une double charge négative sur le contre-ion contribue à réduire la solubilité du gemini, de même qu'elle diminue la CMC comme nous l'avons noté au paragraphe 2.4 du Chapitre III et comme l'ont constaté Jiang et al.[4]. La stabilité de l'état solide joue un rôle déterminant dans la solubilité des tensioactifs ioniques, et **les exemples des anions tartrate et sulfate indiquent que malgré les propriétés hydrophiles de ces anions, l'état solide formé par ces gemini est stabilisé par la présence des deux charges et leurs T_K sont relativement élevées.**

Le cas de **16-2-16 diphénate** se distingue des précédents. En effet, ce gemini est soluble à 4°C, malgré la présence dans la structure de l'anion de deux charges négatives et de deux cycles aromatiques, deux éléments qui jusque-là ont été défavorables à la solubilité du tensioactif. Les gemini à contre-ion benzoate, hydroxybenzoate, mandelate et phénylacétate de même longueur ont tous des T_K plus élevées (la T_K de 16-2-16 MAND est de 10°C), alors que les contre-ions sont des monoanions qui ne contiennent qu'un seul cycle aromatique. La grande solubilité de 16 DIPH vient nécessairement d'un état solide instable, sans doute en raison de contraintes dûes à la relative rigidité de la structure de l'anion.

Parmi les gemini à contre-ions orphelins, nous avons synthétisé 10-2-10 MO par la méthode décrite au Chapitre II. Ce gemini est le plus court des tensioactifs utilisés dans cette étude, il est cependant insoluble dans l'eau portée à ébullition. Le tensioactif $(C_{10})_2MO$ a également été synthétisé selon la même procédure que celle utilisée pour le gemini, et sa T_K est également supérieure à 100°C. Le logP de l'ion MO indique que cet anion est hydrophobe, et l'état solide doit être particulièrement stable.

2 Comportement des solutions de gemini n-2-n X et morphologie des agrégats

L'étude du comportement d'une solution de gemini débute par sa dissolution dans l'eau à une température supérieure à sa T_K (voir le Schéma IV-3) pendant quelques minutes. On laisse ensuite la température de la solution redescendre en-dessous de la T_K. L'état stable thermodynamiquement est alors le précipité, mais on a vu que certaines solutions de tensioactifs peuvent rester piégées dans un état métastable cinétique : les molécules en train de précipiter peuvent ainsi rester plusieurs mois, voire années, sous forme d'agrégats dont la morphologie évolue avec le temps, avant d'atteindre l'état précipité.

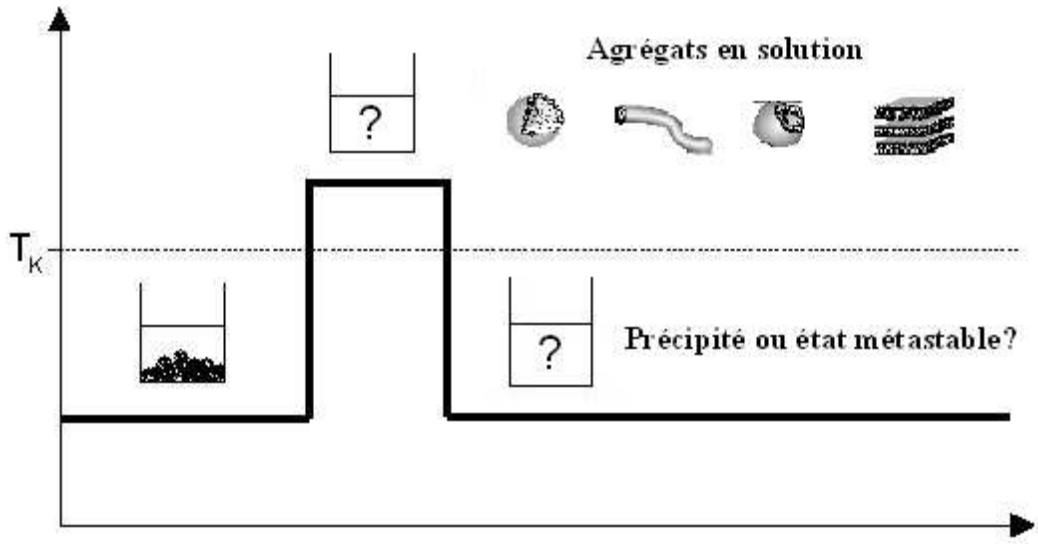


Schéma IV-3: Principe du cycle de chauffage/refroidissement utilisé sur les échantillons de gemini n-2-n X à 3 mM.

Dans cette étude, nous avons étudié le comportement en solution des gemini n-2-n après leur dissolution dans l'eau par un chauffage à 90°C[6] et leur refroidissement à température ambiante, pour plusieurs contre-ions. Cette fois encore, nous verrons que le contre-ion influence beaucoup le comportement des solutions de gemini n-2-n et les morphologies des agrégats formés. Nous avons essentiellement utilisé la microscopie optique et électronique pour observer les agrégats de gemini. La partie expérimentale présente succintement les techniques de préparation des échantillons et les microscopies utilisées.

6 *Le chauffage est effectué par immersion de l'échantillon pendant 1 minute dans de l'eau portée à ébullition au préalable. La diminution de température est rapide après l'ébullition, et nous estimons la température de chauffage réelle à 90°C.*

2.1 Les gemini n-2-n à petits contre-ions

Le Tableau IV-2 présente l'aspect des solutions de gemini n-2-n à petits contre-ions, relevés avant leur dissolution, immédiatement après un chauffage à 90°C, 30 minutes et 4 jours après. Les notations utilisées sont explicitées dans la légende.

		Aspect de l'échantillon				
Longueur de chaîne n	***Contre-ion***	***A température ambiante avant le chauffage***		***Juste après le chauffage***	***A température ambiante 30 min après le chauffage***	***A température ambiante 4 jours après le chauffage***
14	I	P/F	***Chauffage à 90°C***	T-Ts/V++	O-P/V++	P/F
	NO3	P/F		T/F	P/F	P/F
	BR	P/F		T/F	P/F	P/F
	CL	P/F		T/F	P/F	P/F
18	NO3	P/F		T/V++	Ts/V++	Ts/V++
	BR	P/F		T/V++	Ts/V++	Ts/V++
	CL	P/F		T/V++	Ts/V++	Ts/V++
	PH	P/F		T/F	P/F	P/F
	C0	P/F		T/F	P-Ts/F-V	P-Ts/F-V
22	NO3	P/F		T-Ts/V++	O-P/V++	O-P/V++
	BR	P/F		T-Ts/V++	O-P/V++	O-P/V++
	CL	P/F		T-T/V++	O-P/V++	O-P/V++
	PH	P/F		T/V+	P/V	P/F
	C0	P/ F		T/V++	P-Ts/F	P-Ts/F
	F	P/ F		T/F	T/F	T/F

Tableau IV-2: Comportement en solution des gemini à petits contre-ions (n=14, 18 et 22) à 3mM dont la T_K est supérieure à la température ambiante (22°C), immédiatemment après un chauffage d'une minute à 90°C, 30 minutes et 4 jours après. T=transparent, Ts=translucide, P=précipité, O=opaque, F=fluide, V=visqueux (le nombre de + est utilisé pour quantifier grossièrement la viscosité des échantillons).

2.1.1 Aspect des échantillons juste après le chauffage à 90°C

Les gemini iodure, bromure, nitrate et chlorure forment des solutions visqueuses lorsque $T>T_K$, à l'exception de 14BR, 14NO3 et 14CL qui conduisent à des solutions fluides. Ceci indique la propension de ces contre-ions à promouvoir la formation d'agrégats allongés enchevêtrés tels que des micelles géantes, qui piègent les molécules d'eau dans un réseau fibrillaire et augmentent ainsi la viscosité des agrégats. A la même concentration et dans les mêmes conditions, les gemini PH, C0 et F conduisent à des solutions fluides sans doute composées de micelles sphériques ou peu allongées qui ne s'entremêlent pas (sauf C0 et PH pour les chaînes longues, n=22).

On a vu au paragraphe 3.2 du Chapitre I que la morphologie des agrégats de tensioactifs dépend du paramètre d'empilement p, obtenu par la relation I-48. Ce paramètre est influencé par le volume V_H, la taille des chaînes hydrophobes l_C, et par l'aire a_0 de la tête polaire. Le contre-ion influence directement a_0 puisque selon sa nature il est plus ou moins proche de la surface micellaire, et permet plus ou moins aux têtes polaires de se rapprocher. Les contre-ions I, BR, NO3 et CL sont les plus confinés de la famille des petits anions, ce qui explique les phases visqueuses observées pour les solutions de gemini avec ces anions pour contre-ions.

L'effet de l'allongement de la chaîne hydrophobe sur le paramètre d'empilement est plus difficile à interpréter, car les trois paramètres V_H, a_0 et l_C peuvent en être affectés. Si l'on examine la relation I-48, on constate que l'augmentation de l_C contribue directement à diminer p, cependant V_H s'en trouve augmenté. Si l'on utilise les équations de Tanford[8] I-49 et I-50 pour le calcul de $\frac{V_H}{l_C}$ en fonction de n, on observe que ce rapport augmente très légèrement dans la gamme de n usuelle pour les tensioactifs (10<n<22, voir la Figure IV-9). On peut en déduire que l'allongement de la chaîne hydrophobe pour a_0 constant doit se traduire par une augmentation de p, c'est-à-dire favoriser la formation d'agrégats plus étendus. De plus, il est probable que l'effet hydrophobe favorisé par l'allongement de la chaîne permette de rapprocher davantage les têtes polaires à la surface micellaire et par conséquent de diminuer a_0. Ces éléments permettent d'expliquer les phases visqueuses observées pour les tensioactifs longs (n=22) à contre-ions hydrophiles (C0 et PH).

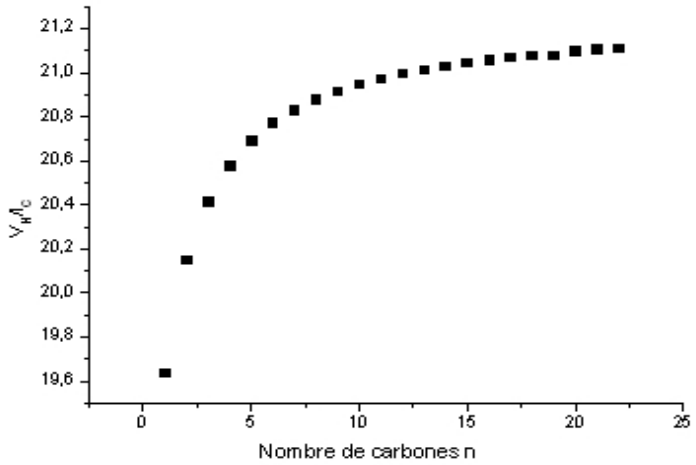


Figure IV-9: Evolution du rapport $\frac{V_H}{l_C}$ pour une chaîne aliphatique C_nH_{2n+1}, en fonction de n, selon les équations de Tanford[8].

2.1.2 Aspect des échantillons 30 minutes après le chauffage

Les échantillons étudiés étant composés de gemini dont la T_K est supérieure à la température ambiante, l'état thermodynamiquement stable est le précipité. Les résultats présentés dans le Tableau IV-2 indiquent cependant que des structures métastables sont obtenues, notamment des phases gélifiées pour les gemini à contre-ions BR, NO3, et CL (n=18 et 22) et pour 14I[7]. Ces gels sont translucides, ce qui indique la présence d'agrégats de taille supérieure à 400 nm qui diffusent la lumière visible. On peut noter que des gels ont également été observés pour 14BR, 14NO3 et 14CL lorsque les échantillons ont été refroidis de façon plus brutale. D'une façon générale, le comportement des solutions de gemini est lié à leur histoire thermique, des variations de température même faibles pouvant conduire à des comportements différents. Ces quatre contre-ions semblent cependant être des bons promoteurs de la gélification des solutions de gemini, tandis que les gemini F, C0 et PH forment des précipités. Le précipité de 22C0 est très fin, difficilement visible à l'oeil nu, c'est la raison pour laquelle nous avons noté l'aspect translucide de l'échantillon (Ts). Le gemini 22PH semble précipiter de façon plus lente : la solution 30 minutes après le chauffage conserve une certaine viscosité. Le gemini 22F en revanche forme une solution fluide qui n'a pas précipité.

2.1.3 Aspect des échantillons quatre jours après le chauffage

Seuls deux échantillons ont totalement précipité après quatre jours : les échantillons 14I et 22PH ont complètement perdu leur viscosité. Les échantillons de gemini bromure, nitrate et chlorure pour n=18 et 22 n'ont pas évolué et conservent leur viscosité et leur aspect translucide et opaque. L'échantillon de 22F ne semble pas avoir précipité, la solution est restée transparente et fluide.

2.2 *Les gemini à contre-ions aliphatiques*

Le Tableau IV-3 présente l'aspect des solutions de gemini n-2-n à contre-ions aliphatiques, relevés avant leur dissolution, juste après un chauffage à 90°C, 30 minutes et 4 jours après.

7 *On peut noter que 14I chauffé pendant plusieurs minutes forme une solution fluide et translucide, dans laquelle nous avons observé des vésicules de petite taille en microscopie optique, tandis que l'échantillon est visqueux s'il est chauffé moins longtemps. Cet exemple illustre la complexité de l'observation du comportement des solutions de gemini.*

2.2.1 Aspect des échantillons juste après le chauffage à 90°C

Divers comportements sont observés selon les longueurs de chaînes n et m. Quelle que soit la longueur de chaîne n du gemini, lorsque la température est supérieure à la T_K, les solutions formées sont toutes transparentes pour m≤5.

		Aspect de l'échantillon				
Longueur de chaîne n	***Contre-ion***	***A température ambiante avant le chauffage***	***Chauffage à 90°C***	***Juste après le chauffage***	***A température ambiante 30 min après le chauffage***	***A température ambiante 4 jours après le chauffage***
14	C9	P/F		Ts/F	Ts/F	Ts-P/F
	C11	P/F		Ts/F	Ts/F	Ts-P/F
	C15	P/F		Ts-O/V++	O-P/V++	O-P/V++
18	C0	P/F		T/F	P-Ts/F-V	P-Ts/F-V
	C1	P/F		T/F	P-Ts/F	P-Ts/F
	C2	P/F		T/F	P-Ts/F	P-Ts/F
	C5	P/F		T/V+	T/V++	T/V++
	C7	P/F		Ts/F	Ts/F	P-Ts/F
	C9	P/F		Ts/F	Ts/F	P-Ts/F
	C11	P/F		Ts/F	Ts/F	P-Ts/F
	C15	P/F		Ts/F	Ts/V+	Ts/V+
22	C0	P/F		T/V+	P-Ts/F	P-Ts/F
	C1	P/F		T/V+	P-Ts/F	P-Ts/F
	C2	P/F		T/V+	P-Ts/F	P-Ts/F
	C3	P/F		T/V+	P-Ts/F	P-Ts/F
	C5	P/F		T/V++	T/V++	Ts/F-V
	C7	P/F		Ts/F	Ts/F	Ts/F

Tableau IV-3: Comportement en solution des gemini à contre-ions aliphatiques (n=14, 18 et 22) à 3mM dont la T_K est supérieure à la température ambiante, immédiatemment après un chauffage d'une minute à 90°C, 30 minutes et 4 jours après. T=transparent, Ts=translucide, P=précipité, O=opaque, F=fluide, V=visqueux (le nombre de + est utilisé pour quantifier grossièrement la viscosité des échantillons).

- **gemini 14-2-14**

Les trois gemini 14 étudiés ont des contre-ions à chaînes longues, et les solutions sont toutes translucides à $T>T_K$. 14 C9 et 14C11 forment des solutions fluides, tandis que 14C15 conduit à une solution très visqueuse. On peut noter que 14C7, soluble à température ambiante, forme des solutions fluides et translucides qui contiennent des vésicules de grande taille (voir la Figure IV-10).

- **gemini 18-2-18**

Les gemini 18Cm forment des solutions transparentes jusqu'à m=5, translucides pour m>7. Les échantillons composés de 18C0 et 18C15 sont légèrement visqueux, tandis que 18C5 forme une solution extrêmement visqueuse et complètement transparente.

- **gemini 22-2-22**

Toutes les solutions de gemini 22Cm observées sont visqueuses et transparentes juste après le chauffage, à l'exception de 22C7 qui est translucide et fluide.

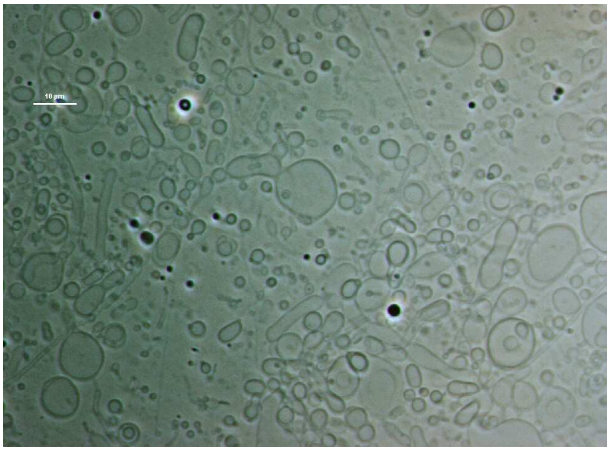


Figure IV-10: Image en mode PH de 14C7 (3 mM) à température ambiante. La barre d'échelle représente 10 µm.

2.2.2 Aspect des solutions 30 minutes après le chauffage

Après 30 minutes, on observe que toutes les solutions translucides fluides ont peu changé d'apparence (14C9, 14C11, 18C7, 18C9, 18C11, 22C7). La microscopie électronique nous a permis d'observer des vésicules de 18C7 de plus petite taille (voir la Figure IV-11) qui coexistent avec quelques vésicules de plus grande taille visibles en microscopie optique. L'observation au microscope optique des autres échantillons montre qu'ils sont composés de vésicules de plusieurs centaines de nanomètres à quelques microns. Leur taille et leur agitation dans l'eau permet de deviner la présence de ces vésicules et d'observer les plus grandes d'entre elles avec le microscope optique (voir l'exemple des gemini C11 à la Figure IV-12). Ceci montre la très grande polydispersité de taille des vésicules formées par ces systèmes. Les gemini C15 forment des solutions à la fois visqueuses et translucides, dans lesquelles on peut deviner en microscopie optique la présence de quelques vésicules. La structure chimique des gemini à espaceur court orientée dans une direction entraîne la formation d'agrégats au morphologies connues pour être généralement plutôt allongées (micelles géantes, rubans)[5] au détriment des vésicules. Les vésicules obtenues avec les gemini à contre-ions carboxylates aliphatiques longs (m≥7) peuvent être formées parce-que les deux contre-ions qui s'insèrent entre les gemini réduisent la dissymétrie du gemini à l'interface de l'agrégat (voir le Schéma IV-4).

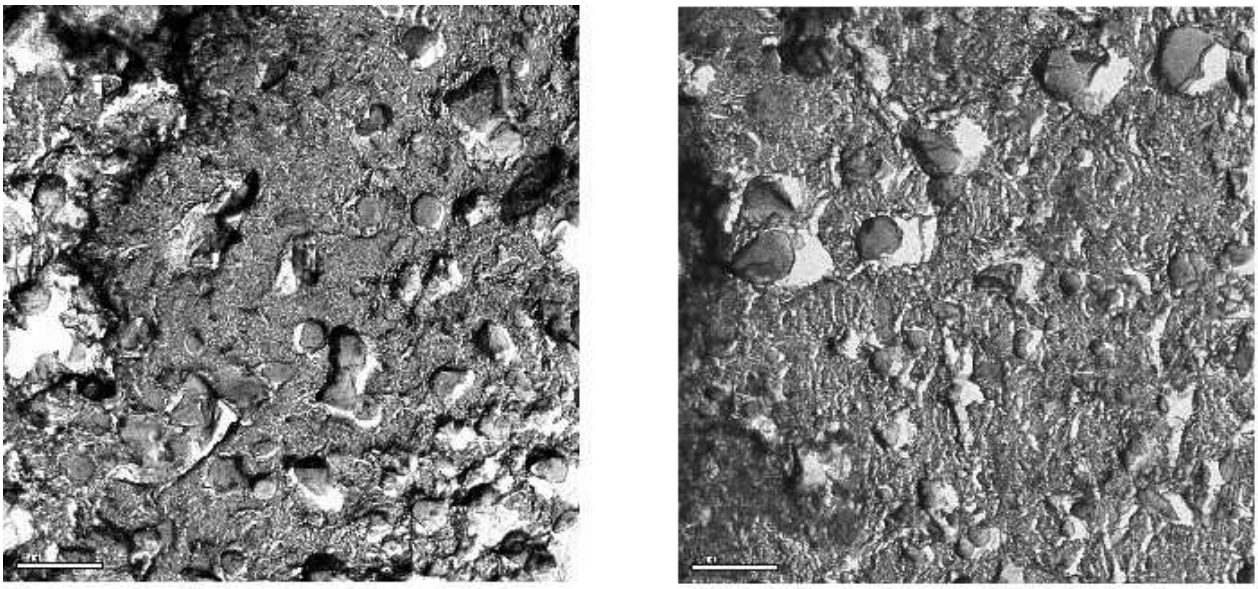


Figure IV-11: Images de Microscopie Electronique à Transmission d'une réplique de cryofracture d'une solution de 18C7 (3 mM). Les barres d'échelle représentent 1µm.

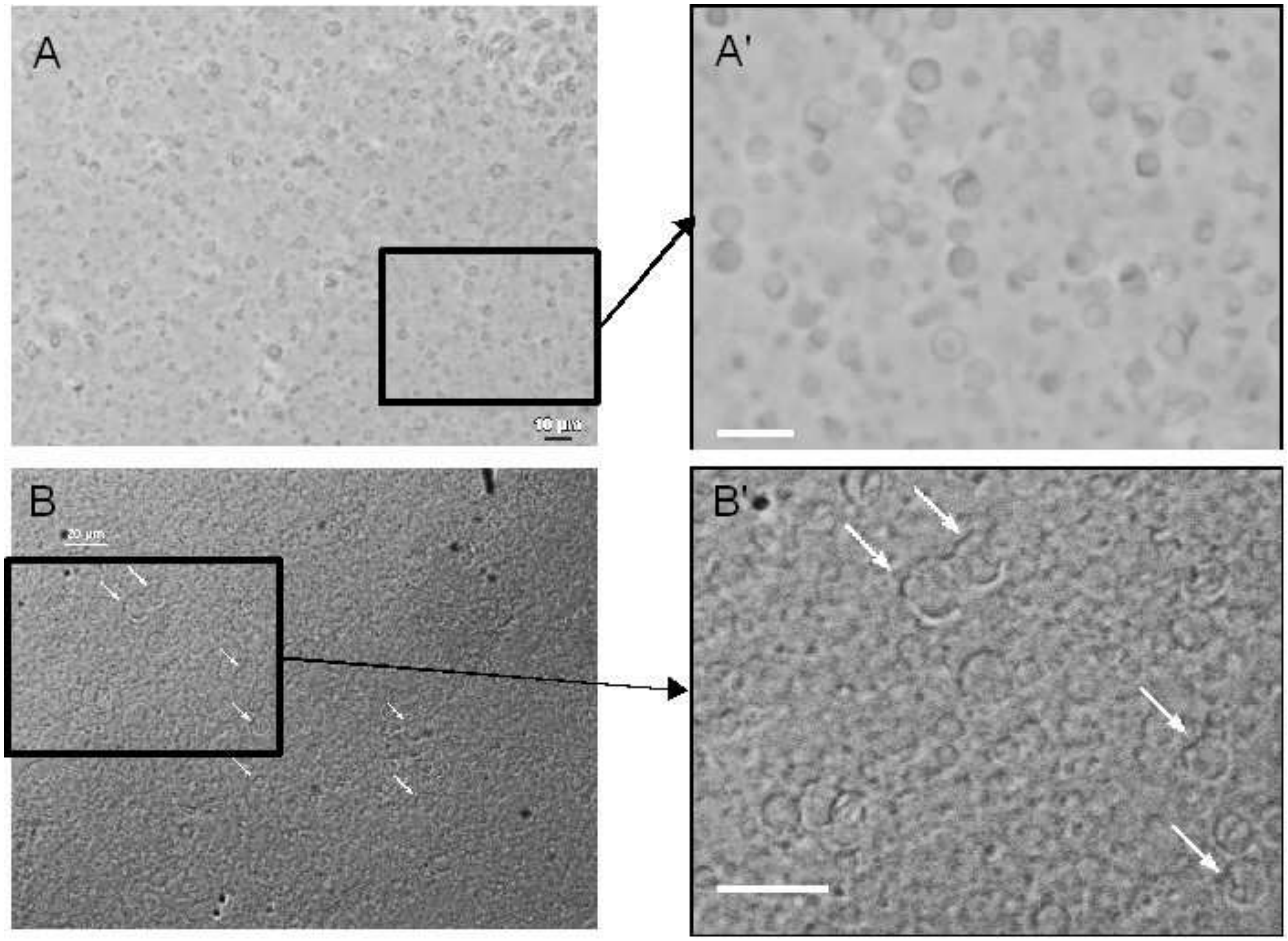


Figure IV-12: Images en mode PH de (A) 14C11 3mM, 30 minutes après la dissolution dans l'eau, (A') Agrandissement numérique de A, et en mode DIC de (B) 18C11 3mM, 30 minutes après la dissolution dans l'eau, (B') Agrandissement numérique de B. La barre d'échelle représente 10µm (A et A') et 20 µm (B et B').

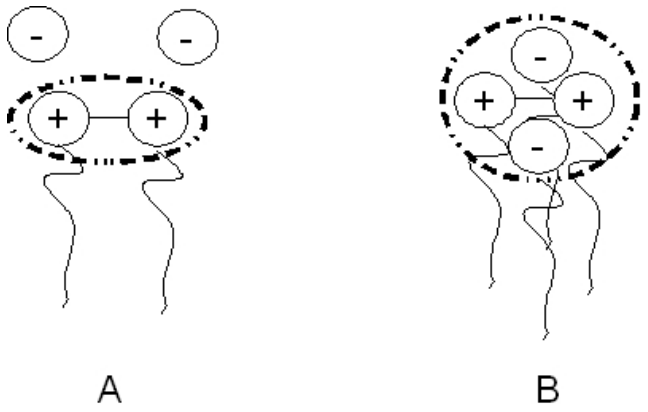


Schéma IV-4: Représentation d'un gemini n-2-n à l'interface d'un agrégat, A) dans le cas où les contre-ions ne sont pas insérés dans le milieu apolaire, B) dans les cas où les contre-ions possèdent de longues chaînes aliphatiques insérées dans le milieu apolaire.

18 et 22C5 forment des solutions transparentes très visqueuses dans lesquelles on ne distingue aucun agrégat par microscopie optique. Les fibres qui piègent les molécules d'eau sont de taille trop petite pour être visibles.

Les gemini à contre-ions courts (m=0,1,2 et 3) sont davantage enclins à précipiter rapidement, sous la forme d'une poudre très fine qui peut être difficile à distinguer à l'oeil nu (échantillons notés « P-Ts/F » dans le Tableau IV-3). 18C0 semble cependant conserver une certaine viscosité après la dissolution. Il semble que la rapidité du refroidissement ainsi que la température jouent un rôle important, car nous avons observé des gels de 22C1 dans l'eau avec d'autres conditions plus brutales de refroidissement.

2.2.3 Aspect des échantillons 4 jours après le chauffage

Les échantillons ont assez peu évolué, à l'exception des solutions translucides fluides contenant des vésicules qui ont précipité partiellement pour la plupart (à l'exception de 22C7). L'observation des échantillons au microscope optique montre que la précipitation est cependant très limitée et que les vésicules semblent aussi nombreuses qu'auparavant en solution.

2.3 Les gemini à contre-ions aromatiques

Le Tableau IV-4 présente l'aspect des solutions de gemini n-2-n à contre-ions aromatiques, relevés avant leur dissolution, immédiatement après un chauffage à 90°C, 30 minutes et 4 jours après.

Les gemini 14PA, 14MAND, 16DIPHI et 16MAND ont été introduits dans ce tableau bien qu'il soient solubles à température ambiante. La grande viscosité des échantillons de 16 MAND et 16DIPHI indique la présence de structures fibrillaires de petite taille telles que les micelles géantes.

L'observation au microscope électronique à transmission d'une réplique de cryofracture de 16MAND (10 mM) a montré la présence de rubans de 100 nm de large environ (flèches bleues) et de quelques vésicules de petite taille (flèches rouges), parmi des structures fibrillaires très fines en dentelle (voir la Figure IV-13).

		Aspect de l'échantillon			
Longueur de chaîne n	***Contre-ion***	***A température ambiante avant le chauffage***	***Chauffage à 90°C***	***Juste après le chauffage***	***A température ambiante 30 min après le chauffage***	***A température ambiante 4 jours après le chauffage***
14	BENZ	P/F		T/F	Ts/V	P/F
	SAL	P/F		T-Ts/F	Ts/F	P/F
	MHB	P/F		Ts/F	P-Ts/F	P-Ts/F
	PHB	P/F		T/F	P/F	P/F
	DHB	P/F		T/F	P/F	P/F
	PA	T/F		T/F	T/F	T/F
	MAND	T/F		T/F	T/F	T/F
16	MAND	T/V++		T/V++	T/V++	T/V++
	DIPHI	T/V++		T/V++	T/V++	T/V++
18	PA	P/F-V		T/V++	T/V++	T/V++
	MAND	P/F-V		T/V++	T/V++	T/V++
22	PA	P/F		Ts/F-V	Ts/V	Ts/V
	MAND	P/F		Ts/V++	O-P/V++	Ts/V+

Tableau IV-4: Comportement en solution des gemini à contre-ions aromatiques (n=14, 18 et 22) à 3mM immédiatemment après un chauffage d'une minute à 90°C, 30 minutes et 4 jours après. T=transparent, Ts=translucide, P=précipité, O=opaque, F=fluide, V=visqueux (le nombre de + est utilisé pour quantifier grossièrement la viscosité des échantillons).

2.3.3 Aspect des échantillons juste après un chauffage à 90°C

Tous les échantillons composés de gemini 14-2-14 sont fluides et transparents, à l'exception de 14SAL et 14MHB qui sont translucides. Les solutions de gemini à chaîne plus longue (n=16, 18 et 22) sont visqueux, sauf 22PA qui est fluide et translucide. La solution de 22MAND est aussi translucide, mais très visqueuse.

Les échantillons fluides et transparents (n=14) sont sans doute principalement composés de micelles sphériques et/ou petites vésicules qui ne diffusent pas la lumière. 14SAL en revanche contient des vésicules d'assez grande taille, qui demeurent stables pendant quelques jours (voir la

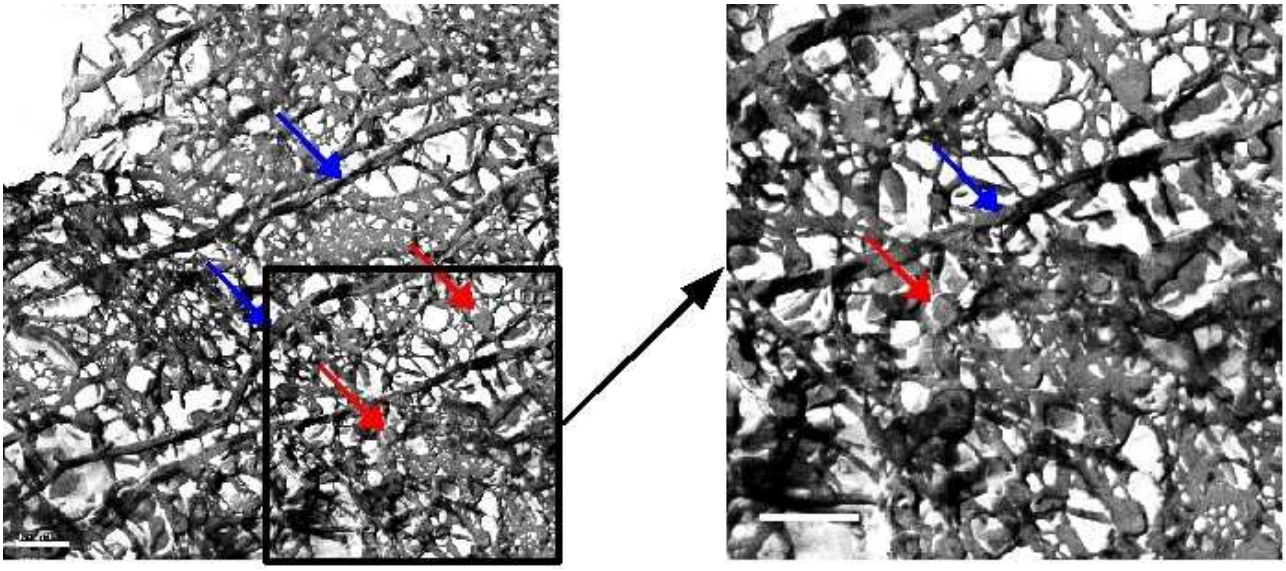


Figure IV-13: Image de Microscopie Electronique à Transmission d'une réplique de cryofracture d'un gel de 16MAND (10 mM) et son grossissement. Les barres d'échelles représentent 500 nm.

partie suivante). Ceci indique la grande propension du contre-ion salicylate à augmenter le paramètre d'empilement p, par le confinement important de ce contre-ion sur la surface cationique qui réduit le paramètre a_0. Cet effet de l'anion salicylate sur les agrégats cationiques a été noté à de nombreuses reprises par le passé[3][7][9][6]. Le contre-ion MHB semble également influencer notablement le paramètre d'empilement par rapport aux autres contre-ions, puisque la solution translucide et visqueuse formée par 14MHB indique la présence d'agrégats de grande taille.

Les échantillons visqueux composés de gemini plus longs contiennent des agrégats fibrillaires en raison de l'augmentation du paramètre d'empilement. Les gemini mandelates conduisent à des solutions fluides pour n=14, mais visqueuses pour n≥16. Les gemini phénylacétates adoptent un comportement similaire sauf pour n=22, la solution de 22PA fluide et translucide indiquant la présence de vésicules plutôt que d'agrégats fibrillaires. Dans tous les cas, le paramètre d'empilement est augmenté par l'allongement des chaînes hydrophobes du gemini.

2.3.4 Aspect des échantillons 30 minutes après le chauffage

Examinons tout d'abord l'aspect des gemini pour n=14. 14BENZ est devenu translucide et visqueux 30 minutes après avoir été porté à 90°C. La microscopie optique nous a permis d'observer des vésicules, des agrégats fibrillaires de grande taille et des amas de précipité dans l'échantillon (voir la Figure IV-14).

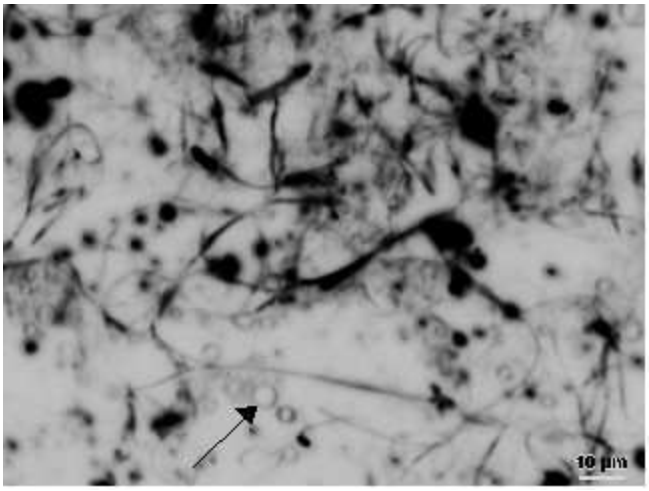


Figure IV-14: Image (inversée) en mode champ noir de 14BENZ 3mM, 30 minutes après la dissolution dans l'eau. La barre d'échelle représente 10µm.

L'échantillon de 14 MHB est resté fluide et translucide, mais la précipitation sous la forme d'une poudre fine commence à se produire. Quelques vésicules de petite taille sont visibles en microscopie optique, mais difficiles à photographier en raison de leur grande agitation.

L'échantillon de 14SAL est resté fluide et translucide, sans apparition de précipité. La microscopie optique a permis d'observer des vésicules de tailles très diverses (voir la Figure IV-15).

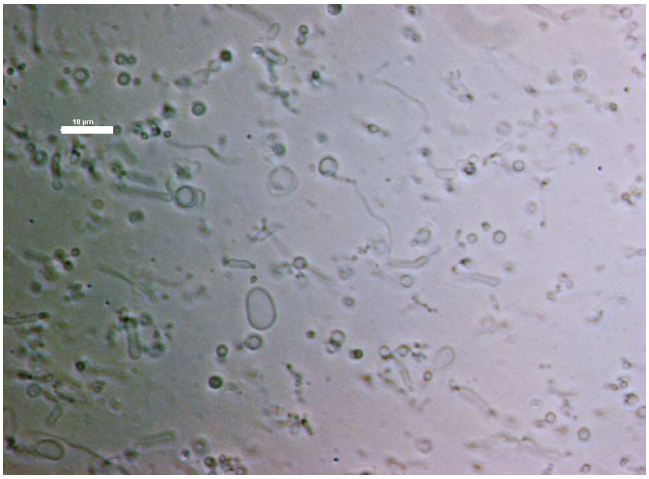


Figure IV-15: Images en mode PH de 14SAL 3mM, 30 minutes après la dissolution dans l'eau. La barre d'échelle représente 10µm.

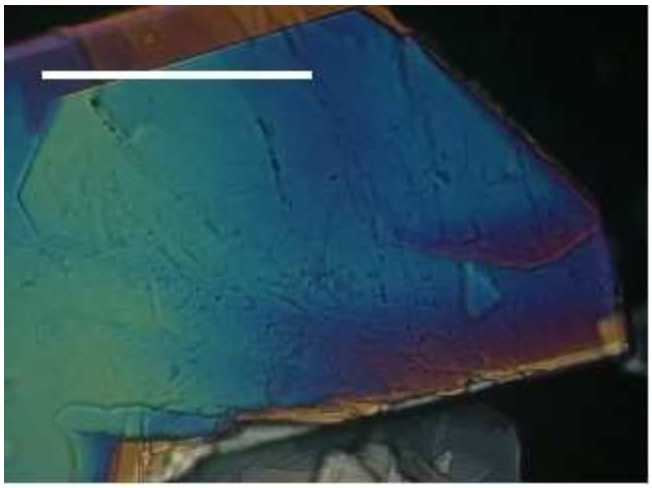


Figure IV-16: Cristaux de 14DHB obtenus après dissolution dans l'eau et refroidissement. La barre d'échelle représente 100 µm.

Les échantillons de 14PHB et 14DHB ont précipité rapidement après la dissolution dans l'eau. La microscopie optique a montré que ces gemini cristallisent assez bien dans ces conditions, en formant de fines plaques cristallines assez vastes (voir l'exemple de 14DHB à la Figure IV-16).

Le cas de 18PA et 18MAND est différent puisque ces deux gemini forment des solutions transparentes et visqueuses dans lesquelles aucune structure n'est visible par microscopie optique.

La microscopie électronique a montré un enchevêtrement de fibres très fines, en dentelle, avec des rubans de quelques dizaines de nanomètres de large pour 18MAND (voir la Figure IV-17). Les morphologies observées sont très semblables à celles obtenues avec le gel de 16MAND.

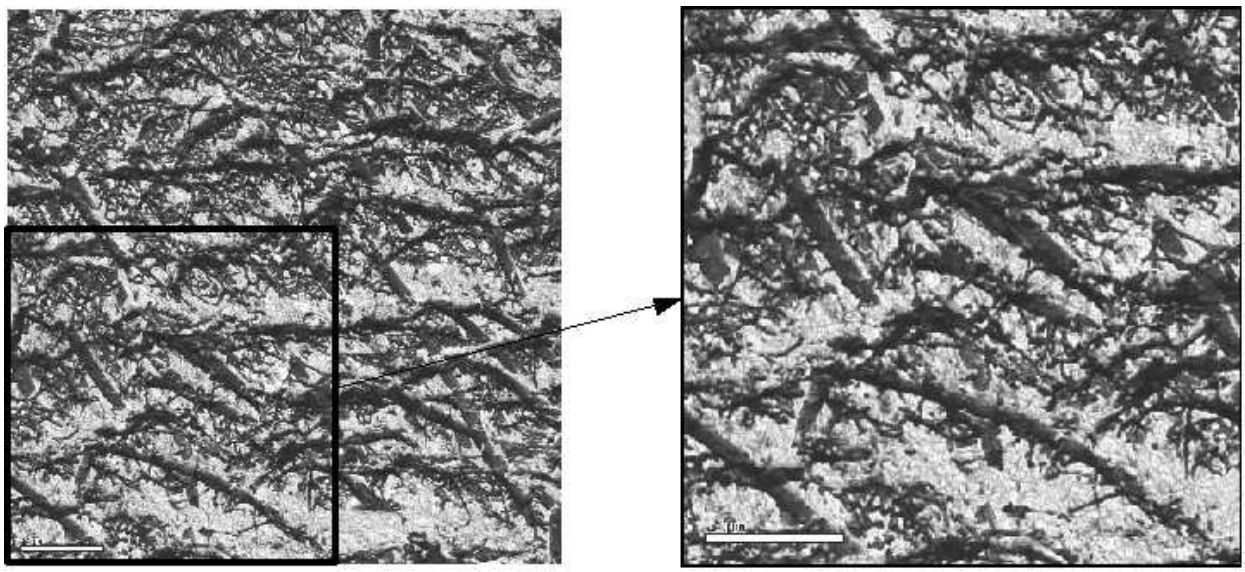


Figure IV-17: Image de Microscopie Electronique à Transmission d'une réplique de cryofracture d'un gel de 18MAND (3 mM). Les barres d'échelle représentent 1 µm.

30 minutes après le chauffage, les échantillons de 22PA et 22MAND restent visqueux bien que la précipitation ait commencé. 22MAND précipite en amas grossiers, tandis que 22PA forme un précipité beaucoup plus fin.

2.3.5 Aspect des échantillons 4 jours après le chauffage

- **14BENZ et 14SAL**

Après 4 jours, 14BENZ et 14SAL ont cristallisé en formant des plaques de faible épaisseur (voir la Figure IV-18).

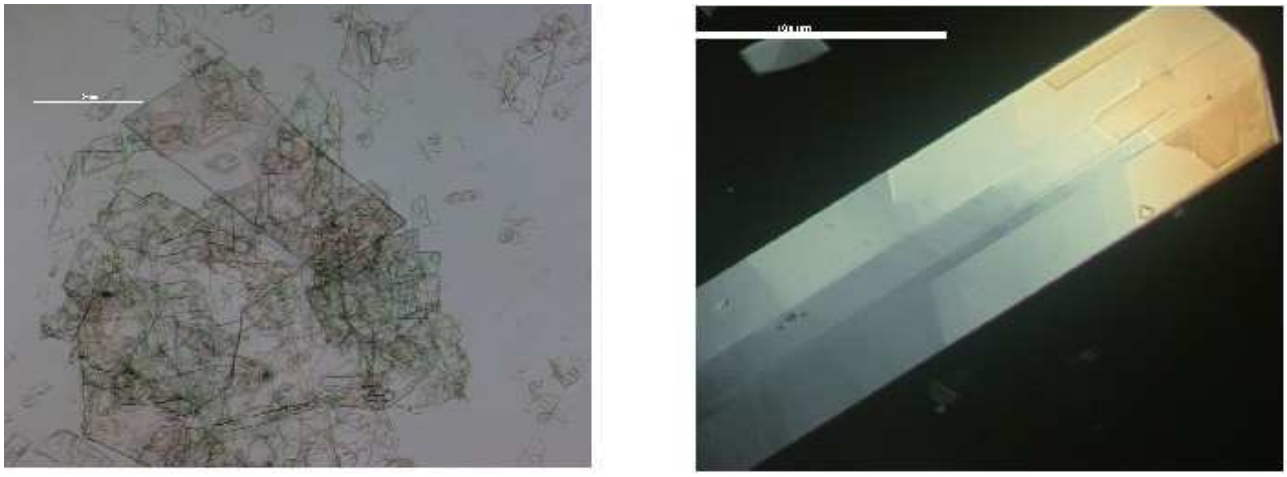


Figure IV-18: Cristaux de 14BENZ (à gauche) et de 14SAL (à droite) obtenus 4 jours après dissolution dans l'eau et refroidissement. Les barres d'échelle représentent 100 µm.

La cristallisation de 14BENZ se produit à température ambiante à partir du gel décrit un peu plus haut, qui se forme immédiatement après la dissolution de la poudre dans l'eau. La cristallisation de 14BENZ dans l'eau à partir du gel est plus ou moins rapide selon la température de refroidissement : à partir de 41°C, nous avons observé que les gels de 14BENZ disparaissent en quelques minutes au profit de petits cristaux. Ce comportement montre que les gels de 14BENZ contiennent des structures métastables : le système reste piégé pendant quelques heures ou quelques jours dans un minimum d'énergie secondaire avant d'atteindre l'état thermodynamiquement favorisé, le cristal. Lorsque le gel est porté à 41°C, l'énergie apportée au système lui permet de passer la barrière énergétique et de sortir ainsi du minimum énergétique secondaire, et provoque la cristallisation des molécules.

Dans le cas de 14SAL, nous avons observé que la cristallisation est plus ou moins rapide selon la concentration : si l'échantillon concentré à 3 mM met plus de trois jours à précipiter, les échantillons concentrés à 10 mM cristallisent en une vingtaine d'heures environ. Nous n'avons pas observé en revanche de cristallisation induite par une augmentation de température.

L'échantillon de 18MAND à 3 mM est resté transparent et très visqueux quatre jours après la dissolution dans l'eau. A cette concentration la précipitation de 18MAND dans l'eau ne se produit pas, même si l'échantillon est placé au réfrigérateur à 4°C. La concentration minimale requise pour observer une opacification des gels de 18MAND à 4°C est de 5 mM environ. La

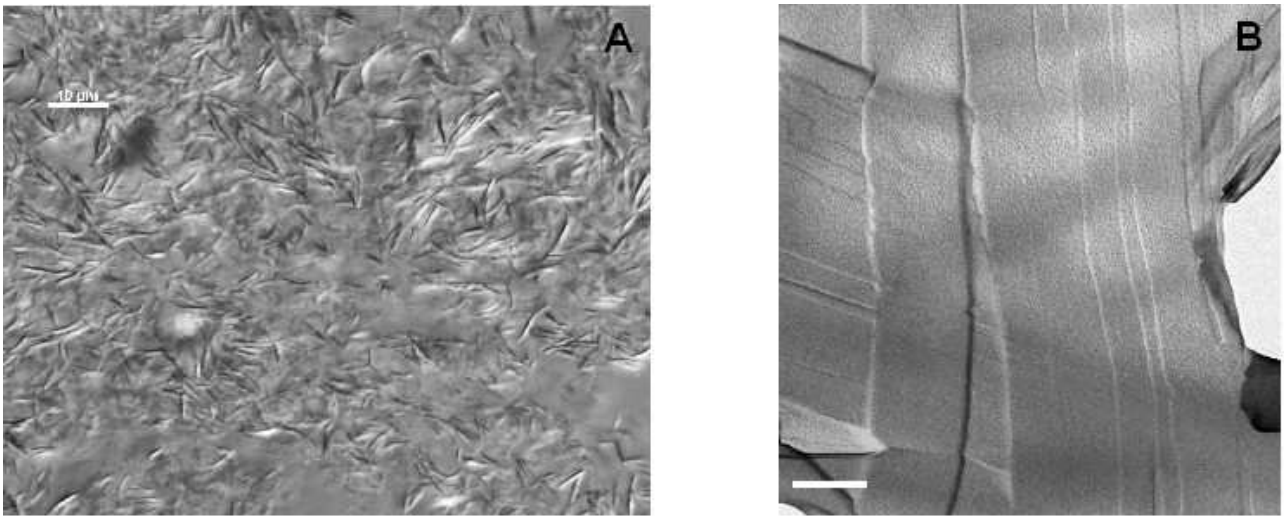


Figure IV-19: Images de 18MAND 10 mM obtenues (A) par microscopie optique à 4°C en mode PH (la barre d'échelle représente 10 µm), (B) par Microscopie Electronique à Transmission après métallisation (la barre d'échelle représente 200 nm).

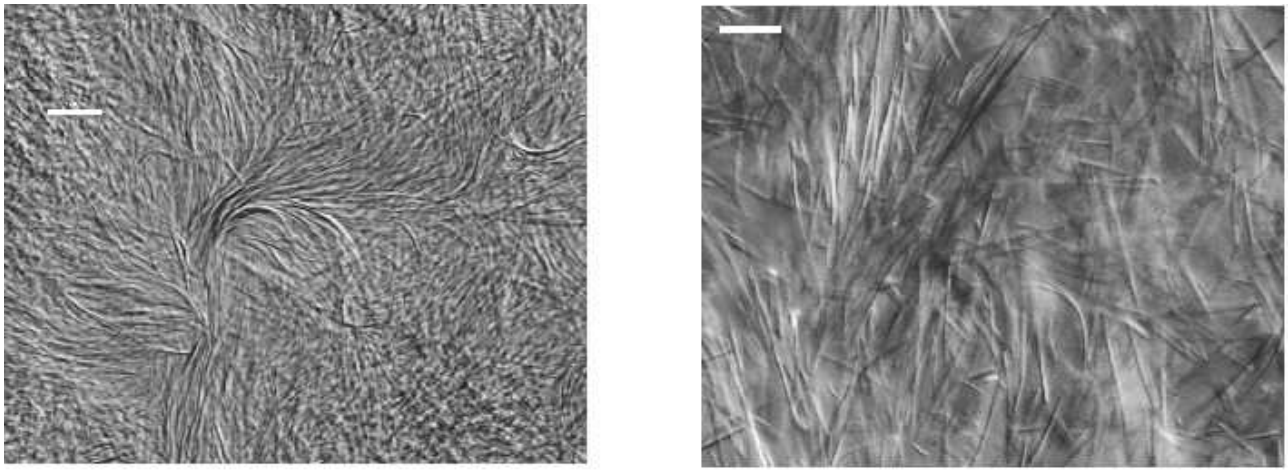


Figure IV-20: Images de 20MAND 10 mM obtenues par microscopie optique en mode DIC. Les barres d'échelle représentent 10 µm.

viscosité de l'échantillon reste cependant très grande, ce qui montre que seule une partie des molécules est impliquée dans la formation des structures de grande taille qui diffusent la lumière.

La Figure IV-19 présente une image (A) de 18MAND 10 mM à 4°C, qui montre la présence de structures fibrillaires de quelques centaines de nanomètres de diamètre. La microscopie électronique (B) nous a permis d'observer des rubans plats agglomérés de quelques centaines de nanomètres de large.

Des échantillons de 20MAND dans l'eau ont également été préparés, et adoptent le même comportement à des températures différentes. A 3 mM, ces échantillons restent transparents et très visqueux lorsqu'ils sont conservés à température ambiante, tandis qu'ils précipitent partiellement à partir de 5 mM environ. Les images présentées à la Figure IV-20 montrent que le précipité est constitué par de longs agrégats fibrillaires.

2.4 Les gemini à contre-ions orphelins

Le Tableau IV-5 présente l'aspect des solutions de quelques gemini n-2-n dont les contre-ions appartiennent à la famille des orphelins, relevés avant leur dissolution, immédiatement après un chauffage à 90°C, 30 minutes et 4 jours après.

- **Les gemini TFA**

14 et 18 TFA dissous dans l'eau à 90°C forment des solutions très visqueuses et transparentes juste après la dissolution. 30 minutes après, les deux solutions sont devenues translucides tout en conservant leur viscosité. La microscopie optique réalisée sur l'échantillon de 14TFA 30 minutes après la dissolution indique la présence de vésicules de quelques centaines de nanomètres (voir la Figure IV-21). Les structures responsables de la viscosité de l'échantillon ne sont pas visibles. Après 4 jours, un précipité fin visible à l'oeil nu est apparu dans l'échantillon dont la viscosité est beaucoup moins importante. La Figure IV-22 montre une image obtenue sur un échantillon plus concentré de 14TFA (10 mM), plusieurs jours après sa dissolution. La précipitation est complète dans cet échantillon qui est totalement fluide. On observe la présence de petits cristaux sous forme de plaques de faible épaisseur.

18TFA à 3 mM forme une solution transparente et très visqueuse immédiatement après la dissolution. L'échantillon devient translucide après quelques minutes, et conserve sa grande viscosité pendant de nombreuses semaines.

		Aspect de l'échantillon				
Longueur de chaîne n	***Contre-ion***	***A température ambiante avant le chauffage***	***Chauffage à 100°C***	***Juste après le chauffage***	***A température ambiante 30 min après le chauffage***	***A température ambiante 4 jours après le chauffage***
14	TFA	P/F		T/V++	Ts/V++	P-Ts/V
18	TFA	P/F		T/V++	Ts/V++	Ts/V++
	SO4	P/F		T/V++	Ts-P/V+	P-Ts/F
22	Lact	P/F		T/F-V	P-Ts/F	P-Ts/F
	MeOAc	P/F		T/F-V	P/F	P/F

Tableau IV-5: Comportement en solution des gemini à contre-ions orphelins (n=14, 18 et 22) à 3mM dont la T_K est supérieure à la température ambiante, immédiatemment après un chauffage d'une minute à 90°C, 30 minutes et 4 jours après. T=transparent, Ts=translucide, P=précipité, O=opaque, F=fluide, V=visqueux (le nombre de + est utilisé pour quantifier grossièrement la viscosité des échantillons).

- **Les autres gemini à contre-ions orphelins**

Les trois autres gemini présentés au Tableau IV-5 (18SO4, 18MeOAc et 18LACT) précipitent assez rapidement après la dissolution. 18SO4 à 3 mM forme une solution transparente très visqueuse immédiatement après le chauffage, avant de précipiter en perdant partiellement sa viscosité en quelques minutes. Après 4 jours, 18SO4 a précipité totalement sous la forme d'une

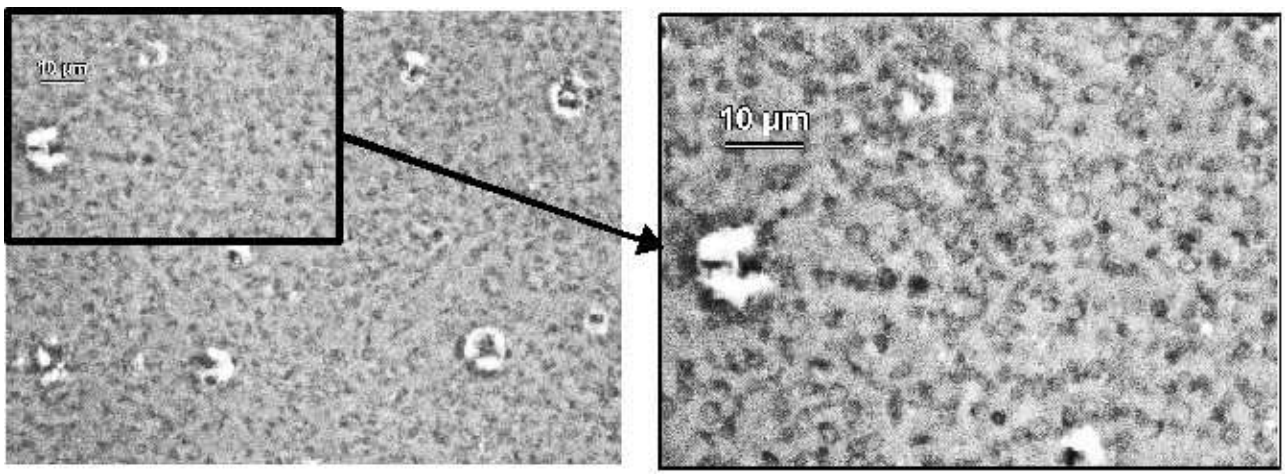


Figure IV-21: Image obtenue par microscopie optique en mode PH de 14TFA 3mM dans l'eau et son grossissement. Les barres d'échelle représentent 100µm.

poudre fine. 22MeOAc et 22LACT forment des solutions transparentes et visqueuses immédiatement après leur dissolution dans l'eau, et précipitent rapidement lorsque la température est abaissée à l'ambiante. Après 30 minutes, les échantillons sont déjà quasiment fluides.

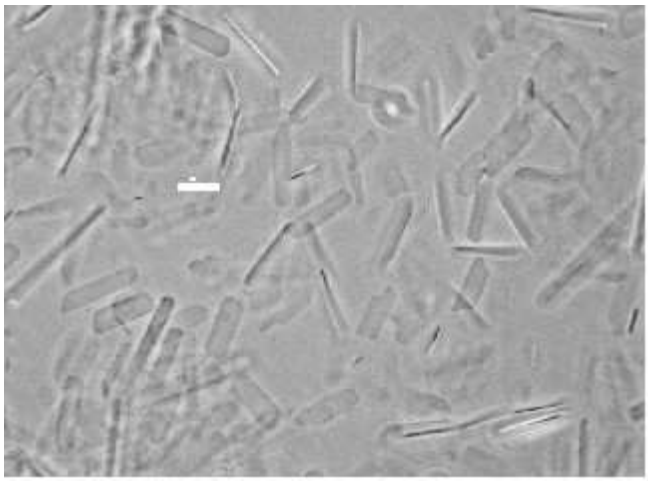


Figure IV-22: Image de cristaux de 14TFA obtenue par microscopie optique en mode PH quelques jours après la dissolution du gemini dans l'eau. La barre d'échelle représente 10 nm.

3 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les résultats présentés en début de chapitre sur la solubilité des gemini n-2-n ont montré que la nature du contre-ion a un effet considérable : pour la même longueur de chaîne, on obtient des tensioactifs complètement insolubles ou au contraire parfaitement solubles. L'hydrophilie du contre-ion a une influence manifestement prépondérante comme l'a montré l'étude relative aux gemini halogénures, qui peut toutefois être complètement contrebalancée par l'énergie de cohésion du tensioactif sous forme solide, comme dans le cas de 16-2-16 diphénate ou des gemini mandelate et phénylacétate. A ce stade de l'étude, il serait intéressant de pouvoir étudier les structures cristallines des gemini n-2-n afin de conforter ces observations et de comprendre comment la structure du contre-ion peut influencer l'énergie de cohésion.

La seconde partie a montré la grande variété de comportements des solutions de gemini et de morphologies des agrégats formés en fonction du contre-ion. Cette étude, réalisée pour une seule concentration et avec un simple cycle de chauffage reste très préliminaire, d'autant que les échantillons ont montré une grande dépendance avec l'histoire thermique et notamment la rapidité des phases de refroidissement. Les tendances prédites par la théorie du paramètre d'empilement ont été vérifiées sur ces systèmes, les contre-ions les plus confinés aux agrégats conduisant à la

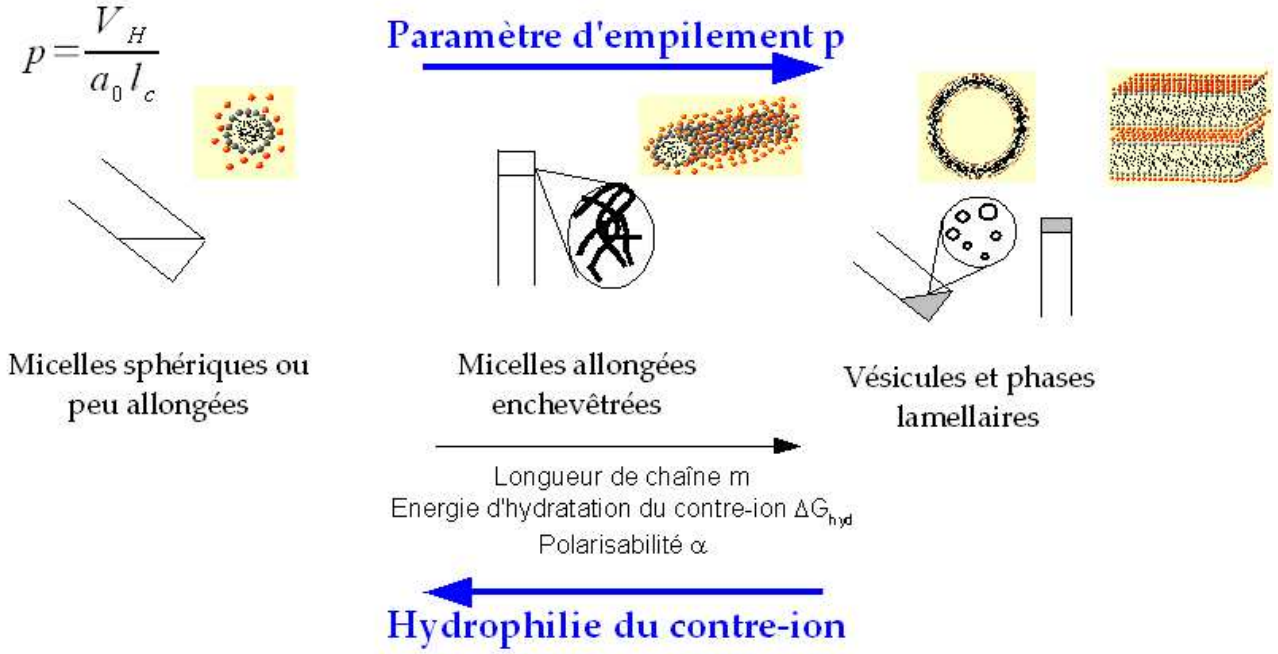


Schéma IV-5: Evolution du paramètre d'empilement et des morphologies des agrégats formés par les gemini n-2-n X en fonction des propriétés du contre-ion.

formation de phases visqueuses transparentes ou opaques, et vésiculaires au dessus de leur température de Krafft (voir le Schéma IV-5). De nombreux exemples d'états métastables pour lesquels l'échantillon revenu à une température inférieure à sa T_K ne précipite pas tout de suite, voire pas du tout, ont également été observés, le plus souvent pour les contre-ions les plus confinés, pour lesquels l'état micellaire est particulièrement stable.

4 PARTIE EXPÉRIMENTALE

4.1 Mesure des Températures de Krafft

Les températures de Krafft des gemini n-2-n ont été mesurées par conductimétrie dans l'eau. A une concentration donnée, typiquement 3mM, la conductivité d'un tensioactif évolue avec la température[1] de la manière suivante : lorsque le système se trouve à l'état précipité (zone comprise entre 12 et 22°C environ, sur l'exemple du 18CL présenté à la Figure IV-23), la conductivité n'augmente que légèrement avec la température, la mobilité des ions s'élevant alors progressivement. Puis, autour de la T_K, le système passe très rapidement d'un état précipité à un état soluble, cette transition étant marquée par un saut de la conductivité.

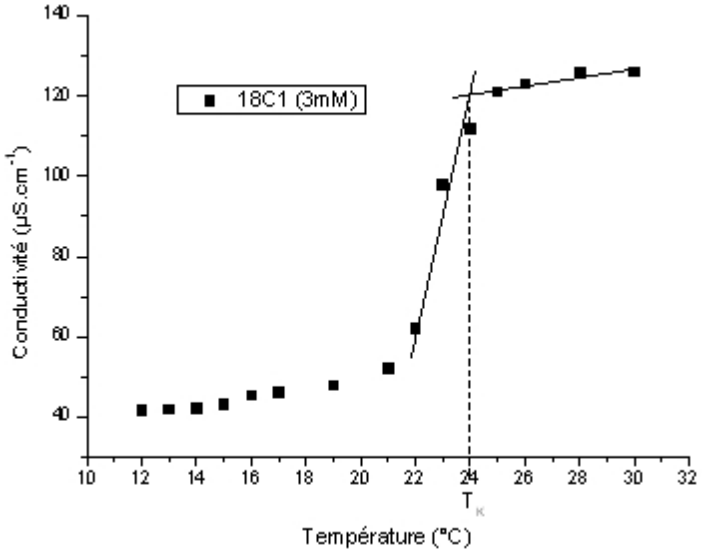


Figure IV-23: Température de Krafft du 18CL (3mM) par mesure de conductivité en fonction de la température.

Enfin, lorsque le système est totalement soluble ($T \geq T_K$), la conductivité augmente de nouveau lentement avec la température en suivant les lois classiques de comportement en solution. La température de Krafft correspond alors à l'intersection des deux droites tracées sur la Figure IV-23. Cette température coïncide d'une manière générale avec les observations visuelles, à savoir le passage d'un état trouble à un état transparent.

La température de Krafft correspond à la température de solubilisation dans l'eau du tensioactif sous forme de solide hydraté. Afin d'obtenir les gemini n-2-n sous forme de solide

hydraté, nous avons fait subir le même traitement préalable à toutes les solutions de gemini à 3mM. Les échantillons à 3mM (5 mL) sont tous préalablement dissous dans de l'eau ultra-pure (Purelab Prima Elga, 18.2 MΩ.cm^{-1}), puis ils sont ensuite brutalement refroidis dans l'azote liquide, afin de faire précipiter les gemini et figer les agrégats en solution. Les glaçons obtenus sont placés au réfrigérateur à 4°C jusqu'à ce que l'eau des échantillons soit complètement redevenue liquide. Certains gemini concentrés à 3mM sont solubles à 4°C : les solutions sont alors transparentes, fluides ou visqueuses selon les gemini. Les autres échantillons contiennent généralement du précipité dispersé dans de l'eau fluide, hormis quelques cas relativement rares d'échantillons visqueux contenant du précipité. Les échantillons ainsi préparés sont ensuite installés dans un bain-marie, dont la température est contrôlée à l'aide d'un ministat Huber (-20°C ; 150°C). La détermination des températures de Krafft est alors réalisée en relevant la conductivité des solutions tout en augmentant graduellement la température (1°C /10 min), typiquement de 2°C jusqu'à T_K+10°C. Les mesures de conductivité ont toutes été réalisées à l'aide d'un conductimètre Consort NV C830 (Belgium), doté d'une électrode Platine SK10T (constante de cellule égale à 1.0 cm^{-1}). L'homogénéisation du milieu est assurée mécaniquement par agitation manuelle de l'électrode. Ces mesures sont évidemment très sensibles à la présence d'ions parasites, on veille donc à réaliser un nettoyage méticuleux de la verrerie et de l'électrode utilisées, en rinçant tout le matériel trois fois avec de l'eau ultra-pure avant toute utilisation. Les données sont traitées avec le logiciel OriginPro 7.5.

On peut noter que la conductivité de certaines solutions à 3mM soumises à une augmentation de température n'évolue pas comme nous l'avons décrit ci-dessus et dans la Figure IV-23. La conductivité augmente légèrement avec la température au début, puis **diminue** avant de remonter et de se stabiliser en légère augmentation constante. Nous avons attribué ce phénomène à l'agrégation sous forme de micelles allongées, qui conduit à rendre l'échantillon de plus en plus visqueux autour de la température de Krafft. La viscosité de la solution influence sa conductivité comme le montrent les équations I-23 et I-24, car la mobilité des ions se trouve réduite.

Le Tableau IV-6 rassemble les T_K déterminées dans le cadre de ce travail par la méthode conductimétrique pour les T_K inférieures à 60°C, ou déterminées par l'observation de la clarification de l'échantillon pour les autres.

Contre-ion	T_K *(n=14)*	T_K *(n=18)*	T_K *(n=22)*
BENZ	67	80	X
BR	32	60	90
C0	<4	26	60
C1	<4	25	53
C2	<4	22	52
C3	<4	20	50
C5	<4	22	44
C7	22	33	44
C9	37	39	X
C11	48	50	X
C15	X	68	X
CL	24	51	77
CN	>100	X	X
DHB	44	60	74
F	<4	<4	48
I	65	78	X
LACT	<4	15	52
MAND	<4	23	48
MeOAc	<4	11	45
MHB	76	X	X
NO3	36	63	X
PA	<4	30	63
PF6	>100	X	X
PHB	41	50	60
PH	8	47	77
SAL	75	X	X
SO4	18	49	X
TART	26	53	77
TFA	34	50	81

Tableau IV-6: Liste des T_K des gemini n-2-n en fonction du contre-ion déterminées dans ce travail.

4.2 Microscopie optique

Quelques µL de l'échantillon à analyser sont déposés à l'aide d'une pipette pasteur, sur une lame préalablement nettoyée à l'éthanol, puis recouverte par une lamelle. L'ensemble est délicatement écrasé et les bords de la lamelle sont scellés à la cire chaude ou avec du vernis à ongle de manière à éviter l'évaporation de solvant. Les observations sont ensuite réalisées à l'aide d'un microscope optique Nikon Eclipse PhysioStation E600FN, pourvu d'une caméra DXM1200. Deux méthodes d'observation ont été utilisées, le Contraste de Phase (PH) et le Contraste Interférentiel Différentiel (DIC). Ces deux modes sont basés sur une transformation des changements d'indice de réfraction dans l'échantillon en un changement d'amplitude lumineuse, observable à l'oeil. Ceci permet notamment l'observation sans coloration préalable des membranes dont l'indice de réfraction est sensiblement différent de celui de l'eau. Le mode PH est insensible à la biréfringence,

contrairement au mode DIC. Les images ont été traitées avec le logiciel the GIMP 2.2, les mesures de distance ont été faites avec le logiciel Scion Image.

4.3 Microscopie Electronique

Les observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope Philips FEI EM120 (120 kV), équipé d'une caméra Gatan ssCCD 2k x 2k. Les images ont été traitées avec le logiciel the GIMP 2.2, les mesures de distances ont été faites avec le logiciel Scion Image.

4.4 Métallisation des échantillons par évaporation de Platine et Cryofracture

Ces deux techniques de préparation d'échantillons pour la Microscopie Electronique à Transmission ont été utilisées avec le même appareil de cryofracture Balzers 301.

4.4.1 Métallisation par évaporation de Platine

Une goutte de l'échantillon à observer (environ 10 µL) est déposée sur la face carbonée d'une grille cuivre-carbone (typiquement 400 mesh). L'excès de solvant est éliminé par absorption sur papier filtre qualitatif (Whatman, n°5), en pressant la grille face sèche contre le papier puis en tamponnant délicatement la grille du côté de l'échantillon.

Pour la métallisation, l'enceinte de l'appareil de cryofracture est équipée d'une table rotative dont la vitesse est modulable, sur laquelle on fixe un porte-grilles circulaire comportant quatre places. Le canon à platine est placé à vingt centimètres environ du porte-grille, avec une inclinaison de 11°. L'enceinte est mise sous vide poussé ($<10^{-6}$ Torr) et la table en rotation rapide avant la métallisation des grilles. Les conditions suivantes sont généralement utilisées pour la mise en oeuvre du canon à platine : 25 s de métallisation, 1800-2000V, 80-100 mA.

4.4.2 Cryofracture

Pour la cryofracture, l'enceinte est refroidie à -145°C par une circulation d'azote liquide au plus près de la table fixe. Le canon de platine est placé à vingt centimètres de la table, avec une inclinaison de 45°, tandis que le canon de carbone est à vingt centimètres à la verticale de la table. Après avoir ventilé l'enceinte pendant quelques minutes avec de l'azote pour la sécher, elle est

refroidie est mise sous vide poussé (< 4.10^{-6} Torr). Une goutte d'échantillon est déposée entre deux petites faces de cuivre, puis l'ensemble (le « sandwich ») est plongé dans du propane liquide à la température de l'azote liquide (-196°C). Les propriétés du propane liquide sont telles que l'échantillon est alors congelé brutalement, de sorte que les structures présentes se trouvent figées par ce procédé. Trois sandwiches sont ainsi préparés et conservés dans un porte-sandwich plongé dans l'azote liquide en attendant leur introduction dans l'enceinte. Il est nécessaire de casser le vide pour placer les échantillons sur la table, pour cela on utilise de l'azote gaz afin de réduire la condensation sur les parois de la table et de l'enceinte refroidies à -145°C. L'introduction doit être aussi rapide que possible pour limiter la condensation et le réchauffement de l'enceinte. Lorsque le porte-sandwich est fixé sur la table, on refait le vide dans l'enceinte maintenue à -145°C, jusqu'à une pression inférieure à 4.10^{-6} Torr (généralement entre 10^{-6} et 2.10^{-6} Torr), puis les échantillons sont cassés par l'ouverture brutale du porte-sandwich. Les 6 faces des sandwiches placées horizontalement sur la table sont alors métallisées d'abord par le canon à platine avec une inclinaison de 45° puis par le canon à carbone verticalement pour consolider la « réplique » de platine. C'est l'inclinaison du canon à platine à 45° qui permettra de visualiser les agrégats présents à la surface de la fracture dans l'échantillon. La quantité de platine déposée doit être ajustée de façon à pouvoir observer les nanostructures avec un contraste suffisant, mais sans opacifier la réplique. Les conditions suivantes sont généralement utilisées pour la mise en oeuvre des canons : Pt, 25 s de métallisation, 1800-2000V, 80-100 mA, C, 25s de dépôt, 2200V, 120 mA. Les 6 faces des sandwiches sont ensuite plongées séparément dans des petits puits remplis d'un mélange éthanol-eau pour décoller les répliques de l'échantillon. Dans le cas de 22UMP, on utilise généralement un mélange méthanol-eau qui s'est avéré être plus efficace pour nettoyer les répliques des restes d'échantillon qui gênent parfois considérablement l'observation. Les répliques sont enfin récupérées sur les grilles de cuivre utilisées pour l'observation au MET.

Bibliographie

(1) Bales, B., Benrraou, M. & Zana, R. (**2002**) *J. Phys. Chem. B*, *106*, p. 9033.

(2) Berthier Damien (**2002**) *Chiralité, amphiphiles et polymères,* Université Bordeaux I.

(3) Cassidy M. A. & War G. G. (**2003**) *Aust. J. Chem.*, *56*, p. 1065.

(4) Jiang, N., Li, P., Wang, Y., Wang, J., Yan, H. & Thomas, R.K. (**2005**) *J. Colloid Interface Sci.*, *286*, p. 755.

(5) Oda, R., Huc, I., Homo, J., Heinrich, B., Schmutz, M. & Candau, S. (**1999**) *Langmuir*, *15*, p. 2384.

(6) Para, G. & Warszynski, P. (**2007**) *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *300*, p. 346.

(7) Patrick H. N., Warr G. G., Manne S. & Aksay I. A. (**1999**) *Langmuir*, *15*, p. 1685.

(8) Tanford C. (**1980**) *The Hydrophobic effect*, Wiley, New York.

(9) Yamashita, Y., Maeda, H. & Hoffmann, H. (**2006**) *J. Colloid Interface Sci.*, *299*, p. 388.

CHAPITRE V. CONFINEMENT DE CONTRE-IONS NUCLÉOTIDES SUR DES MEMBRANES CATIONIQUES

INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons aborder l'effet de contre-ion sur les auto-assemblages de tensioactifs cationiques sous un angle différent. En effet, si nous nous sommes intéressés jusqu'ici aux relations entre les propriétés physiques des contre-ions et le comportement des amphiphiles ioniques qui leur sont associés, nous abordons ici le domaine de la fonctionnalisation de tensioactifs par le biais de l'interaction électrostatique entre leur tête polaire cationique et des anions biologiques, ici des nucléotides.

De nombreux systèmes nano-structurés ont été créés par auto-assemblages de nombreuses “briques” constitutives différentes. Des systèmes biologiques gouvernés par de multiples interactions faibles, tels que les acides nucléiques et les protéines, ont été largement utilisés pour leurs propriétés particulières d'agrégation. L'ADN est l'un des candidats les plus sérieux pour induire la formation d'auto-assemblages grâce aux multiples interactions faibles que permet sa structure.

La stabilité de la double hélice de l'ADN est dûe aux nombreuses liaisons faibles impliquées, par le biais d'interactions d'empilement des bases nucléiques et par les liaisons hydrogènes spécifiques de Watson et Crick. Des systèmes auto-assemblés ont été créés à partir de bases nucléiques dans le but d'imiter la nature. La reconnaissance moléculaire issue de liaisons hydrogènes spécifiques a été le sujet de nombreux travaux ayant pour objectif la construction d'auto-assemblages macromoléculaires par de telles interactions spécifiques. Cependant, en solution aqueuse, de telles liaisons faibles spécifiques sont largement concurrencées par les interactions non spécifiques avec les molécules d'eau : dans la double hélice de l'ADN, ces interactions ne sont pas suffisantes pour former une structure supramoléculaire stable et sont associées à diverses attractions supplémentaires et à des contraintes stériques. Lorsque des bases nucléiques telles que les nucléosides sont dissoutes isolément dans l'eau, aucune reconnaissance moléculaire n'est observée. Il est donc nécessaire d'introduire une force nouvelle qui favorise l'agrégation des bases nucléiques et la reconnaissance moléculaire pour contrebalancer les interactions avec l'eau.

Le Schéma V-1 est une illustration de la problématique abordée dans ce chapitre. Les amphiphiles sont une piste intéressante pour construire de tels édifices supramoléculaires grâce à l'interaction hydrophobe, qui permet notamment la formation de micelles et de membranes comme nous l'avons vu au cours des chapitres précédents. Des systèmes de nucléo-amphiphiles

ont été créés et étudiés pour évaluer les propriétés de reconnaissance moléculaires mises en place grâce à l'association de forces hydrophobes et d'interactions faibles spécifiques[12][3][4][2].

Les systèmes de nucléo-amphiphiles synthétisés par le passé associent de façon covalente la partie amphiphile et le nucléotide qui appartient à la tête polaire[1]. Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé l'interaction électrostatique afin de combiner les propriétés d'agrégation par liaison hydrophobe de tensioatifs cationiques aux possibilités de reconnaissance moléculaire de contre-ions nucléosides monophosphates. Figure V-1 présente les systèmes étudiés dans ce chapitre. Quatre bases nucléiques ont été complexées à deux types de tensioactifs cationiques possédant deux chaînes hydrophobes : les gemini n-2-n présentés plus haut, et les dialkyldiméthylammonium (notés DDA ou $(C_n)_2$) possédant une seule tête polaire pour deux chaînes hydrophobes. Les nucléotides ont été choisis parmi les acides ribonucléiques pour leurs

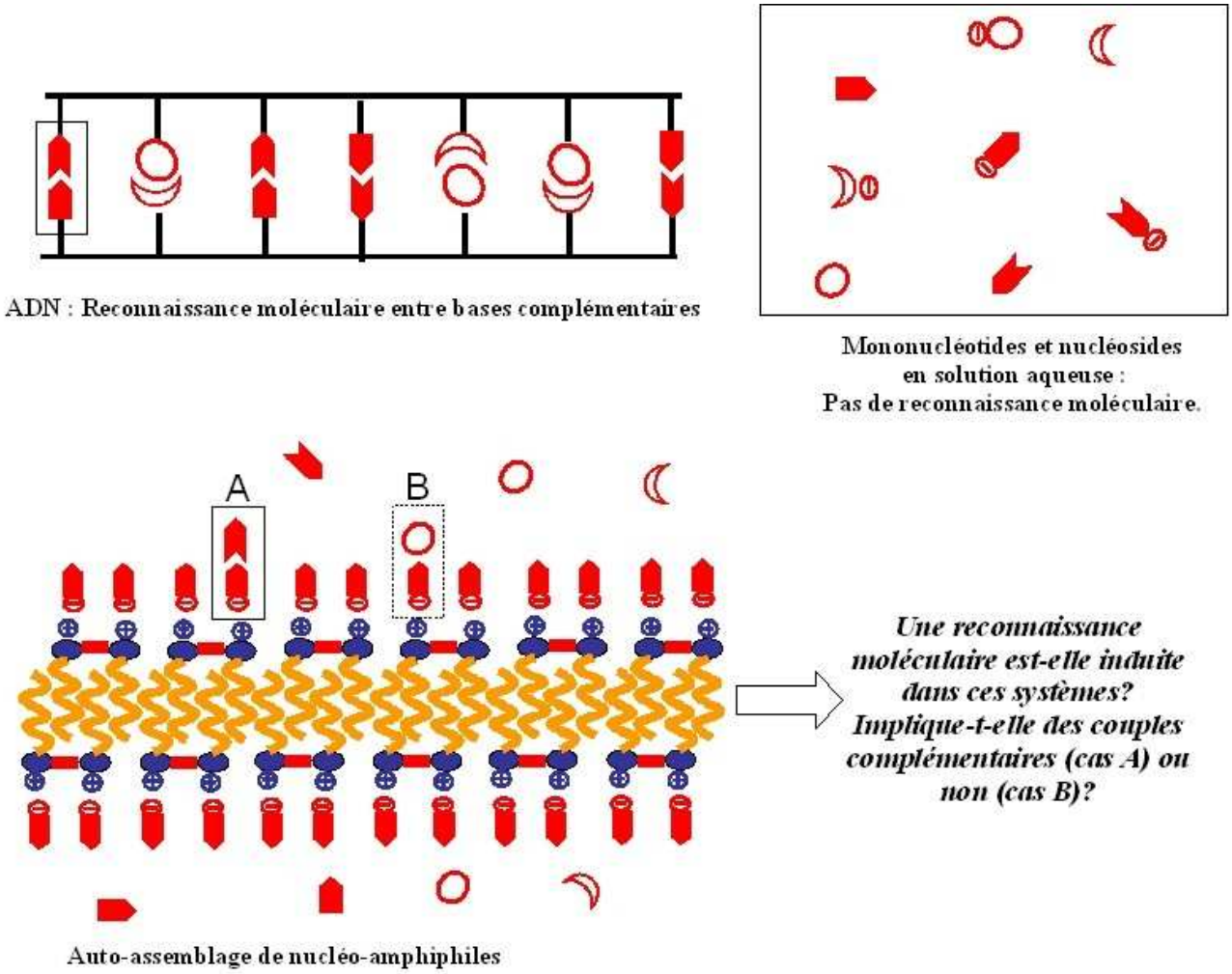


Schéma V-1: Les propriétés de reconnaissance moléculaire au sein de la double hélice d'ADN peuvent-elles être transférées à des systèmes de nucléo-amphiphiles? Les ions et molécules sont représentés de façon schématique, les nucléotides étant notamment distingués des nucléosides par la présence de la charge négative.

meilleures propriétés de solvatation dans l'eau. Les gemini 14, 18, 20 et 22 AMP, UMP, GMP et CMP ont été synthétisés à partir de gemini acétates selon les procédures décrites dans la partie expérimentale. Les tensioactifs $(C_n)_2$GMP ont été synthétisés pour n=12, 14 et 16 de la même façon à partir de (C_n)2 acétate, ainsi que $(C_{18})_2$UMP (voir également la partie expérimentale). Les systèmes constitués de tensioactifs géminés seront couramment nommés gemini nucléotides, et les systèmes monocationiques seront notés indifféremment $(C_n)_2$ nucléotides ou DDA nucléotides.

L'étude de ces tensioactifs a commencé par la connaissance de leurs propriétés de solubilité, que nous présenterons tout d'abord. Le comportement en solution et la morphologie des agrégats formés par ces nucléo-amphiphiles a également été l'objet d'investigations par microscopie que nous verrons ensuite. Dans tous les cas, nous avons cherché à évaluer les propriétés de reconnaissance moléculaire induites par le confinement des contre-ions nucléiques sur une membrane cationique. Pour cela, les nucléosides, molécules **non chargées** comprenant un sucre et une base nucléique, ont été largement utilisés dans ce travail : adénosine, uridine, cytidine et guanosine (voir la Figure V-2). Ces molécules neutres ne subissent aucune attraction électrostatique des tensioactifs cationiques et peuvent être vues comme des additifs dont les diverses propriétés influencent leur affinité pour les micelles et les membranes cationiques, que ce

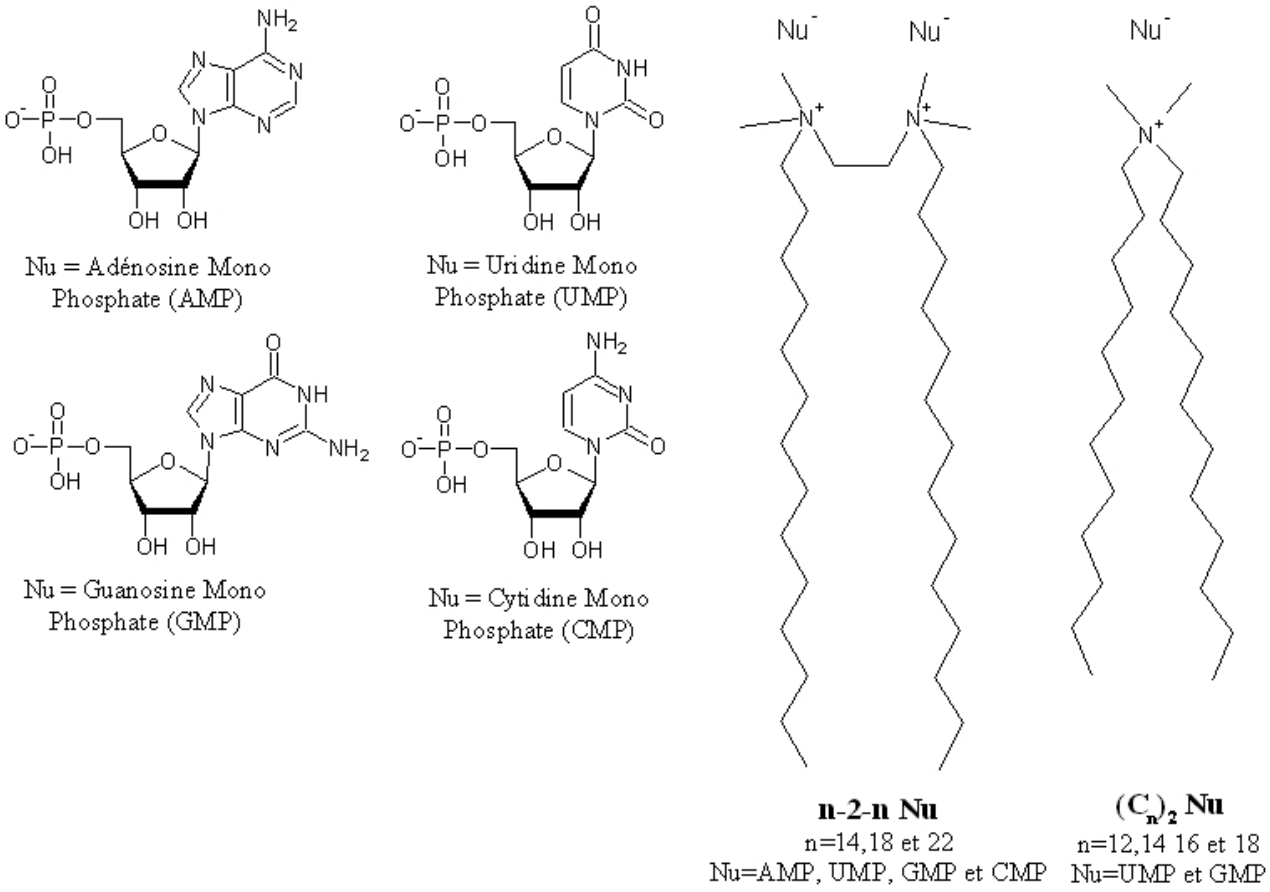


Figure V-1: Tensioactifs cationiques à contre-ions nucléotides utilisés dans cette étude.

soit par leur hydrophobie ou par l'établissement de liaisons faibles, liaisons hydrogènes ou interactions d'empilement. La micellisation des nucléolipides a été étudiée en présence de nucléosides, par conductimétrie et par colorimétrie avec l'Orange de méthyle dans le cas des tensioactifs monocationiques. L'évolution des morphologies des auto-assemblages a également été examinée en fonction du nucléoside mis en présence. D'autres techniques ont été utilisées pour

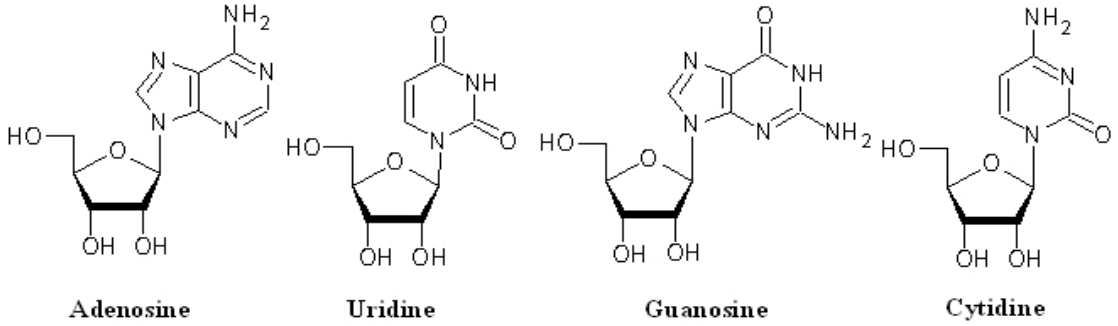


Figure V-2: Les quatre nucléosides utilisés : adénosine, uridine, guanosine et cytidine.

décrire le comportement de ces nucléolipides en solutions : la RMN, la spectroscopie IR à transformée de Fourier et l'étude à l'interface air-eau par la méthode de Langmuir.

1 GEMINI NUCLÉOTIDES

1.1 Solubilité des gemini nucléotides

Températures de Krafft en °C			
Contre-ion	***Longueur de chaîne du gemini n***		
	14	***18***	***22***
GMP	51	56	62
AMP	27	52	65
CMP	12	35	60
UMP	<4	7	45
PH	8	47	77

Tableau V-1: Températures de Krafft des gemini nucléotides et des gemini phosphates à 3mM.

Les températures de Krafft de tous les gemini nucléotides utilisés dans ce travail sont rassemblées dans le Tableau V-1, ainsi que celles des gemini phosphates (voir également la Figure V-3). Les écarts observés entre les T_K selon le nucléotide sont conséquents, notamment pour les gemini 14 dont les T_K s'échelonnent de moins de 4°C pour 14UMP à 51°C pour 14GMP. On peut noter également que les nucléotides ne se classent pas dans le même ordre selon les longueurs de chaîne : les T_K de 22GMP, 22AMP et 22CMP sont dans un mouchoir de poche, mais c'est 22AMP le moins soluble pour cette longueur de chaîne. Dans tous les cas ce sont les gemini UMP qui sont les plus solubles des gemini nucléotides, suivis par les gemini CMP. La solubilité de ces derniers semble cependant très influencée par la longueur de chaîne du gemini : lorsque n croît de 14 à 22, leur T_K passe de 12 à 60°C (48°C d'écart) tandis que les gemini AMP et GMP voient respectivement leur T_K augmenter de 36 et 11°C seulement. La Figure V-3 montre que l'écart $\frac{\Delta T_K}{\Delta n}$ se réduit dans l'ordre UMP>CMP>AMP>GMP, tandis que l'écart observé pour les gemini PH est comparable à celui des gemini UMP, bien que ces derniers aient des T_K inférieures à celles des gemini PH. On a vu au Chapitre IV que l'écart $\frac{\Delta T_K}{\Delta n}$ diminue lorsque le contre-ion devient plus hydrophobe ou plus polarisable, on peut imaginer que l'ordre UMP>CMP>AMP>GMP reflète celui de l'hydrophilie des contre-ions. Le fait que les T_K des gemini UMP

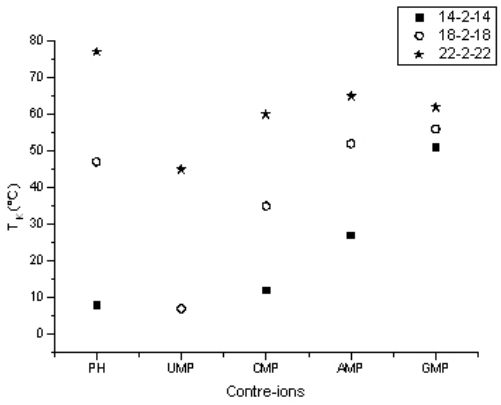


Figure V-3: Températures de Krafft des gemini nucléotides en fonction du contre-ion, pour n=14, 18 et 22.

soient inférieures à celles des gemini PH malgré la grande hydrophilie de l'ion phosphate laisse penser que l'état solide des gemini UMP est déstabilisé par la grande taille de son contre-ion.

Il est intéressant de comparer les T_K des geminis nucléotides à celles obtenues pour les gemini PH car ils ont en commun la nature de la partie anionique du contre-ion. Les gemini phosphates sont ceux pour lesquels la croissance de la T_K avec la longueur de chaîne du gemini est la plus grande (l'écart est de 69°C entre 14PH et 22PH), de sorte que si 14 PH est le plus soluble après 14UMP, tandis que 22PH est le moins soluble de tous ces gemini. On peut sans doute imputer la croissance moindre des T_K des gemini nucléotides avec n à l'hydrophobie supérieure de ces contre-ions par rapport à l'ion phosphate, de la même manière que cela avait été observé pour les gemini à contre-ions halogénures et n-alkyl carboxylates au chapitre précédent.

On peut noter que l'ajout de nucléosides aux solutions de gemini nucléotides ne modifie pas leur température de Krafft.

1.2 Comportement des solutions de gemini nucléotides et effet des nucléosides

Lorsque les solutions de gemini nucléotides sont portées à une température supérieure à leur T_K, puis que le système revient à température ambiante, des comportements différents sont observés selon le contre-ion.

Les gemini AMP, GMP et CMP forment une solution transparente au-dessus de leur T_K, et la baisse de température conduit rapidement à la précipitation. Les gemini UMP forment également une solution transparente et fluide au-delà de leur CMC, mais **la baisse de température ne conduit pas à la précipitation du produit : la solution reste transparente et fluide, puis devient de plus en plus visqueuse avec le temps avant de former un gel transparent.** La durée de gélification des gemini UMP varie énormément selon la concentration du gemini et la température, de quelques secondes à plusieurs mois (dans le cas de 22UMP à 10 mM conservés à température ambiante, la durée observée est de trois mois environ). La détermination des durées de gélification de ces systèmes est extrêmement malaisée, car une très faible variation de température et de concentration peut se traduire par une gélification deux fois plus rapide ou lente. De plus, les gemini 20UMP et 18UMP ont une température de Krafft plus faible de sorte qu'il est nécessaire de placer les échantillons au réfrigérateur pour obtenir des gels, ce qui est la principale raison pour laquelle nous avons essentiellement travaillé avec 22UMP. On peut noter que des échantillons très

concentrés de 22UMP (150 mM) en présence de cytidine, blanchissent avec le temps, après de nombreux mois : ceci est l'illustration du fait que ces gels sont des solutions « en train de précipiter », dans un état métastable où l'aspect cinétique est prépondérant par rapport à l'aspect thermodynamique.

L'effet des nucléosides sur le comportement en solution aqueuse des gemini nucléotides a également été étudié. Dans le cas des gemini AMP, CMP et GMP, aucun effet de nucléosides notable n'a été observé sur la précipitation. La durée de gélification des gemini UMP en revanche s'est avérée très sensible à la présence de nucléosides en solution, de façon différente selon le nucléoside. **Si l'uridine et la guanosine ne semblent pas influencer la gélification des gemini UMP, la cytidine, et dans une moindre mesure l'adénosine réduisent drastiquement leur durée de gélification.** Le Schéma V-2 présente une illustration des effets de nucléosides observés après la dissolution dans l'eau de 22UMP. On peut noter que les mêmes effets d'accélération de la gélification en présence de cytidine et d'adénosine sont observés pour 20UMP et 18UMP au réfrigérateur.

D'après ces observations, les gemini UMP interagissent avec les nucléosides de façon spécifique, puisque seuls deux nucléosides peuvent promouvoir la gélification de la solution aqueuse. L'interaction complémentaire, c'est-à-dire celle qui correspond aux paires formées dans l'ADN, UMP-A est moins efficace que l'interaction non-complémentaire UMP-C pour accélérer la

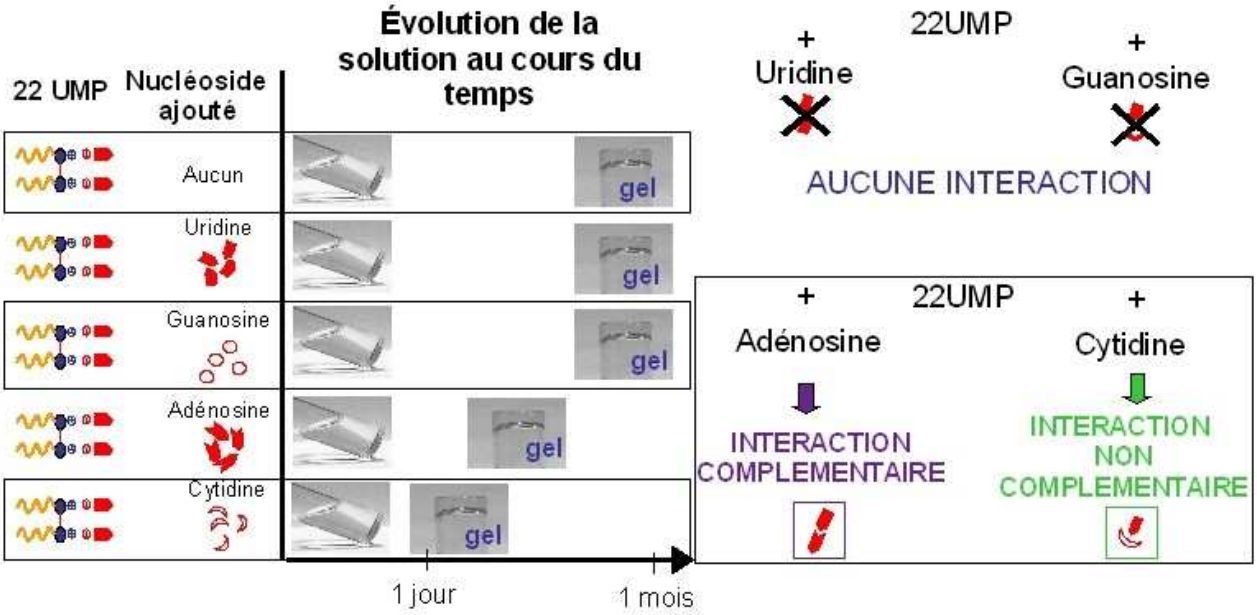


Schéma V-2: Effet des nucléosides sur la gélification de 22UMP : reconnaissance moléculaire spécifique avec une interaction complémentaire UMP-A et une interaction non complémentaire UMP-C.

gélification.

1.3 Morphologie des agrégats de 22UMP dans le gel : étude microscopique

Les gels transparents de 22UMP ont été étudiés par Microscopie Electronique à Transmission (MET), en utilisant la cryofracture comme technique de préparation des échantillons (voir la partie expérimentale). Les images que nous avons obtenues sur un échantillon de 22UMP (20 mM) gélifié depuis plusieurs semaines confirment la présence de fibres entrelacées, d'un diamètre particulièrement réduit d'environ 10 nm (voir la Figure V-4). Si on se réfère à Tanford[14] pour le calcul de la longueur de chaîne l_C d'un tensioactif (équation I-50), l'épaisseur d'une monocouche de gemini 22 est nécessairement supérieure à 29,3 Å si les chaînes sont tout-trans, sans compter la tête polaire. Les micelles géantes sont généralement trop fines pour être observées en microscopie électronique à transmission sur une réplique de cryofracture, et d'après le calcul ci-dessus, leur diamètre ne devrait pas excéder 6 nm. Les fibres obtenues sont par conséquent trop grosses pour être des micelles géantes.

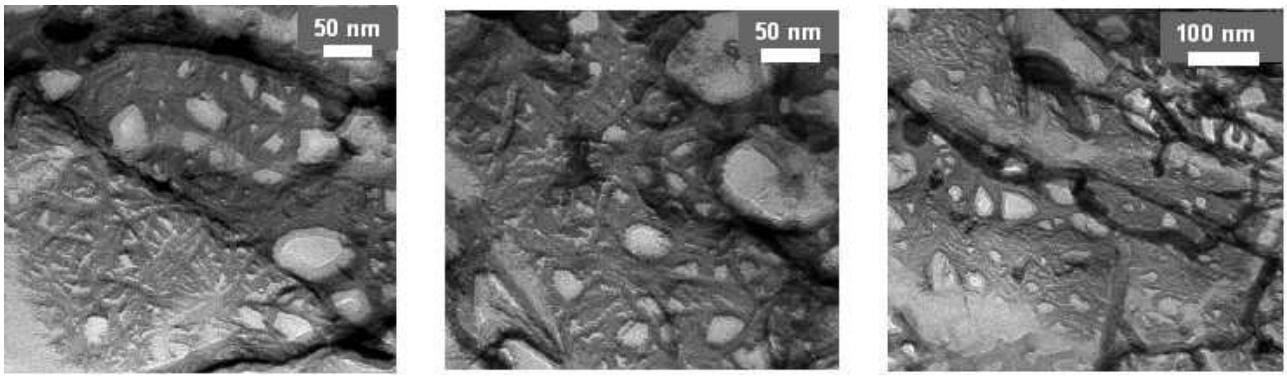


Figure V-4: Images de Microscopie Electronique à Transmission d'une réplique de cryofracture d'un gel de 22U (20 mM).

Les images obtenues pour les gels formés en présence des nucléosides montrent que la présence de nucléosides en solution ne semble pas modifier la morphologie des agrégats de 22UMP : seule la cinétique de gélification des gemini UMP semble influencée par la présence de cytidine ou d'adénosine.

1.4 Suivi de la gélification de 22UMP par Spectroscopie Infra-Rouge

La spectrocopie infra-rouge permet de suivre l'évolution des bandes correspondant aux vibrations d'élongation symétriques et antisymétriques des liaisons C-H des chaînes hydrophobes des tensioactifs ou des lipides. Le nombre d'ondes de ces deux bandes est minimal lorsque les

chaînes hydrophobes sont en configuration tout-trans.

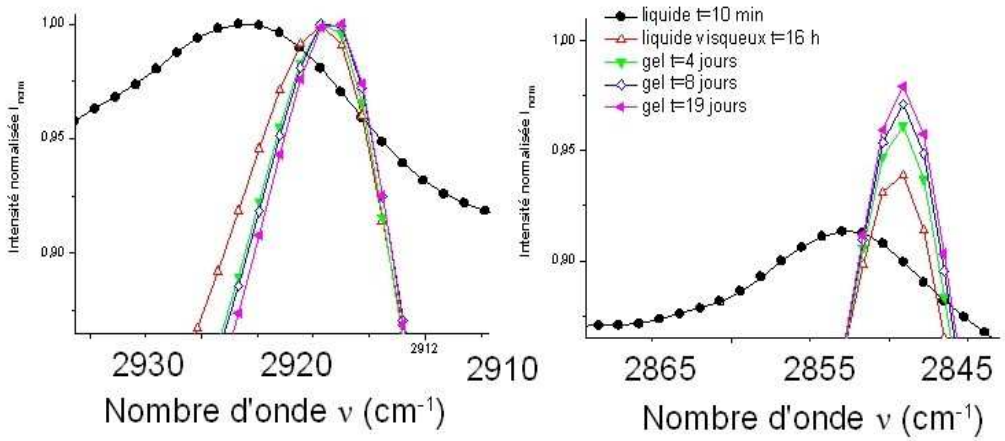


Figure V-5: Evolution avec le temps des nombres d'ondes correspondant aux vibrations d'élongation symétriques (ν_{sym}) à droite et anti-symétriques ($\nu_{antisym}$) à gauche des liaisons C-H des chaînes hydrophobes de 22UMP dans D_2O (100mM).

Une solution concentrée de 22UMP (100 mM dans D_2O) a été portée au-dessus de sa T_K au début de l'expérience, et a ensuite été conservée à température ambiante (22°C). Nous avons ensuite réalisé le spectre infra-rouge de la solution 10 minutes après la dissolution, puis à 4 reprises par la suite pendant 19 jours. La solution, parfaitement fluide juste après la dissolution, est visqueuse après 16 heures, puis forme un gel à partir du quatrième jour.

Les deux bandes correspondant aux vibrations d'élongation symétriques et anti-symétriques évoluent avec le temps, comme l'illustre la Figure V-6 (B), passant en 19 jours respectivement de 2852 à 2849 cm^{-1} et de 2923 à 2918 cm^{-1} depuis la dissolution du gemini. On peut en déduire que la gélification observée macroscopiquement s'accompagne d'un dépliement des chaînes hydrophobes du gemini en configuration tout-trans.

La Figure V-6 (A) présente l'évolution du ratio des intensités $\frac{I(\nu_{sym})}{I(\nu_{antisym})}$ des bandes de vibration d'élongation symétriques et anti-symétriques de 22UMP au cours de sa gélification et dans sa phase gel, jusqu'à 19 jours après sa dissolution. On observe que l'évolution de ce ratio est logarithmique, extrêmement rapide juste après la dissolution avant de s'amortir vers 5000 min (environ 4 jours), ce qui correspond à la durée de gélification observée macroscopiquement. Selon Ryhanen et al.[13], la valeur de ce ratio augmente avec l'interdigitation des chaînes hydrophobes, ce phénomène ayant également été observé par O'Leary et Levin[11] auparavant avec des études de spectroscopie Raman sur l'interdigitation de bicouches de DMPC.

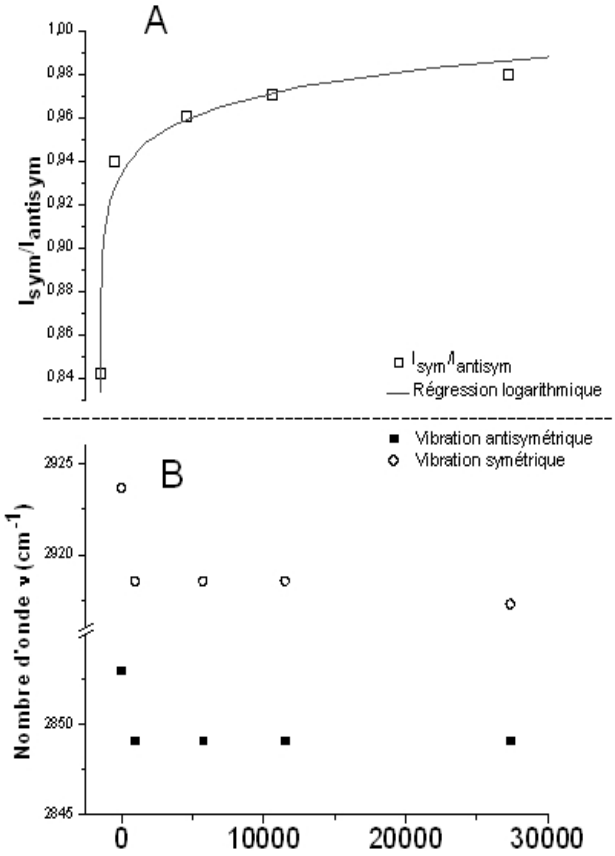


Figure V-6: Evolution A) du ratio des intensités $I(\nu_{sym})/I(\nu_{antisym})$ et B) des nombres d'ondes correspondants aux vibrations symétriques et antisymétriques des CH_2 des chaînes de 22UMP 100mM dans D_2O en fonction du temps.

L'évolution du ratio $\frac{I(\nu_{sym})}{I(\nu_{antisym})}$ pour 22UMP en fonction du temps indique que la gélification observée macroscopiquement est accompagnée au niveau moléculaire par une interdigitation des chaînes hydrophobes de ce gemini. Une étude de la gélification de 22UMP par diffusion des rayons X aux petits angles est en cours, afin de confirmer et de préciser les observations faites par spectroscopie infrarouge. Les résultats présentés ci-dessus montrent que les fibres observées en microscopie électronique sont constituées de bicouches aux chaînes interdigitées : **ce sont donc très probablement des tubes, dont la paroi ne peut être constituée que d'une seule bicouche.** En effet, l'épaisseur des fibres est trop petite pour imaginer un tube constitué de deux bicouches, puisque son diamètre serait alors nécessairement supérieur à 4x29,3 Å, soit environ 12 nm sans compter les têtes polaires et l'éventuelle hydratation entre les bicouches.

1.5 Micellisation des gemini 14-2-14 à contre-ions nucléotides

Les CMC et les degrés d'ionisation α_{Zana} des quatre gemini nucléotides 14-2-14 GMP, AMP, CMP, UMP et de 14PH, déterminés par la méthode conductimétrique sont rassemblés dans le Tableau V-2. Hormis ceux de 14PH et 14GMP, les CMC et degrés d'ionisation ont été déterminés à 25°C. Les valeurs reportées pour 14PH ont été obtenues à 30°C, et celles correspondant à 14GMP à 60°C en raison de sa T_K élevée.

La **CMC des gemini 14-2-14** à contre-ions nucléotides augmente dans l'ordre GMP <AMP <CMP <UMP (voir la Figure V-7), ce qui correspond à l'inverse de l'ordre obtenu pour les T_K. Les

valeurs correspondant à 14GMP, 14AMP et 14CMP sont assez proches, autour de 0,3 mM, mais il faut noter cependant que celle de 14GMP est certainement surestimée par rapport aux autres car elle a été déterminée à une température très supérieure. 14UMP se démarque un peu des autres gemini nucléotides avec une CMC sensiblement plus élevée (0,50 mM). La CMC de 14PH est largement supérieure à celle de tous les gemini nucléotides, ce qui indique que le sucre et/ou les bases des nucléotides favorisent la micellisation par rapport au contre-ion phosphate seul, sans doute en raison de leur hydrophobie.

Contre-ion	*CMC des gemini 14-2-14 en mM*	*Degré d'ionisation* α_{Zana}
GMP	0,27	0,59
AMP	0,30	0,44
CMP	0,32	0,49
UMP	0,50	0,69
PH	1,30	0,58

Tableau V-2: CMC et α_{Zana} de 14AMP, 14UMP, 14GMP, 14CMP et 14PH déterminés par la méthode conductimétrique à 25°C (sauf 14PH à 30°C et 14G à 60°C)

Les degrés d'ionisation α_{Zana} obtenus se classent selon un ordre différent : AMP <CMP <GMP <UMP. 14GMP présente un degré d'ionisation élevé (0,59) ce qui peut être dû à la température élevée à laquelle l'expérience a été réalisée. Le degré d'ionisation de 14PH est de 0,58, une valeur inférieure à celle obtenue pour 14UMP, ce qui indique un meilleur confinement des contre-ions phosphates par rapport aux contre-ions UMP. Ces observations sont cependant à prendre avec prudence en raison des limites de la méthode de détermination du degré d'ionisation α_{Zana} que nous avons évoquées aux chapitres I et II.

1.6 Effet des nucléosides sur la micellisation des gemini nucléotides

L'effet de la présence en solution des nucléosides A (adenosine), U (uridine), G (guanosine) et C (cytidine) sur la micellisation des gemini 14AMP, 14UMP et 14CMP a été étudiée par conductimétrie. Pour cela, l'expérience de détermination de la CMC a été renouvelée cinq fois pour chaque gemini, dans

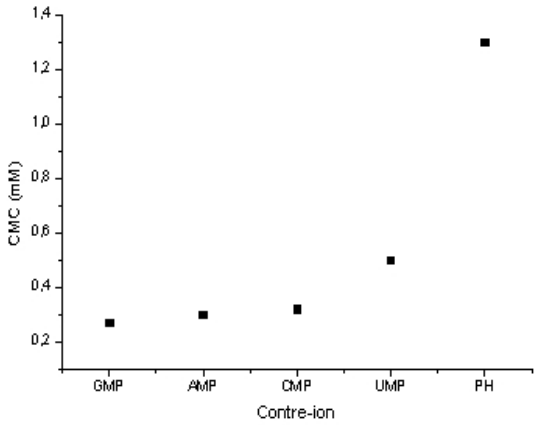


Figure V-7: Evolution des CMC des gemini 14-2-14 à contre-ions nucléotide et phosphate, déterminée à 30°C à l'exception de celle de 14GMP, déterminée à 60°C.

les mêmes conditions, avec des solutions initiales de même volume mais différentes : de l'eau pure pour le gemini seul, et les quatre solutions de nucléosides à 1 mM (voir la partie expérimentale en fin de chapitre). Les nucléosides étant des molécules neutres, elles n'ont aucune activité sur la conductivité de l'eau, et nous avons vérifié avant chaque expérience que la conductivité des solutions de nucléosides était effectivement inférieure à 3 $\mu S.cm^{-1}$.

La Figure V-8 présente les courbes obtenues pour chaque gemini en présence des nucléosides. On observe que si la micellisation de 14CMP ne semble pas être affectée par la présence des nucléosides, celle de 14AMP est très légèrement modifiée tandis que celle de 14UMP est largement influencée, avec une efficacité différente selon le nucléoside. Les effets de la cytidine et de l'adénosine sur la conductivité de la solution de 14UMP sont particulièrement importants, car ils diminuent sa valeur de 30 à 40% environ. On a vu au paragraphe 2.3.1 du Chapitre I que la conductivité d'une solution électrolytique dépend de la température et de la charge des espèces dissoutes ainsi que de leur mobilité u_i. Dans le cas présent, les espèces ioniques sont les mêmes, de sorte que ces paramètres ne sont pas modifiés directement lors de l'ajout de nucléosides. Dans le cas de 14CMP, on n'observe d'ailleurs aucune différence entre les cinq courbes conductimétriques.

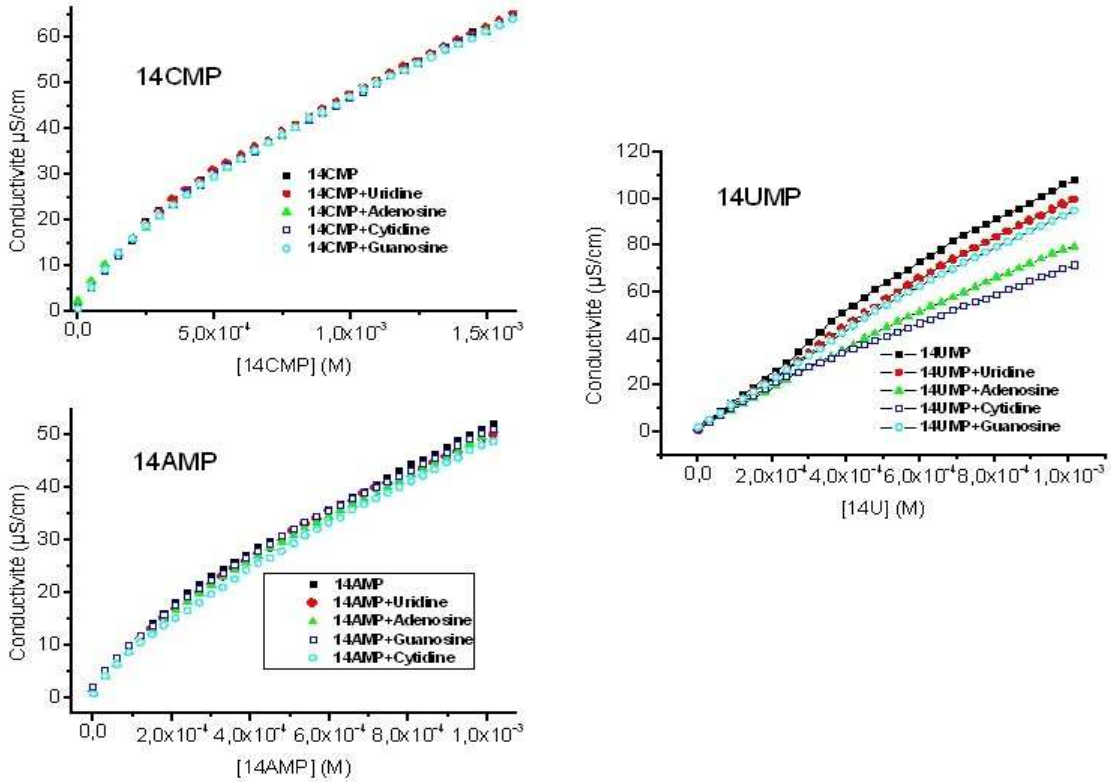


Figure V-8: Effet de la présence de nucléosides en solution (1 mM) sur la micellisation de 14AMP, 14CMP et 14UMP, à 22°C, suivi par la méthode conductimétrique.

Dans le cas de 14UMP, on peut déduire de ces observations que **la mobilité des ions 14^{2+} et UMP^{-} et des micelles ioniques est sensiblement réduite en présence des nucléosides, notamment A et C.** Ces deux nucléosides contribuent sans nul doute à favoriser la formation de systèmes pour lesquels le gemini et son contre-ion UMP sont davantage associés. Avant la CMC (5.10^{-4} M), la réduction de la conductivité est déjà visible, ce qui laisse penser que des paires d'ions se forment en solution. Ces édifices neutres ou moins chargés sont créés par interaction avec des molécules de nucléosides, de façon plus ou moins importante selon la nature du nucléoside.

Ainsi, on retrouve pour la micellisation des gemini UMP les mêmes interactions particulières que celles observées pour la gélification de ces gemini : la cytidine, nucléoside non complémentaire, et dans une moindre mesure l'adénosine, nucléoside complémentaire, interagissent avec les agrégats de gemini UMP depuis la formation de micelles jusqu'à la gélification. La guanosine et l'uridine n'ont en revanche aucune effet sur les propriétés d'agrégation des gemini UMP. On peut en déduire qu'une reconnaisance moléculaire spécifique est mise en jeu, impliquant deux couples de bases nucléiques dont l'influence sur les propriétés d'agrégation n'a cependant pas la même intensité, l'interaction non complémentaire UMP-C étant plus forte que l'interaction complémentaire UMP-A.

1.7 RMN

Nous présenterons dans un premier temps de façon très succinte la Résonance Magnétique Nucléaire, en nous focalisant sur les éléments essentiels à la compréhension du travail présenté ensuite.

Nous avons étudié par RMN l'effet du confinement de l'UMP à la surface des assemblages de gemini sur les déplacements chimiques des protons. Pour cela, nous avons réalisé les spectres dans les mêmes conditions de température, de solvant et de concentration, de 20UMP et de $UMPNa_2$. Nous avons également voulu voir l'effet de l'ajout de cytidine, d'adénosine et d'uridine à une solution de 20UMP. Nous avons donc également obtenu les spectres de 20UMP + C, de $UMPNa_2$ + C, de 20UMP + A, de $UMPNa_2$ + A, et 20UMP + U et $UMPNa_2$ + U, dans les mêmes conditions.

Le mélange H_2O/D_2O (8 :2) a été utilisé comme solvant de référence, avec une présaturation, dans l'espoir de voir les protons échangeables du contre-ion. Les analyses ont été réalisées après dissolution et refroidissement de 20UMP dans le mélange H_2O/D_2O à 25°C, ce qui

est une température légèrement inférieure à la T_K de 20UMP (28°C à 3mM). Les solutions étaient donc toutes fluides et limpides lors de l'analyse, mais théoriquement dans un état métastable de gélification.

1.7.1 RMN du proton et déplacement chimique δ[15]

La RMN est une technique précieuse pour le chimiste car elle permet d'obtenir de nombreuses informations quant à la structure des molécules, leur mouvement ou encore leurs réactions chimiques. En effet, certains atomes, ou plus exactement les noyaux qui les constituent possèdent un spin nucléaire non nul (le noyau est en rotation sur lui-même). La charge du noyau en rotation génère alors un champ magnétique, associé à un moment magnétique μ non nul qui s'aligne en présence d'un champ magnétique fort B_0, et qui est sensible aux faibles interactions magnétiques des noyaux voisins. Le proton ^1H est un de ces noyaux dont le spin nucléaire non nul permet la détection par la technique de Résonance Magnétique Nucléaire. En l'absence de champ magnétique extérieur, tous les états magnétiques du noyau ont la même énergie : ils sont « dégénérés ». **L'application d'un champ extérieur B_0 à une molécule contenant des protons s'accompagne d'une levée de dégénérescence des états magnétiques du noyau considéré: celui-ci adopte des états d'énergie de valeurs discrètes différentes, régulièrement espacées selon les propriétés du noyau considéré. A la résonance, la fréquence électromagnétique appliquée ν correspond à la différence d'énergie entre deux niveaux ΔE. On peut montrer que ν dépend du rapport gyromagnétique du noyau considéré γ et du champ B_0 appliqué :**

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \qquad \text{(V-1)}$$

Chaque noyau ayant un rapport gyromagnétique γ qui lui est propre, pour un même champ magnétique B_0 la fréquence de résonance ν sera différente pour chaque noyau. Dans le cas du proton placé dans un champ de 9,4 T (environ cinq fois celui de la Terre), la fréquence de résonance est de 400 MHz.

D'après la relation (V-1), on pourrait penser que tous les protons ont une fréquence de résonance constante puisqu'elle ne dépend que de γ et de B_0. Il n'en est rien, car au sein d'une même molécule tous les protons ne subissent pas le champ B_0 de la même manière. En effet, le mouvement des électrons autour de lui est à l'origine de champs électromagnétiques locaux

induits $B_{écran}$ qui s'opposent à B_0. Le champ ressenti par chaque proton B_{eff} est donc plus ou moins atténué par rapport à B_0 (voir la Figure V-9) et peut être exprimé en fonction de B_0 et de la

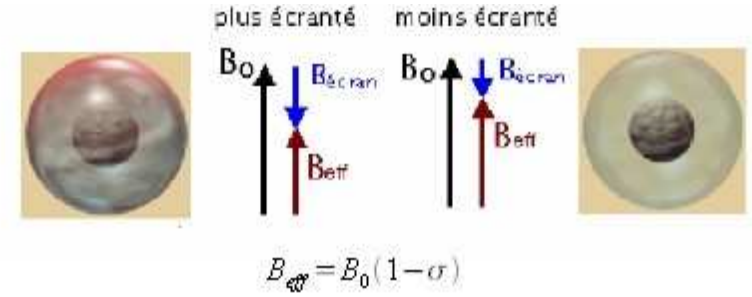


Figure V-9: Illustration de l'écrantage du champ magnétique B_0 subi par les noyaux en fonction de leur environnement. Illustration tirée de la référence [15].

constante d'écran σ dont la valeur varie avec les changements d'environnement local (solvant, électronégativité des atomes voisins etc...)

Ainsi, pour un même champ B_0, la fréquence de résonance des protons ν sera différente selon leur environnement. On utilise pour plus de commodité le paramètre « déplacement chimique δ » , sans dimension, calculé à partir d'une fréquence de référence ν_{ref}:

$$\delta = 10^6 \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \qquad \text{(V-2)}$$

Le facteur 10^6 permet de manipuler des valeurs plus simples, exprimées en ppm (parties par million) par rapport à la fréquence du spectromètre. Par convention, on utilise un composé pour lequel δ=0 ou le solvant de la mesure.

Si on réécrit l'équation (V-2) en fonction de la constante d'écran:

$$\delta \approx 10^6 (\sigma_{ref} - \sigma) \qquad \text{(V-3)}$$

on constate qu'**un accroissement de σ se traduit par une diminution du déplacement chimique, et inversement. En d'autres termes, un accroissement du déplacement chimique indique un déblindage du proton, alors qu'une diminution de σ traduit un blindage du proton.**

Indépendamment des influences du milieu, **la constante d'écran, et par conséquent le déplacement chimique, sont influencés par trois facteurs**:

- La répartition de la couche électronique du proton : elle sera modifiée sous l'influence des effets inductifs et mésomères des noyaux voisins (contribution locale).
- Les effets d'anisotropie : dus aux liaisons chimiques magnétiquement anisotropes, les liaisons doubles et triples (contribution non locale).
- **Les effets stériques et autres (liaisons hydrogènes,** champs électriques locaux,

etc..., contribution non locale).

Ce sont ces derniers effets stériques et autres qui nous intéressent en particulier dans ce travail, car les liaisons hydrogènes et les effets de champs électriques sont des éléments fondamentaux des processus de reconnaissance moléculaire et de confinement des contre-ions sur des membranes.

- Les **liaisons hydrogènes sont responsables de nombreux déblindages en RMN ^{1}H.** Les liaisons intermoléculaires sont généralement plus faibles, ne produisant que de légers déblindages, et se rompent lorsque la température est augmentée. Les liaisons intramoléculaires sont plus fortes, et insensibles à la température ou à la dilution.

- Le déplacement chimique est également affecté par les champs électriques locaux provenant des groupes chargés ou polaires. **Les charges positives (négatives) ont tendance à déblinder (blinder) les protons voisins.**

1.7.2 Comparaison de 20UMP et UMP dans H_2O/D_2O (8 :2) à 25°C

Les solutions de 20UMP et $UMPNa_2$ ont été préparées à une concentration identique en UMP : 30mM pour 20UMP et 60 mM pour $UMPNa_2$. La Figure V-10 présente les deux spectres obtenus, avec quelques éléments d'attribution des pics du nucléotide UMP.

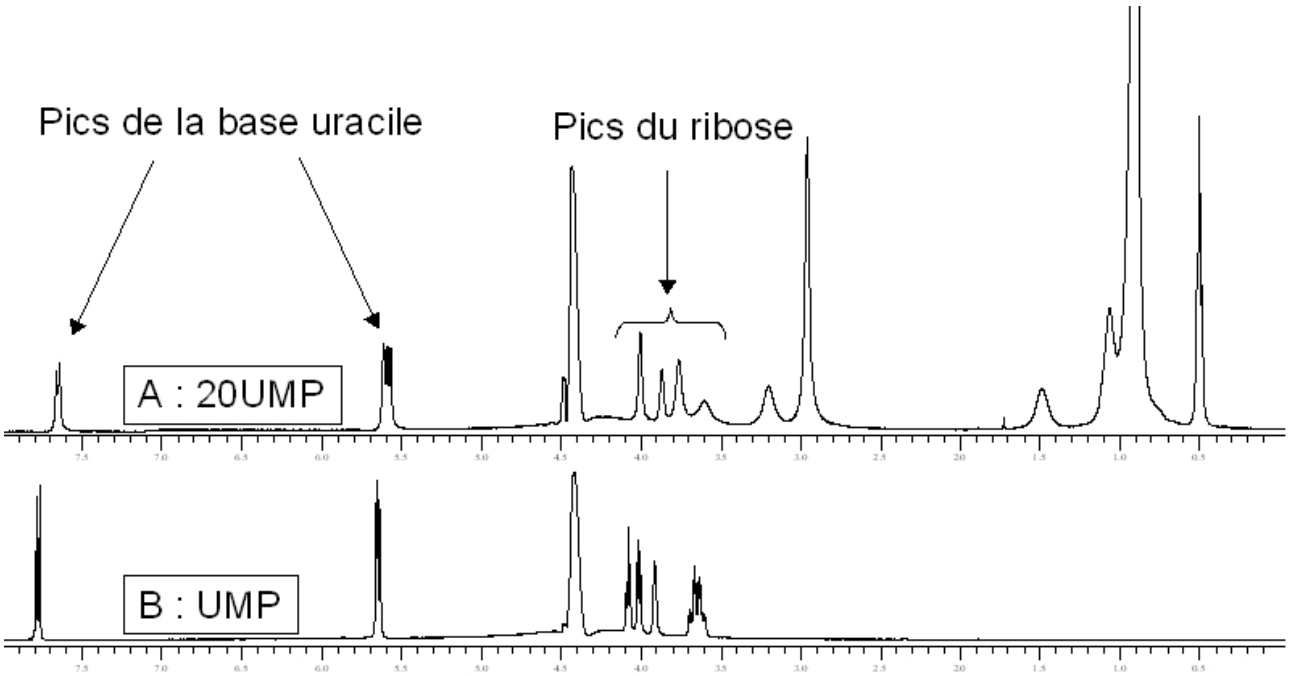


Figure V-10: Spectres de RMN ^{1}H de (A) 20UMP (30 mM) et de (B) $UMPNa_2$ (60 mM) dans un mélange H_2O/D_2O (8:2) à 25°C.

Les pics des protons échangeables de l'UMP ne sont malheureusement pas visibles sur les spectres. On observe quelques différences dans les déplacements chimiques de l'UMP selon qu'il est libre en solution ou confiné à la surface des assemblages de gemini. Une analyse plus poussée des spectres s'est avérée intéressante à mener, afin d'évaluer l'effet du confinement du nucléotide

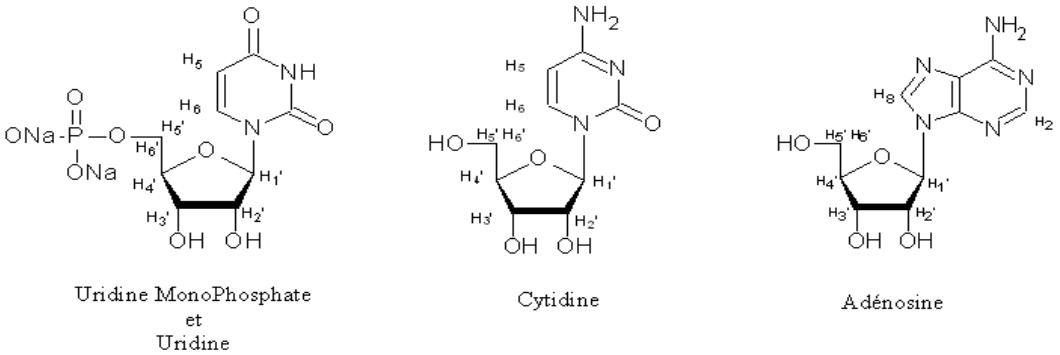


Figure V-11: Numérotation utilisée dans ce chapitre pour repérer les protons des nucléosides et de UMP visibles sur les spectres de RMN ^1H étudiés. L'uridine et l'UMP ne sont différents que par la présence du groupement phosphate sur UMP, aussi la même notation est utilisée pour les deux.

sur la membrane cationique. Pour simplifier cette analyse, les protons visibles de toutes les molécules et ions utilisés ont été numérotés selon la notation la plus courante pour les nucléotides et les nucléosides (voir la Figure V-11).

Les déplacements chimiques de l'UMP ont été mesurés pour 20UMP (δ(20UMP)) et pour $UMPNa_2$ (δ(UMP)), et sont rassemblés dans le Tableau V-3. **La différence δ(20UMP)-δ(UMP) permet d'évaluer l'effet du confinement de l'UMP sur les membranes cationiques sur le déplacement chimique du proton considéré, par rapport à sa valeur dans l'eau pure pour le sel de sodium $UMPNa_2$. Si la différence est négative, cela implique que le proton considéré est davantage blindé quand le nucléotide est complexé au gemini ; au contraire si la différence est positive, l'effet du confinement du nucléotide est de déblinder le proton.**

Les résultats présentés dans le Tableau V-3 montrent que les effets sont différents selon les protons considérés. A l'exception des protons H_5' et H_6', tous les autres protons sont davantage blindés lorsque l'UMP est confiné sur les membranes cationiques, notamment H_6, dont la

Proton	*δ(20UMP) en ppm*	*δ(UMP) en ppm*	*δ(20UMP)-δ(UMP)*
H_6	7,65	7,78	-0,13
H_1'	5,61	5,65	-0,04
H_5	5,58	5,64	-0,06
H_2' H_3'	4	4,03	-0,03
H_4'	3,87	3,9	-0,03
H_5' H_6'	3,76	3,63	0,13

Tableau V-3: Déplacements chimiques de l'UMP dans l'eau, confiné sur les membranes cationiques de gemini (δ(20UMP)) et en solution aqueuse du sel de sodium $UMPNa_2$ (δ(UMP)). La différence δ(20UMP)-δ(UMP) permet d'évaluer l'effet du confinement de l'UMP sur les membranes cationiques du gemini (voir le texte).

différence de déplacement chimique est significative. Le confinement modifie l'environnement de ces protons, les champs électriques locaux sont notamment modifiés. Il est possible que la proximité de nombreux anions UMP soit responsable de l'effet « blindant » observé pour la majorité des protons. Le blindage de ces protons peut provenir de la proximité des anions UMP, dont les bases peuvent être en interaction d'empilement (« stacking »). Selon la position de l'UMP dans la membrane, la proximité des chaînes apolaires du gemini pourrait également être invoquée.

Le déblindage des protons H_5' et H_6' est significatif, ce qui indique qu'ils sont dans un environnement plus rare en électrons lorsqu'ils sont confinés aux membranes. Ceci vient sans doute de la proximité de la tête polaire cationique du gemini en interaction électrostatique avec le phosphate adjacent à H_5' et H_6'.

1.7.3 Comparaison de 20UMP+C et UMP+C dans H_2O/D_2O (8 :2) à 25°C

De la même manière, nous avons étudié l'évolution des déplacements chimiques de l'UMP et de la cytidine lorsque l'UMP est en solution avec de la cytidine sous forme de sel de sodium $UMPNa_2$ et confiné sur une membrane de gemini 20. Les mêmes concentrations pour 20UMP et UMP ont été utilisées (30 et 60 mM), tandis que la concentration en cytidine était deux fois moins élevée afin de bien distinguer les pics par leur taille. Les spectres sont plus complexes dans ce cas, nous avons donc séparé les protons en deux groupes, le premier de 5 à 8 ppm regroupant les protons des bases et le protons H_1' des sucres, et le second de 3 à 4,5 ppm avec les

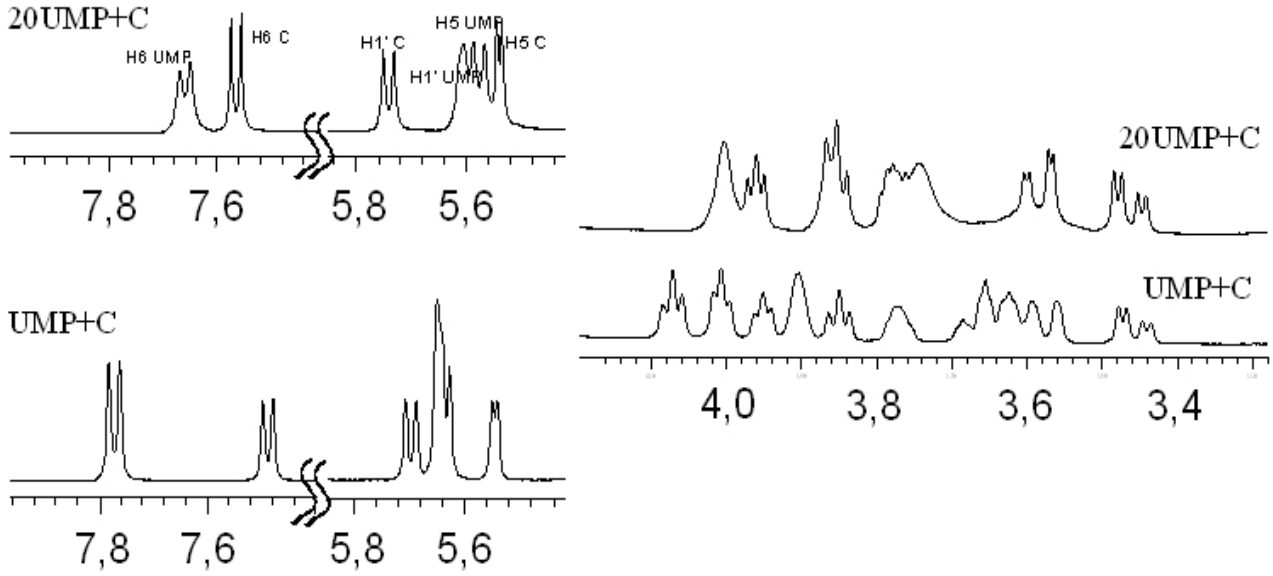


Figure V-12: Extraits des spectres de 20UMP (en haut) et de $UMPNa_2$ (en bas) entre 3 et 4,5 ppm et 5 et 8 ppm en présence de cytidine.

	Proton	δ(20 U + C) en ppm	δ(20 U) en ppm	δ(UMP+C) en ppm	δ(UMP) en ppm	A δ(20 U + C) - δ(20 U)	B δ(20 U + C) - δ(UMP + C)	C δ(20 U) –δ(UMP)
UMP	H_6	7,66	7,65	7,77	7,78	0,01	**-0,11**	**-0,13**
	H_1'	5,61	5,61	5,65	5,65	-0,01	-0,04	-0,04
	H_5	5,57	5,58	5,64	5,64	0,00	-0,07	-0,06
	H_2' H_3'	4,00	4,00	4,04	4,03	0,00	-0,04	-0,03
	H_4'	3,86	3,87	3,91	3,90	-0,01	-0,05	-0,03
	H_5' H_6'	3,74	3,76	3,65	3,63	-0,02	**0,10**	**0,13**
C	H_6	7,57		7,49			**0,08**	
	H_1'	5,74		5,70			**0,05**	
	H_5	5,54		5,54			-0,01	
	H_2'	3,96		3,95			0,01	
	H_3'	3,85		3,85			0,00	
	H_4'	3,78		3,78			0,00	
	H_5'	3,58		3,58			0,00	
	H_6'	3,46		3,46			0,00	

Tableau V-4: Déplacements chimiques dans le mélange (H_2O:D_2O 8:2) à 25°C des protons de l'UMP et de la cytidine lorsque UMP est seul en solution, confiné au gemini (20UMP) et/ou accompagné de cytidine. A) Effet de la cytidine sur 20UMP, B) Effet du confinement de l'UMP sur les membranes de gemini 20-2-20 sur les déplacements chimiques des protons de l'UMP et de la cytidine, C) Effet du confinement de l'UMP en l'absence de cytidine.

autres protons des sucres et l'espaceur du gemini (voir la Figure V-12). Le reste du spectre n'est pas présenté car il ne contient que les protons du gemini.

L'attribution des pics a été faite avec soin, en utilisant les spectres de l'UMP seul et de 20UMP pour appuyer la réflexion. Le Tableau V-4 rassemble les différences de déplacement chimique relevées en fonction de l'effet observé. Dans le cas A, c'est l'effet de l'ajout de cytidine à une solution de 20UMP qui est examiné, dans les cas B et C, c'est l'effet du confinement de l'UMP sur des membranes cationiques de gemini, respectivement en présence de cytidine et dans l'eau pure.

Les valeurs indiquées en gras sont les plus significatives de chaque série.

On observe tout d'abord que l'ajout de cytidine ne modifie pas beaucoup les déplacements chimiques de l'UMP confiné sur 20UMP (**cas A**). Les valeurs reportées étant essentiellement négatives (sauf pour H_6), l'ajout de cytidine semble blinder légèrement les protons de l'UMP, notamment ceux du ribose et H_5' et H_6'. Ceci peut provenir par exemple d'un éloignement de ces protons de la tête polaire cationique du gemini, ou d'un écrantage de la charge positive, mais les effets observés sont trop faibles pour permettre une interprétation sûre.

L'effet du confinement de l'UMP sur le déplacement chimique de ses protons en

présence de cytidine (cas B) est proche de celui observé en l'absence de cytidine (cas C). Il semble cependant que les effets sur H_6, H_5' et H_6' soient légèrement atténués en présence de cytidine (-0,11 en présence de cytidine contre -0,13 pour H_6, 0,10 contre 0,13 pour H_5' et H_6').

L'effet du confinement de l'UMP sur le déplacement chimique des protons de la cytidine (cas B, protons C) permet de savoir si la cytidine est impliquée dans une interaction avec les agrégats de 20UMP qu'elle ne peut pas mener avec l'UMP « libre ». Les valeurs les plus significatives concernent les protons **H_6 et H_1' de la cytidine**, tandis que les autres protons ne sont pas affectés, ou très peu. Ces protons sont situés du côté de la base cytosine, et ils sont déblindés par leur interaction avec 20UMP.

Deux effets peuvent être invoqués dans ce cas. Tout d'abord, on a vu au paragraphe 3.1.4 du Chapitre I l'effet des additifs sur la micellisation en fonction de leurs propriétés et de leur position par rapport aux agrégats de tensioactifs. La cytidine peut ici être vue comme un additif possédant une partie hydrophile (le ribose) et une partie aromatique plus hydrophobe (la cytosine). La cytidine peut interagir avec 20UMP par sa base nucléique qui tend à se rapprocher de la surface micellaire par son hydrophobie et par interaction de polarisation entre l'ammonium quaternaire et le cycle de la cytosine, tandis que le sucre reste au contact des molécules d'eau de l'interface. Les protons de la base se trouvent alors déblindés par la proximité des cations ammonium du gemini, ce qui est observé pour H_6 et H_1'. L'autre effet responsable du déblindage des protons de la cytidine auquel nous pouvons penser est leur implication dans des liaisons hydrogènes. On sait que les bases nucléiques peuvent former de très nombreuses combinaisons basées sur l'établissement de liaisons hydrogènes variées entre elles. Le confinement de l'UMP à la surface d'agrégats favorise sans aucun doute la formation de telles interactions.

Les effets décrits ci-dessus pour la cytidine doivent être comparés avec ceux obtenus pour d'autres nucléosides afin de confirmer la pertinence de cette étude. Pour cela, nous avons réalisé deux séries d'expériences similaires, avec l'adénosine et avec l'uridine en interaction avec 20UMP. On a vu précédemment que si l'adénosine interagit avec les gemini UMP, l'uridine en revanche ne semble pas influencer d'une queconque façon les propriétés d'agrégation de ces gemini. Nous allons voir si la RMN confirme ces observations.

1.7.4 Comparaison de 20UMP+A et UMP+A dans H_2O/D_2O (8 :2) à 25°C

Afin de faciliter la lecture, nous ne présenterons pas les spectres obtenus dans ce paragraphe mais ils sont détaillés dans la partie expérimentale de ce chapitre. Les concentrations de 20UMP et UMPNa2 sont les mêmes que celles utilisées précédemment (respectivement 30 et 60 mM), tandis que la concentration de l'adénosine, de 11 mM en raison de sa solubilité relativement plus faible, permet de distinguer les pics par différence de taille.

Le Tableau V-5 rassemble les différences de déplacement chimique relevées en fonction de l'effet observé. Dans le cas A, c'est l'effet de l'ajout d'adénosine à une solution de 20UMP qui est examiné, dans les cas B et C, c'est l'effet du confinement de l'UMP sur des membranes cationiques de gemini, respectivement en présence d'adénosine et dans l'eau pure.

L'effet de l'ajout d'adénosine à une solution de 20UMP ne semble pas modifier de façon conséquente les déplacements chimiques des protons de l'UMP de 20UMP (cas A). Comme dans le cas de la cytidine, si un effet de l'adénosine est présent il tend à blinder les protons de l'UMP, les différences de déplacement chimique étant plutôt négatives. **L'effet du confinement de l'UMP sur les membranes cationiques de gemini est similaire lorsqu'il se produit dans l'eau**

						A	*B*	*C*
	Proton	*δ(20 U + A) en ppm*	*δ(20 U) en ppm*	*δ(UMP+A) en ppm*	*δ(UMP) en ppm*	*δ(20 U + A) - δ(20 U)*	*δ(20 U + A) - δ(UMP + A)*	*δ(20 U) - δ(UMP)*
UMP	H_6	7,65	7,65	7,77	7,78	0,00	**-0,12**	**-0,13**
	H_1'	5,60	5,61	5,65	5,65	-0,01	-0,04	-0,04
	H_5	5,57	5,58	5,63	5,64	-0,01	-0,06	-0,06
	H_2' H_3'	4,00	4,00	4,04	4,03	0,00	-0,04	-0,03
	H_4'	3,86	3,87	3,91	3,90	0,00	-0,05	-0,03
	H_5' H_6'	3,75	3,76	3,65	3,63	-0,01	**0,11**	**0,13**
A	H_8	8,05		7,97			**0,08**	
	H_2	7,94		7,87			**0,07**	
	H_1'	5,73		5,70			0,02	
	H_2'	x		x			x	
	H_3'	4,09		x			x	
	H_4'	3,93		3,94			-0,01	
	H_5'	3,57		3,58			0,00	
	H_6'	3,49		3,49			0,00	

Tableau V-5: Déplacements chimiques dans le mélange (H_2O:D_2O 8:2) à 25°C des protons de l'UMP et de l'adénosine lorsque UMP est seul en solution, confiné au gemini (20UMP) et/ou accompagné d'adénosine. A) Effet de l'adénosine sur 20UMP, B) Effet du confinement de l'UMP sur les membranes de gemini 20-2-20 sur les déplacements chimiques des protons de l'UMP et de l'adénosine, C) Effet du confinement de l'UMP en l'absence d'adénosine.

pure (cas C) ou en présence d'adénosine (cas B). Ce sont également les protons H_6, H_5' et H_6' qui sont le plus affectés par le confinement, H_6 étant davantage blindé et H_5' et H_6' déblindés comme en présence de cytidine.

L'effet sur les protons de l'adénosine (cas B, protons de A) se traduit par un déblindage de H_8 et H_2, peut-être aussi de H_1' : cette fois-ci encore, les protons de la base nucléique du nucléoside ajouté sont ceux pour lesquels une interaction avec les agrégats de 20UMP est détectée. Comme dans le cas de la cytidine, le déblindage observé pour ces protons peut provenir notamment de deux effets. D'une part, l'hydrophobie de la base adénine, et l'interaction de polarisation qu'elle peut mettre en place avec les ammoniums quaternaires de la surface micellaire peuvent être invoqués dans ce cas. Ainsi, il est aussi possible que l'adénosine interagisse avec les agrégats par sa base nucléique rapprochée des têtes polaires cationiques du gemini, tandis que ses riboses restent en milieu aqueux. D'autre part, ces protons peuvent être impliqués dans des liaisons hydrogènes, notamment avec la base uracile de l'UMP dont les déplacements chimiques sont légèrement modifiés par la présence d'adénosine.

						A	B	C
	Proton	*δ(20UMP + U) en ppm*	*δ(20UMP) en ppm*	*δ(UMP+U) en ppm*	*δ(UMP) en ppm*	*δ(20 UMP + U) – δ(20 U)*	*δ(20UMP + U) – δ(UMP + U)*	*δ(20UMP) – δ(UMP)*
UMP	H_6	7,65	7,65	7,78	7,78	0,00	**-0,13**	**-0,13**
	H_1'	5,60	5,61	5,65	5,65	-0,01	-0,05	-0,04
	H_5	5,57	5,58	5,64	5,64	-0,01	-0,07	-0,06
	H_2' H_3'	4,00	4,00	4,04	4,03	0,00	-0,04	-0,03
	H_4'	3,87	3,87	3,91	3,90	0,00	-0,04	-0,03
	H_5' H_6'	3,76	3,76	3,65	3,63	0,00	**0,12**	**0,13**
U	H_6	7,53		7,52			0,01	
	H_1'	5,56		5,56			0,00	
	H_5	5,54		5,54			0,00	
	H_2'	3,99		4,00			-0,01	
	H_3'	3,88		3,88			0,00	
	H_4'	3,77		3,78			0,00	
	H_5'	3,56		3,57			0,00	
	H_6'	3,46		3,46			0,00	

Tableau V-6: Déplacements chimiques dans le mélange (H_2O:D_2O 8:2) à 25°C des protons de l'UMP et de l'uridine lorsque UMP est seul en solution, confiné au gemini (20UMP) et/ou accompagné d'uridine. A) Effet de l'uridine sur 20UMP, B) Effet du confinement de l'UMP sur les membranes de gemini 20-2-20 sur les déplacements chimiques des protons de l'UMP et de l'uridine, C) Effet du confinement de l'UMP en l'absence d'uridine.

1.7.5 Comparaison de 20UMP+U et UMP+U dans H_2O/D_2O (8 :2) à 25°C

Dans cette série d'expériences, les solutions de 20UMP et UMP ont été préparées de la même manière avec les mêmes concentrations (respectivement 30 et 60 mM). La concentration de l'uridine, très soluble, a été fixée à 15 mM dans tous les cas.

Le Tableau V-6 rassemble les différences de déplacement chimique relevées en fonction de l'effet observé. Dans le cas A, c'est l'effet de l'ajout d'uridine à une solution de 20UMP qui est examiné, dans les cas B et C, c'est l'effet du confinement de l'UMP sur des membranes cationiques de gemini, respectivement en présence d'uridine et dans l'eau pure. L'effet de l'uridine sur les agrégats de 20UMP est quasiment nul pour tous les protons de l'UMP (cas A). De plus, la présence de l'uridine modifie très peu les déplacements chimiques des protons de l'UMP (cas B et C). Enfin, l'effet sur l'uridine du confinement de l'UMP sur les membranes cationiques est quasi-nul pour tous les protons, contrairement à ce qui avait été observé pour la cytidine et l'adénosine.

1.7.6 Synthèse des résultats

Les résultats obtenus par RMN indiquent qu'il est clair que l'uridine n'interagit pas de façon sensible avec 20UMP, par comparaison avec les résultats obtenus pour la cytidine et l'adénosine. Ces résultats confortent ceux issus des études de la cinétique de gélification de 22UMP et de la micellisation de 14UMP : les gemini UMP sont impliqués dans des interactions avec la cytidine et l'adénosine, qu'ils ne mettent pas en place avec l'uridine ou la guanosine.

Nucléoside	*log P_{exp}*	*log P_{calc}*
Adénosine	-1,05	-1,38
Cytidine	-2,51	-2,46
Uridine	-1,98	-1,86
Guanosine	-1,90	-1,71

Tableau V-7: Log P expérimental et calculé des nucléosides utilisés. Valeurs issues de la référence [16]

Les nucléosides ajoutés aux solutions de gemini nucléotides peuvent être vus comme des additifs : ce sont des molécules qui peuvent interagir avec les agrégats de tensioactifs cationiques comme nous l'avons décrit au paragraphe 3.1.4 du Chapitre I. Examinons tout d'abord le log P de ces molécules (voir le Tableau V-7).

Ce paramètre indique l'affinité de ces molécules pour l'octanol par rapport à l'eau, et il est couramment utilisé pour évaluer leur perméabilité dans les membranes cellulaires. Les différences

d'affinité des nucléosides pour les assemblages de tensioactifs cationiques peuvent provenir de leur hydrophobie différente. Or, si l'on observe les valeurs du Tableau V-7, il semble que cette hypothèse ne tienne pas. En effet, la cytidine et l'adénosine sont respectivement le plus hydrophile et le moins hydrophile des quatre nucléosides selon l'échelle des log P, alors que ce sont ceux qui interagissent avec les agrégats de gemini UMP. Toutefois, les températures de Krafft et les CMC reportées plus haut n'évoluent pas non plus selon le log P des contre-ions nucléotides mais dans l'ordre UMP, CMP, AMP, GMP, les gemini GMP étant les moins solubles et ceux pour lesquels la CMC est la plus basse. Le log P permet d'évaluer l'affinité des molécules pour l'octanol par rapport à l'eau et constitue à ce titre un paramètre important pour l'étude de la perméabilité des membranes biologiques. Dans le cas de systèmes auto-assemblés de gemini cationiques, il est possible que l'affinité de nucléosides pour le milieu apolaire des membranes ne suive pas le log P, car l'octanol et le gemini n'ont pas les mêmes têtes hydrophiles. D'après les résultats obtenus pour la solubilité et la CMC des gemini nucléotides, on peut penser que la guanosine est la base qui a la plus grande affinité pour le milieu hydrophobe des agrégats de gemini, tandis que l'uridine est celle qui se tient le plus loin de la surface micellaire (voir la Figure V-13).

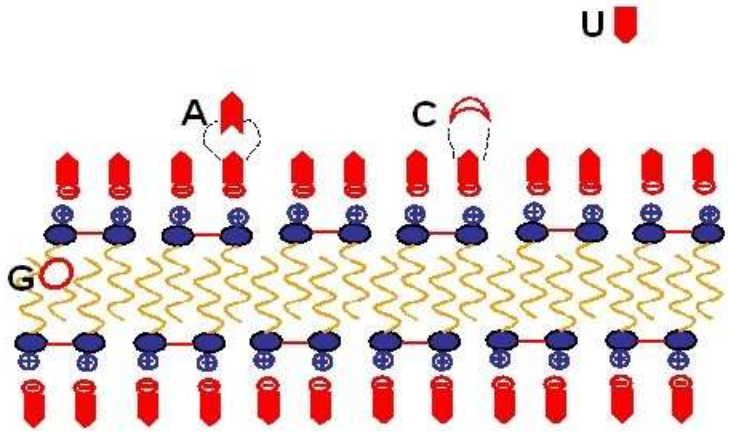


Figure V-13: Représentation schématique de la position des nucléosides par rapport aux membranes de gemini UMP.

Les interactions mises en place entre ces nucléosides et les agrégats de gemini nucléotides peuvent être des interactions de polarisation entre les cations ammonium des gemini et les cycles des bases nucléiques des nucléosides. Ces derniers sont également plus hydrophobes, et doivent par conséquent interagir préférentiellement avec les parties de chaînes hydrocarbonées proches de la surface micellaire. Une autre possibilité est l'établissement de liaisons hydrogènes plus stables entre le contre-ion UMP confiné à la surface des agrégats et les bases cytosine et adénine des

nucléosides plutôt qu'avec l'uracile ou la guanine.

Malheureusement, les résultats présentés ici ne permettent pas de trancher quant à la nature des interactions mises en place dans ces processus de reconnaissance moléculaire. Les résultats des expériences de RMN indiquent assez clairement que les bases uraciles de l'UMP sont plus proches lorsqu'elles sont confinées à la surface des agrégats de gemini, leurs protons étant blindés par une interaction d'empilement (ou « stacking ») ou par la proximité des anions phosphates des nucléotides voisins. Le déblindage subi par les protons des bases cytosine et adénine lors de l'ajout des nucléosides à des solutions de gemini nucléotides peuvent provenir à la fois d'une interaction de polarisation entre les bases nucléiques des nucléosides et les cations ammonium du gemini, et de liaisons hydrogènes pouvant être établies avec le contre-ion UMP.

Dans la suite des études réalisées sur ces systèmes, il sera intéressant d'évaluer les interactions mises en place entre les nucléosides et des gemini à contre-ions n'offrant aucune possibilité d'établissement de liaisons hydrogènes. Le contre-ion chlorure est notamment un bon candidat car ses propriétés en font un anion aux propriétés intermédiaires, sans interaction avec les nucléosides. Si des interactions sont observées entre les nucléosides adénosine et cytidine et les gemini chlorures, on pourra raisonnablement penser que c'est l'interaction de polarisation entre les cations ammoniums et les bases des nucléosides qui est responsable des processus de reconnaissance moléculaire décrits ci-dessus pour les gemini nuléotides. Dans le cas contraire, il faudra rechercher quelles liaisons hydrogènes sont impliquées dans ces processus.

Cependant, les résultats présentés plus haut sur la conductivité de 14AMP et 14CMP, qui montrent que ces systèmes n'intéragissent pas avec les nucléosides, tendent à montrer que seul le contre-ion UMP confiné sur les membranes de gemini est capable d'induire une interaction, ce qui laisse penser que ce n'est pas uniquement le gemini qui est en cause.

2 LES TENSIOACTIFS DIALKYLDIMÉTHYLAMMONIUM À CONTRE-IONS URIDINE ET GUANOSINE MONOPHOSPHATE

2.1 Solubilité, comportement en solution et morphologie des agrégats

Les tensioactifs $(C_{12})_2$GMP, $(C_{14})_2$GMP, $(C_{16})_2$GMP et $(C_{18})_2$UMP ont été synthétisés selon la méthode décrite dans la partie expérimentale.

- **$(C_{18})_2$UMP**

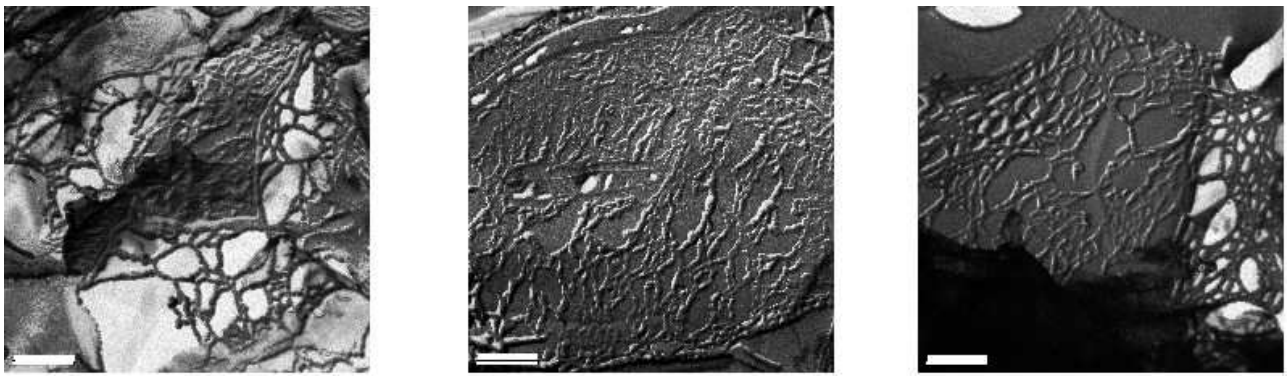


Figure V-14: Images d'un gel de $(C_{18})_2$UMP (20 mM, 5 jours) obtenues par Microscopie Electronique à Transmission sur des répliques de cryofracture. La barre d'échelle représente 200 nm.

La température de Krafft de $(C_{18})_2$UMP à 3 mM est de 44°C. Au-dessus de cette température, la solution formée est transparente et très visqueuse, ce qui laisse penser qu'elle contient des micelles géantes. Lorsque l'échantillon revient à température ambiante, il forme un gel opaque. La microscopie optique ne nous a pas permis de visualiser correctement les structures agrégées formées dans ce gel. Nous avons procédé à la cryofracture d'un gel de $(C_{18})_2$UMP à une concentration de 20 mM, cinq jours après sa dissolution dans l'eau. Les répliques obtenues ont été observées au Microscope Electronique à Transmission (voir la Figure V-14). Les procédures utilisées pour la cryofracture et la microscopie sont décrites en détail dans la partie expérimentale.

Les morphologies observées dans le gel de $(C_{18})_2$UMP sont fibrillaires, avec un enchevêtrement important des fibres dont l'aspect ressemble à une sorte de dentelle. Le diamètre des fibres est difficile à déterminer car elles ne sont pas régulières et semblent composées de sous-structures entremêlées. On peut remarquer que malgré la présence d'un contre-ion chiral, les assemblages obtenus ne montrent pas de chiralité apparente.

- **$(C_n)_2$GMP**

Les températures de Krafft à 3 mM de $(C_{12})_2$GMP et de $(C_{14})_2$GMP sont respectivement de 35 et 67 °C. La T_K de $(C_{16})_2$GMP a été évaluée autour de 95°C, car nous avons obtenu une solution fluide et limpide en plongeant un échantillon à 3 mM dans de l'eau bouillante.

Les trois tensioactifs $(C_n)_2$GMP dissous dans l'eau au-dessus de leur température de Krafft forment des solutions fluides et transparentes. Lors du refroidissement, ces solutions deviennent de plus en plus visqueuses et forment un gel après une durée qui varie selon la longueur de chaîne n, la concentration du tensioactif et la température de refroidissement. Ce gel transparent s'opacifie avec le temps, de façon plus ou moins rapide selon les conditions, . L'étude de la morphologie des assemblages formés a fait l'objet d'une étude approfondie qui sera présentée un peu plus loin.

Le Schéma V-3 présente l'évolution classique d'une solution de $(C_n)_2$GMP après sa dissolution au-dessus de la température de Krafft. **La solution transparente et fluide (1) devient de plus en plus visqueuse, puis forme un gel transparent qui s'opacifie (2) plus ou moins vite selon la température et la concentration. Un phénomène de synérèse se produit ensuite (3) : le gel se rétracte et se densifie en libérant de l'eau.** Le gel en suspension dans l'eau conserve la forme du récipient, cylindrique dans le cas des piluliers présentés au Schéma V-3, puis se rétrécit jusqu'à former une pastille blanche de tensioactif précipité.

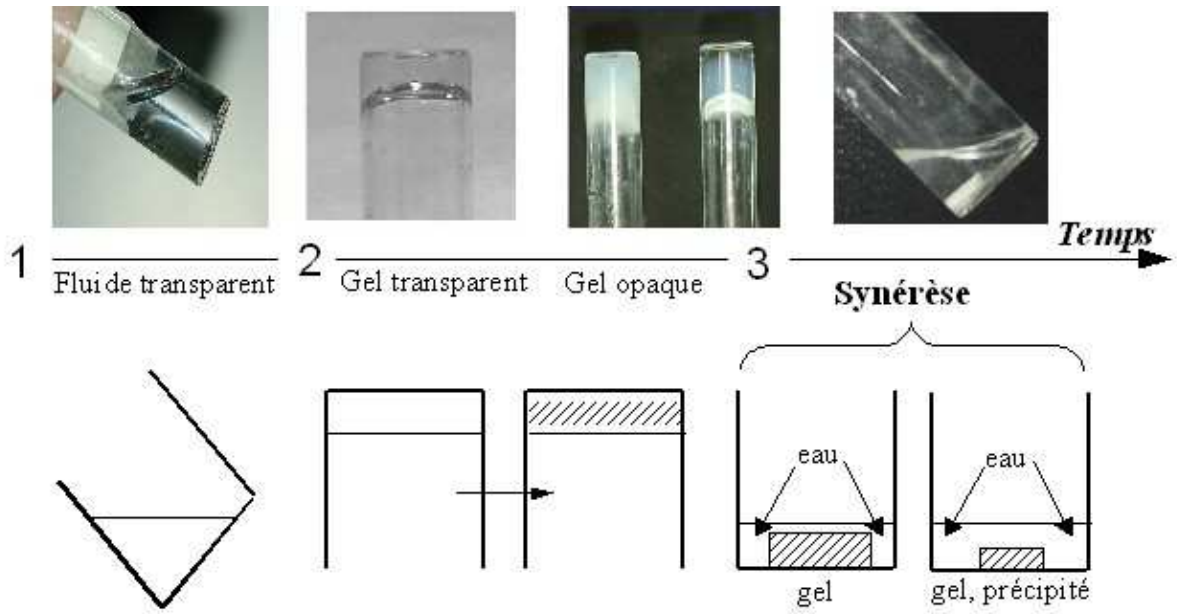


Schéma V-3: Représentation schématique de l'évolution de l'aspect des gels de $(C_{12})_2$GMP et de $(C_{14})_2$GMP en fonction du temps depuis la dissolution des tensioactifs dans l'eau.

L'évolution de ce gel avec le temps est fonction de la concentration de $(C_n)_2$GMP. Par exemple, $(C_{12})_2$GMP concentré à 10 mM forme un gel transparent à 22°C au bout d'une journée. Un échantillon de $(C_{12})_2$GMP concentré à 40 mM, conservé dans les mêmes conditions pendant une journée a déjà bien entamé son processus de synérèse. **La température influence également la rapidité de l'évolution de la solution** : plus la température est basse, plus elle est rapide. On note également que **la longueur de chaîne du tensioactif est prépondérante. Plus $(C_n)_2$GMP est long, plus la gélification et la synérèse sont rapides.** Une solution de $(C_{16})_2$GMP concentrée à 10 mM seulement forme un gel immédiatement après sa sortie du bain-marie d'eau bouillante, et la synérèse débute après quelques minutes. Enfin, **la cinétique de ce processus est influencée par la présence de nucléosides en solution** comme nous allons le voir au paragraphe suivant.

2.2 Effet de l'ajout de nucléosides sur le comportement de solutions de $(C_n)_2$GMP

Les nucléosides A, U, C et G ont été ajoutés à des solutions de $(C_{12})_2$GMP concentrée à 20 mM afin d'évaluer leur effet sur le comportement en solution. La concentration des nucléosides a été fixée à 2 mM car la guanosine, très peu soluble, précipite lorsque sa concentration est supérieure. Les cinq échantillons ont été chauffés à 60°C et refroidis en même temps et dans les mêmes conditions. Ils ont été ensuite conservés à température constante (21°C) pendant plusieurs jours.

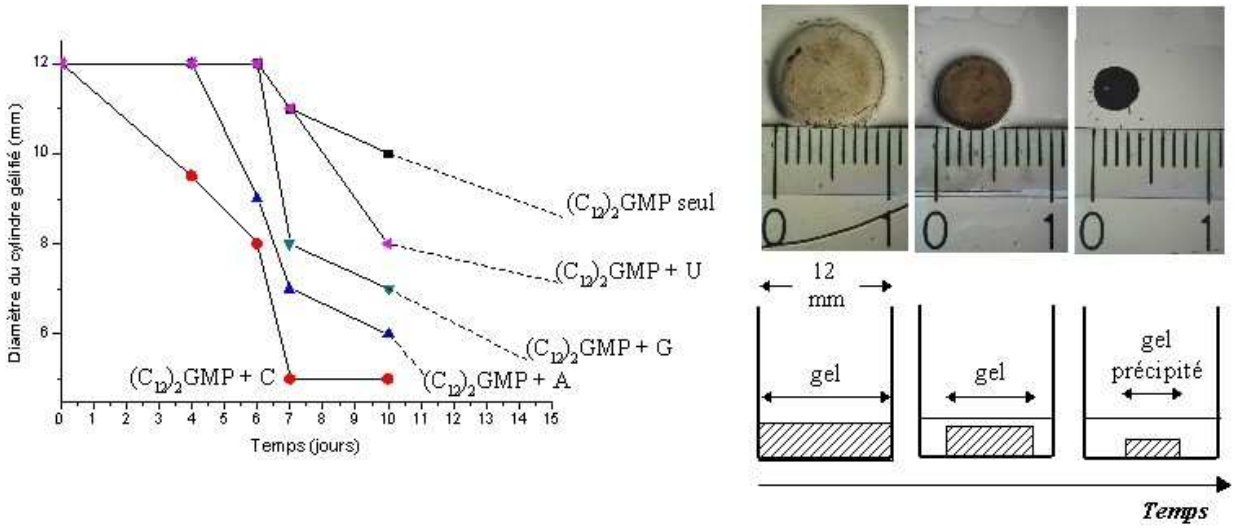


Figure V-15: A gauche : Effet des nucléosides A, C, G et U (2 mM) sur l'évolution avec le temps du comportement d'une solution de $(C_{12})_2$GMP concentrée à 20 mM. A droite : Représentation de la synérèse et de la mesure du diamètre des gels cylindriques formés.

Les résultats obtenus sont présentés à la Figure V-15.. Selon le nucléoside ajouté, la synérèse débute plus ou moins tôt et évolue plus ou moins vite. Afin de caractériser l'évolution du processus de synérèse des gels en fonction du temps, nous avons pris le parti de **mesurer régulièrement le diamètre du cylindre formé par le gel rétracté dans le pilulier de 12 mm** (voir l'illustration à droite de la Figure V-15). Ceci nous a permis d'observer des différences importantes dans l'évolution des échantillons selon le nucléoside ajouté. Tous les nucléosides semblent accélérer le processus de synérèse, avec plus ou moins d'efficacité. Le classement des nucléosides selon leur efficacité à accélérer le processus de synérèse est le suivant : cytidine > adénosine > guanosine > uridine.

L'effet de la cytidine est sans conteste le plus important. L'échantillon avec de la cytidine n'évolue plus après le septième jour, tandis que les autres échantillons poursuivent leur synérèse jusqu'au dixième jour et au-delà. La base de la cytidine est la complémentaire dans l'ADN de la base guanine du contre-ion GMP : la reconnaissance moléculaire est préférentiellement mise en place entre des bases complémentaires. Cependant, cette reconnaissance n'est pas unique puisque l'adénosine, et dans une moindre mesure la guanosine et l'uridine influencent aussi la cinétique du processus de gélification et de synérèse.

Si les effets de la cytidine, de l'adénosine et de la guanosine sont incontestables, celui observé pour l'uridine est plus discutable. En effet, d'autres séries d'expériences non présentées n'ont pas montré d'effet notable de l'uridine sur la gélification de solutions de $(C_{12})_2$GMP. De plus, malgré les diamètres légèrement différents des gels de $(C_{12})_2$GMP seul et de $(C_{12})_2$GMP + U après dix jours, leurs aspects étaient identiques. Ces deux échantillons n'ont pas évolué aussi vite que les autres, et la forme du gel qui surnage dans l'eau après le début de la synérèse n'est pas aussi définie dans leur cas. La synérèse a commencé par la surface du gel, de sorte que la forme du gel rétréci est davantage conique que cylindrique, rendant plus difficile une mesure précise et pertinente.

2.3 Evolution des morphologies des agrégats de $(C_{12})_2$GMP (20 mM) en fonction du temps et du nucléoside ajouté : étude microscopique

Nous présenterons tout d'abord les images obtenues par microscopie sur les gels utilisés pour l'étude du comportement en solution détaillée plus haut. Au cours de leur évolution, les microstructures contenues dans ces gels ont été étudiées jusqu'à deux mois après la préparation

des échantillons. Nous allons détailler les observations faites au cours du temps sur l'échantillon de $(C_{12})_2$GMP seul en solution avant d'aborder l'effet des nucléosides sur les morphologies et les processus observés.

2.3.1 Evolution des morphologies des agrégats de $(C_{12})_2$GMP 20 mM seul en fonction du temps

- **Observation des échantillons par microscopie optique**

La présente les images des morphologies rencontrées le plus souvent dans les gels de $(C_{12})_2$GMP (20 mM) évoluant avec le temps. Ces structures coexistent dans les échantillons observés en proportions variables dans le temps. Les images A, B et C montrent les structures majoritaires dans les échantillons jeunes, tandis que les images E, F et G sont principalement observées dans les échantillons vieux de plusieurs jours ayant débuté leur synérèse.

L'image A montre la présence d'un fin réseau fibrillaire. On observe aussi (images B et C) des structures qui semblent collées à la lamelle de verre, dont la morphologie indique que ce sont des phases lamellaires arrangées en « myélines »[9][5][10]. Ces agrégats sont statiques, larges et orientés, ondulés ou disposés en figures enroulées mais non hélicoïdaux. Certains laissent présager la formation d'une hélice, comme on le voit clairement sur l'image D dans laquelle une myéline se resserre pour former une torsade.

Les images E et F présentent des structures torsadées ou hélicoïdales, tandis que l'image G montre que de gros amas de précipité serré se forment, entre lesquels se trouvent de nombreuses hélices. Les images ne permettent pas de décrire les structures présentes à l'intérieur des amas, trop compacts, cependant, les hélices qui s'en échappent laissent supposer qu'elles constituent l'essentiel de ces amas.

Les hélices apparaissent généralement sur un plan différent de celui dans lequel les myélines sont observables, bien que les deux structures puissent coexister sur certaines images. Il est probable que les myélines soient à l'origine de la formation des hélices. On a vu plus haut que le gel en évolution s'opacifie avant de subir une synérèse. A 4 jours, le gel de $(C_{12})_2$GMP seul concentré à 20 mM est translucide mais n'a pas entamé de synérèse. Les images obtenues montrent la présence d'amas d'agrégats qui mesurent de quelques microns à quelques dizaines de microns. Ces agrégats sont constitués de myélines et quelques hélices sont généralement visibles à la surface

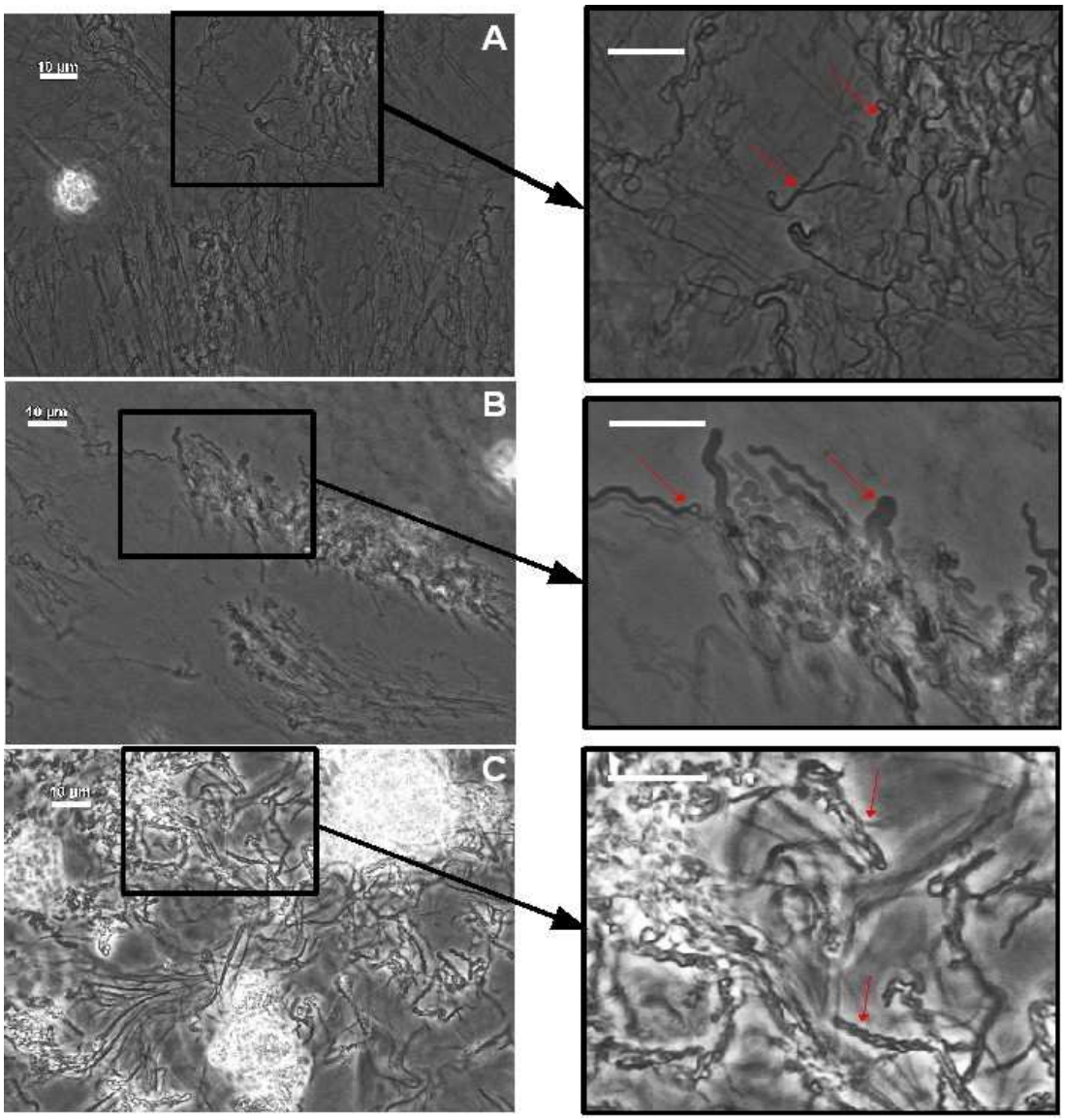


***Figure V-16:** Images en mode PH du gel de $(C_{12})_2GMP$ (20 mM) seul, 10 jours après sa dissolution dans l'eau, montrant des agrégats enroulés. A) Fibres orientées de petite taille, B) Grosses structures creuses orientées et C) Hélices formées à la périphérie d'amas d'agrégats qui s'enroulent entre elles pour former de plus grands édifices. Les barres d'échelle sont de 10 µm.*

de ces amas, agités par les mouvements de l'eau qui les entoure. A ce stade, la synérèse n'a pas encore débuté. Ce processus se caractérise par une libération d'eau, qui s'exfiltre du gel en train de s'agréger. Les structures de myélines sont fibrillaires, et semblent creuses à l'intérieur. L'image D de la montre que la formation de l'hélice se produit lorsque les parois de ces fibres se rejoignent. Si les myélines sont effectivement très hydratées, la formation d'une hélice est accompagnée par l'expulsion de l'eau contenue dans ces agrégats et pourrait expliquer la synérèse observée à l'oeil nu lors du vieillissement des gels de $(C_{12})_2GMP$.

L'examen approfondi des images montrent que toutes les structures fibrillaires de l'échantillon ont tendance à s'enrouler entre elles, pour former des structures ondulées ou

hélicoïdales plus grosses. La Figure V-16 présente trois exemples de structures qui s'enroulent. Dans le cas A, on observe un réseau de fibres plutôt fines et apparemment pleines, très ondulées mais qui ne forment pas d'hélices à proprement parler. Ce type de morphologie coexiste avec celles de la Figure V-16 B et C que nous avons déjà rencontrées plus haut. Les trois grossissements montrent que toutes ces structures ont la même tendance à se coller et à s'enrouler ensemble. Les hélices elle-mêmes se regroupent pour former des édifices plus gros (cas C).

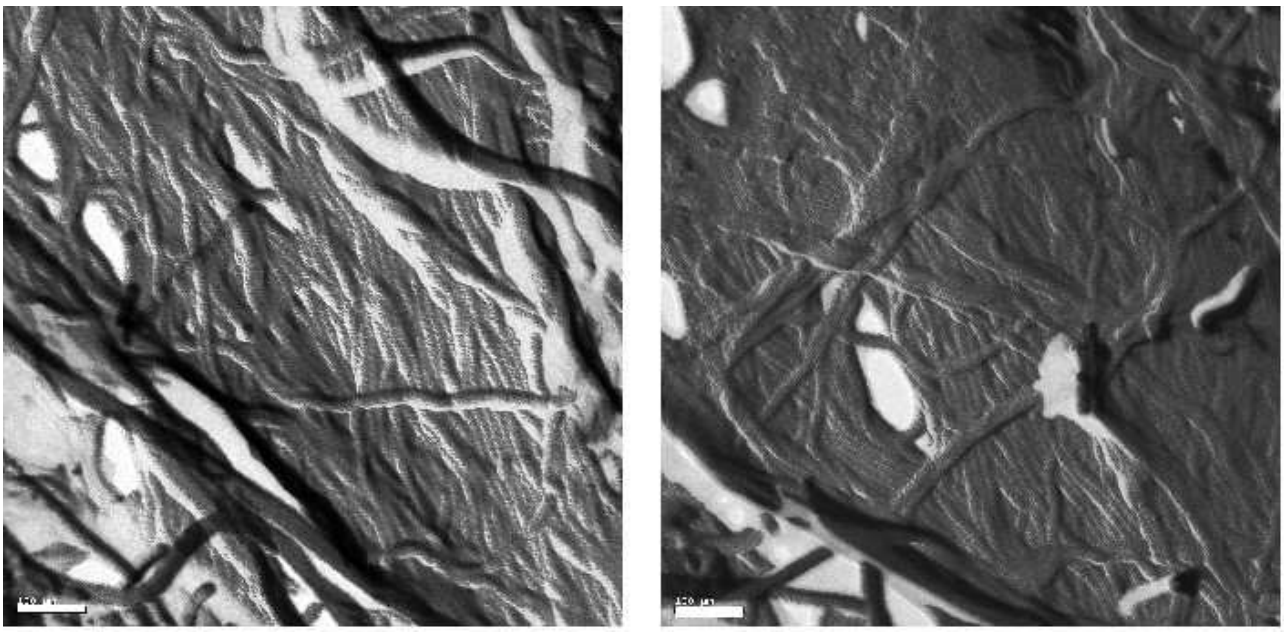


Figure V-17: Images d'un gel de $(C_{12})_2GMP$ (20 mM, 5 jours) obtenues par Microscopie Electronique à Transmission sur des répliques de cryofracture. La barre d'échelle représente 100 nm.

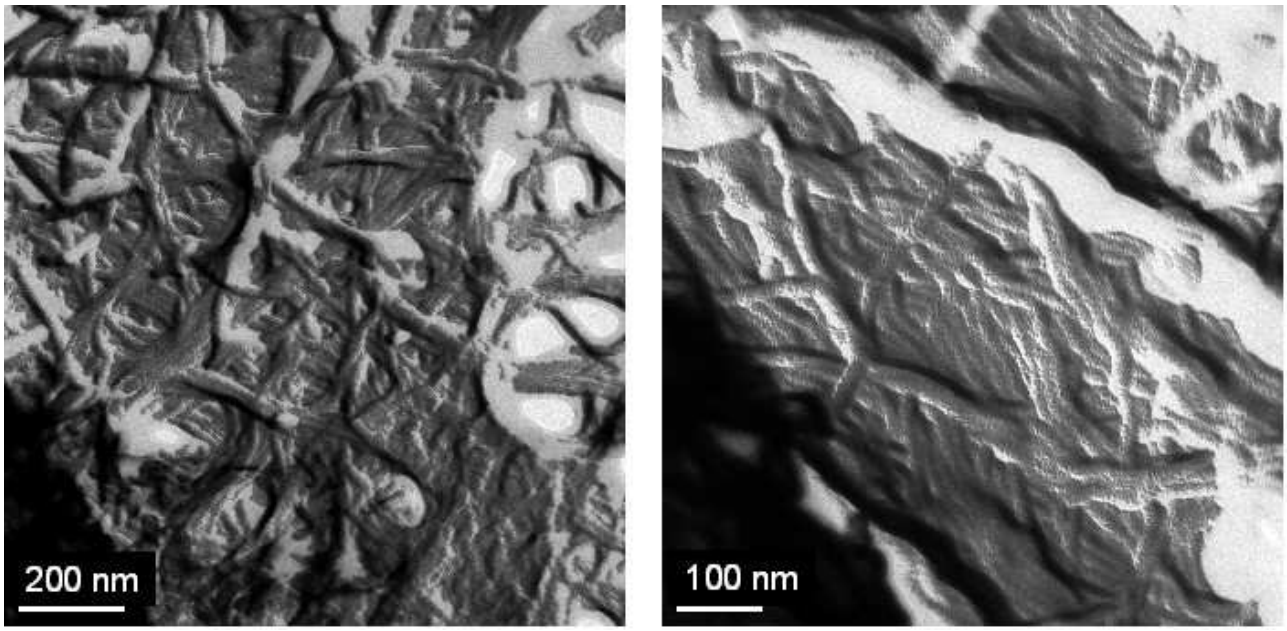


Figure V-18: Images d'un gel de $(C_{12})_2GMP$ (20 mM, 5 jours) obtenues par Microscopie Electronique à Transmission sur des répliques de cryofracture.

- **Des fibres vues par Microscopie Electronique à Transmission**

Nous allons analyser tout d'abord quelques clichés d'un gel de (C12)2GMP âgé de cinq jours, obtenus par Microscopie Electronique à Transmission après cryofracture de l'échantillon (voir la Figure V-17). On voit que ces gels sont composés de fibres très petites, dont le diamètre n'excède pas 15 nm, rassemblées en paquets plus ou moins grands et orientés.

Certains paquets de fibres semblent s'enrouler avec d'autres, comme on le voit également sur d'autres clichés présentés à la Figure V-18.

Ces fibres très fines expliquent l'aspect transparent du gel de $(C_{12})_2$GMP formé peu de temps après la dissolution du tensioactif dans l'eau et le refroidissement : leur petite taille ne leur permet pas de diffuser la lumière visible. Avec le temps, ces fibres semblent s'agréger pour former des structures de plus grande taille, comme l'atteste l'opacité croissante des échantillons qui vieillissent.

Le gel de $(C_{12})_2$GMP concentré à 20mM seul en solution est celui pour lequel la synérèse est la moins avancée de tous les échantillons après 10 jours. Les autres échantillons du même âge sont plus opaques et plus denses, à l'exception de celui contenant de l'uridine dont l'aspect est semblable. Nous allons maintenant aborder l'effet avec le temps des nucléosides sur la morphologie des agrégats de $(C_{12})_2$GMP.

2.3.2 Evolution des morphologies des agrégats de $(C_{12})_2$GMP 20 mM en présence de nucléosides en fonction du temps

- **Après 4 jours**

Examinons pour commencer l'**effet de la cytidine (2 mM) sur les agrégats de $(C_{12})_2$GMP.** Ce gel est celui pour lequel la synérèse est la plus avancée après 4 jours et c'est aussi l'échantillon le plus opaque. La Figure V-19 montre une image typique de l'échantillon (A) et trois grossissements détaillant des hélices (B, C et D).

L'ensemble de l'échantillon présente des amas de précipité (blancs sur les images) de plusieurs dizaines de microns, desquels s'échappent quelques hélices à l'enroulement serré. Les images de la Figure V-19 B, C et D montrent que les structures de ces édifices hélicoïdaux sont variables, de même que leur taille et leur pas.

L'échantillon comporte quelques zones gélifiées dans lesquelles on trouve un réseau fibillaire plus fin et plus dense semblable à celui présenté à la A. L'échantillon précipite localement

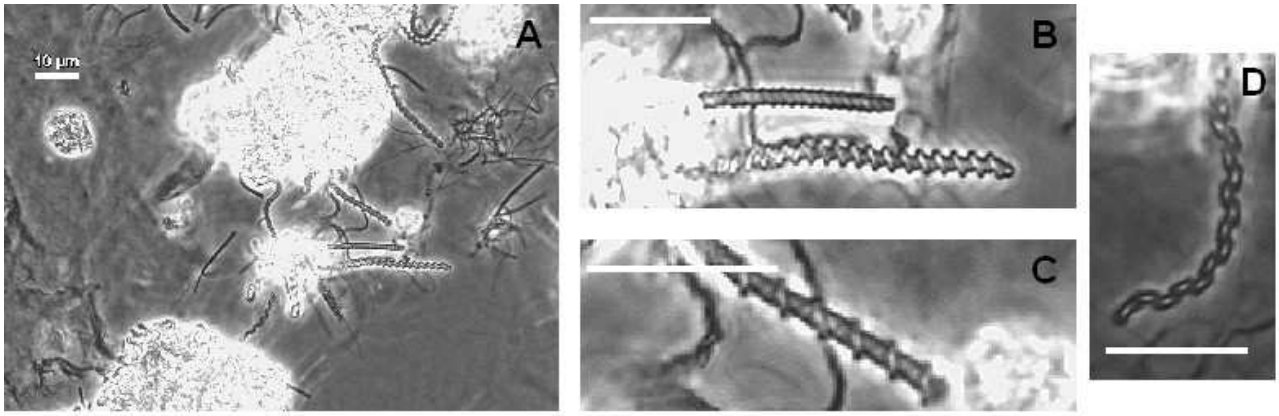


Figure V-19: Images en mode PH du gel de $(C_{12})_2$GMP (20 mM) en présence de 2mM de cytidine, 4 jours après sa dissolution dans l'eau, montrant des agrégats hélicoïdaux et des amas compacts de précipité. Les barres d'échelle sont de 10 µm.

en formant les gros amas blancs dont s'échappent les hélices. Des myélines telles que celle de la Figure V-16 B ont également été observées dans cet échantillon. Comparé à l'échantillon de $(C_{12})_2$GMP sans nucléosides au même âge (4 jours), les amas de précipité sont de taille largement plus importante en présence de cytidine. De plus, les hélices formées sont plus grosses, plus compactes et leur structure est beaucoup plus complexe. D'après les observations évoquées plus haut, il est probable que chaque hélice est le résultat de l'enroulement de plusieurs hélices formées auparavant, ce qui explique les différentes morphologies observées. La présence de cytidine semble accélérer la précipitation du tensioactif et promouvoir les processus de formation d'hélices de plus en plus complexes.

L'effet de l'adénosine sur les agrégats de $(C_{12})_2$GMP est notablement différent, comme on le voit sur les images de la Figure V-20. Ce gel de 4 jours entame tout juste sa synérèse, il est plus opaque que le gel sans nucléoside mais beaucoup moins que le gel avec de la cytidine. Les images A et B ont été prises au même endroit, sur deux plans différents. L'image A laisse deviner un fin réseau de fibres coexistant avec des amas de précipité. Ces structures sont immobiles à l'observation, tandis que les hélices qui apparaissent sur l'image B sont agitées. On observe que les amas d'agrégats des images A, B et C sont différents de ceux vus dans les échantillons en présence de cytidine (Figure V-19). Ils sont moins blancs, et leur structure semble moins dense. Les formes des hélices sur les images D_1, D_2 et D_3 sont beaucoup moins complexes que celles observées avec la cytidine, paraissant moins avancées dans leur formation. On peut noter que la tendance à l'enroulement des hélices entre elles (D_2), ou sur elle-mêmes en formant une boucle (D_1 et D_3), est clairement visible sur ces images.

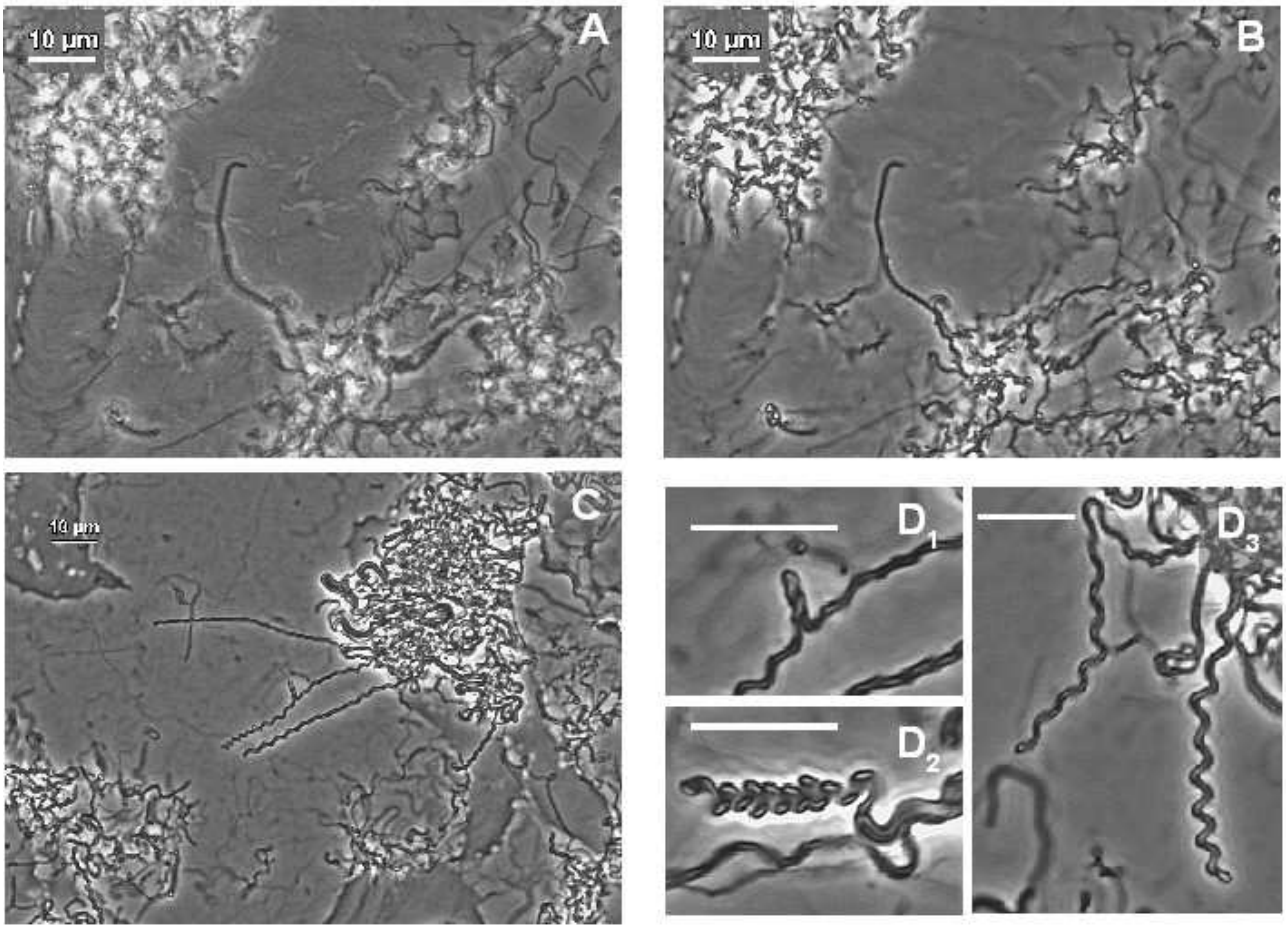


Figure V-20: Images en mode PH du gel de $(C_{12})_2GMP$ (20 mM) en présence de 2mM d'adénosine, 4 jours après sa dissolution dans l'eau, montrant des réseaux de fibres très fines, des agrégats hélicoïdaux et des amas compacts de précipité. Les barres d'échelle sont de 10 µm.

La Figure V-21 présente **les images de l'échantillon de $(C_{12})_2GMP$ avec de la guanosine (2mM) 4 jours après sa dissolution dans l'eau.** A ce stade, le gel n'a pas commencé sa synérèse et il est translucide. Les images obtenues ressemblent beaucoup à celles de l'échantillon sans nucléoside au même âge. Les myélines sont également observées en grand nombre dans cet échantillon, agrégées dans des amas en cours de formation (images A, B et C). Quelques hélices simples sont visibles (C) tandis que les myélines ont également tendance à onduler (D). La formation d'hélices et d'amas d'agrégats est sans conteste beaucoup moins avancée dans ce gel par rapport aux deux échantillons précédents au même âge.

La Figure V-22 montre quelques exemples d'images typiques du **gel de $(C_{12})_2GMP$ en présence d'uridine (2mM) réalisées 4 jours après la dissolution du tensioactif.** L'image A montre un fin réseau de fibres qui semblent s'orienter dans la même direction. Localement, ces fibres s'assemblent pour former des agrégats ondulés plus larges, comme on le voit dans l'image insérée

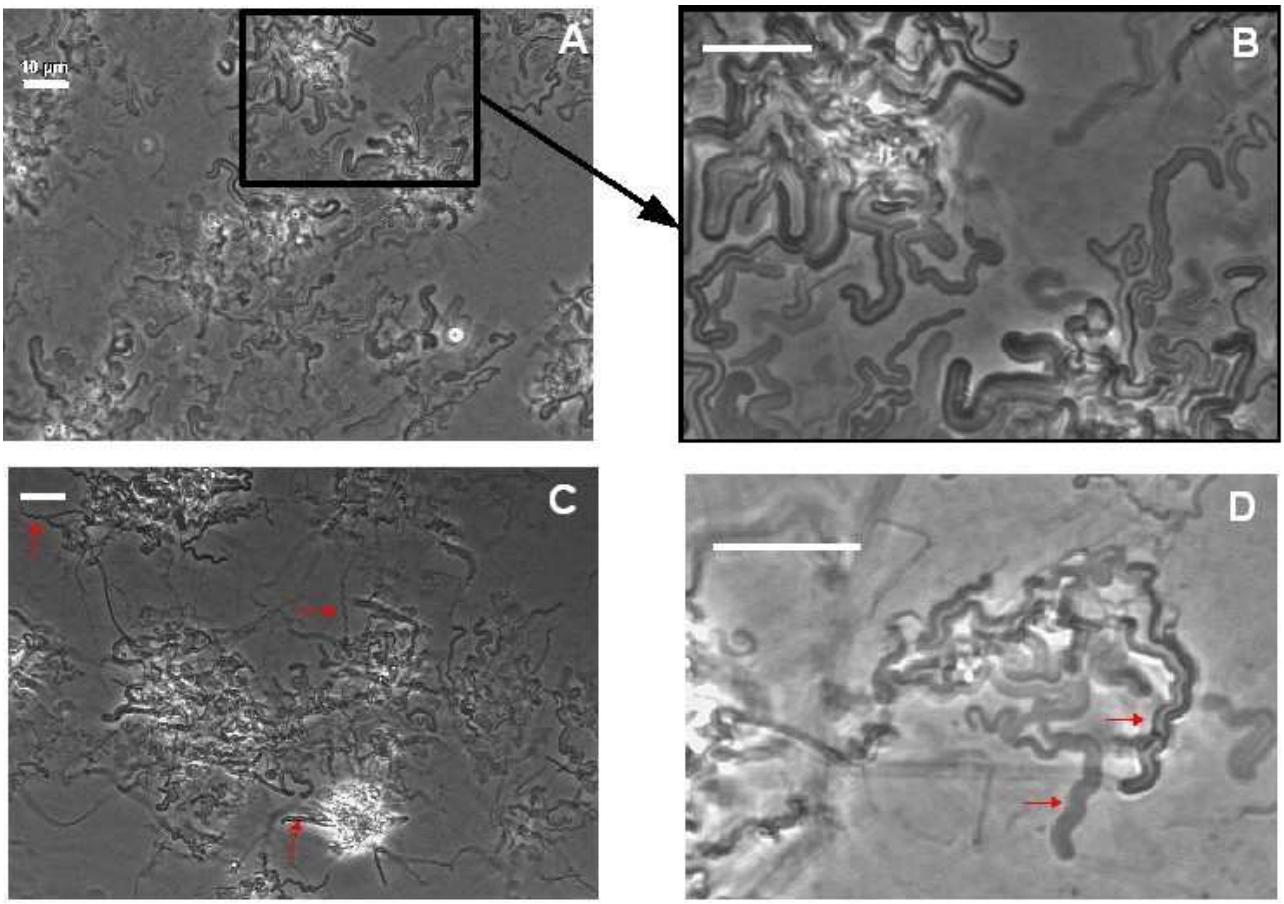


Figure V-21: Images en mode PH du gel de $(C_{12})_2GMP$ (20 mM) en présence de 2mM de guanosine, 4 jours après sa dissolution dans l'eau, montrant des amas naissants de myélines, et quelques hélices simples.

dans A. L'image B montre des amas d'agrégats ondulés semblables aux structures rencontrées dans les échantillons. Dans ce gel, ces amas sont au début de leur constitution et on rencontre très peu de zones où la matière est clairement précipitée. Ceci indique que la majorité de l'échantillon est encore gélifiée, les zones de précipitation en cours de constitution sont de très petite taille et les hélices très peu définies.

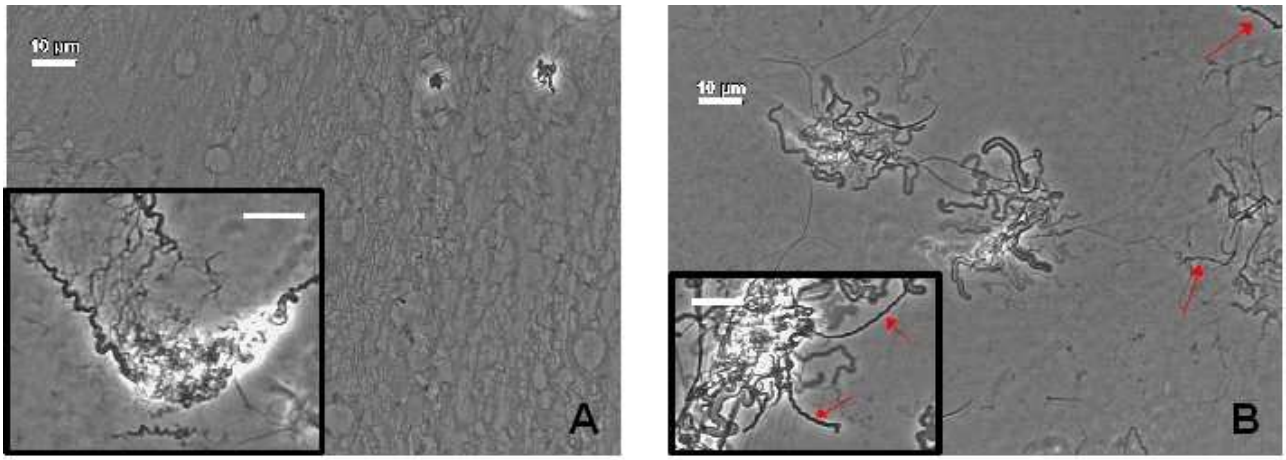


Figure V-22: Images en mode PH du gel de $(C_{12})_2GMP$ (20 mM) en présence de 2mM d'uridine, 4 jours après sa dissolution dans l'eau, montrant des zones constituées d'une fin réseau fibrillaire et d'amas naissants de myélines avec quelques hélices simples.

- **Après 10 jours**

Les échantillons vieux de dix jours présentent tous des zones opaques, notamment celui avec de la cytidine. A l'observation, **le gel de $(C_{12})_2$GMP avec de la cytidine** présente de grandes zones blanches compactes de précipité (non représentées ici) à la périphérie desquelles nous avons pu prendre les images A et B de la Figure V-23. Ces zones sont trop denses pour permettre de déterminer la morphologie des structures qui le composent. A la périphérie des amas de précipité, on trouve des hélices de taille et de forme diverses, ainsi que des structures pré-hélicoïdales rencontrées dans les autres échantillons.

L'échantillon avec de l'adénosine (Figure V-23 C et D) présente également de larges zones de précipité, dont l'aspect semble un peu plus aéré qu'avec de la cytidine (les amas apparaissent moins blancs, comme nous l'avions déjà noté à quatre jours). Entre ces amas de précipité, cette fois-ci également on note la présence d'hélices (C) et de myélines (D).

Les échantillons en présence de guanosine et d'uridine sont très semblables à l'échantillon de $(C_{12})_2$GMP seul en solution au même âge (voir la Figure V-24), avec des amas de précipité de quelques dizaines de microns à la périphérie desquels on trouve des hélices de taille et de forme

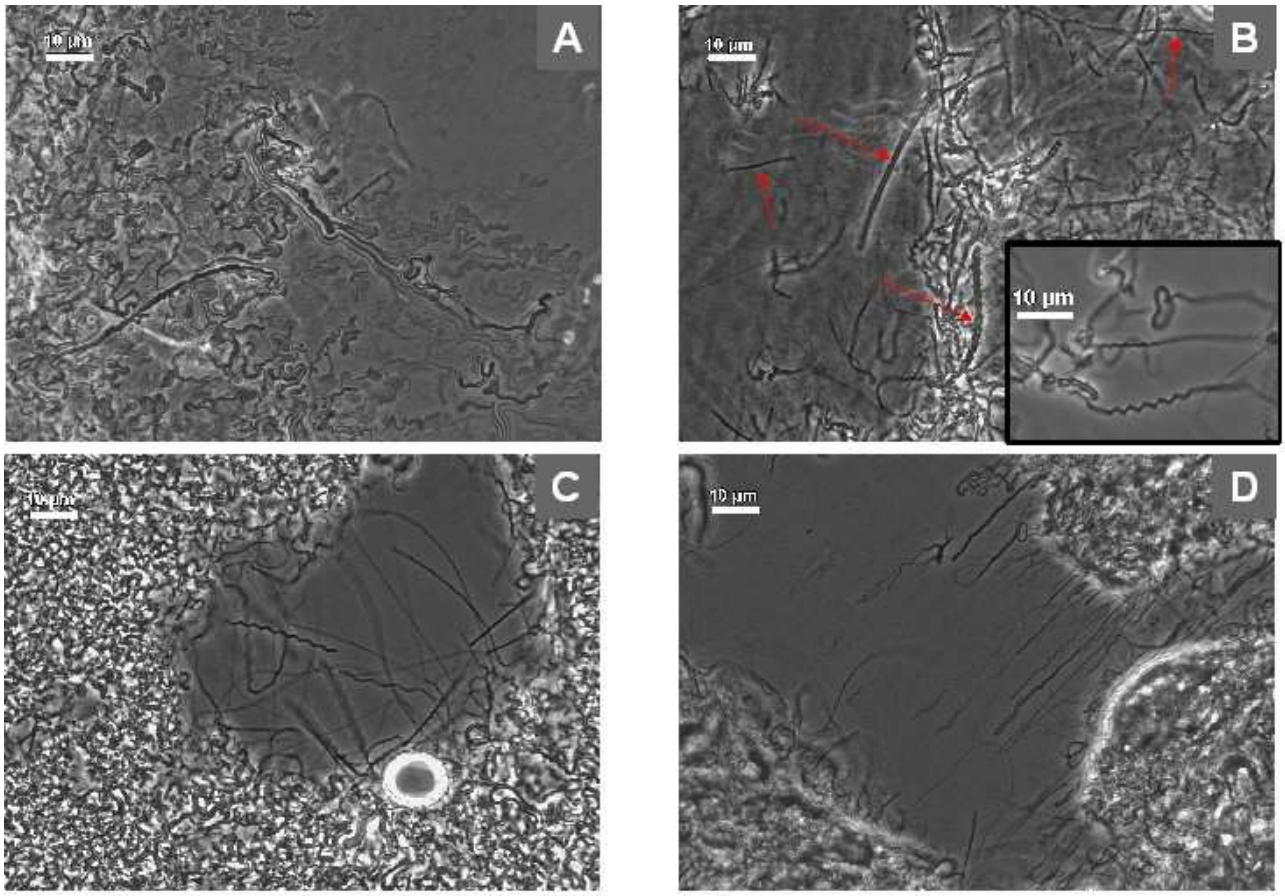


Figure V-23: Images en mode PH de l'échantillon de $(C_{12})_2$GMP (20 mM), A et B) en présence de 2mM de cytidine, C et D) en présence de 2mM d'adénosine, 10 jours après sa dissolution dans l'eau. Les barres d'échelles sont de 10 µm.

diverses. Les structures orientées de grande taille qui précèdent les hélices sont également présentes, ainsi que des zones fibrillaires. La guanosine ne semble pas influencer la morphologie des agrégats de $(C_{12})_2$GMP, et si l'uridine a une influence, elle serait plutôt de retarder les processus. Il semble en effet que l'échantillon avec de l'uridine présente moins de zones précipitées, et qu'elles soient de plus petite taille que dans l'échantillon de $(C_{12})_2$GMP seul. Ces observations demandent à être confirmées par une analyse morphologique approfondie des structures formées, notamment l'effet « retardant » de l'uridine évoqué ci-dessus qui ne se base pour l'instant que sur les images détaillées ici.

- **Après deux mois**

Nous avons conservé les échantillons pendant deux mois afin d'atteindre pour tous l'état d'équillibre dans lequel le système n'évolue plus. Les échantillons se présentent tous sous une forme similaire, le gel ayant fait place à une pastille de précipité. Tous les échantillons contiennent des hélices (voir la Figure V-25) de taille et de morphologie très différentes. D'autres types de morphologies sont encore présents et coexistent avec les hélices, comme le montrent les images de la figure. Dans tous les échantillons, les amas de précipité sont très gros, ce qui a rendu difficile la prise d'images, et leur densité est assez variable. Il semble que le précipité le plus compact soit celui obtenu en présence de cytidine, tandis que l'uridine et la guanosine conduisent à des amas plus aérés.

Toutes les images de la Figure V-25 montrent **la tendance des fibres à s'agréger et à s'enrouler entre elles pour former des super-structures hélicoïdales plus complexes. Depuis les fibres les plus fines jusqu'aux hélices les plus grosses, tous les agrégats ont cette propension à**

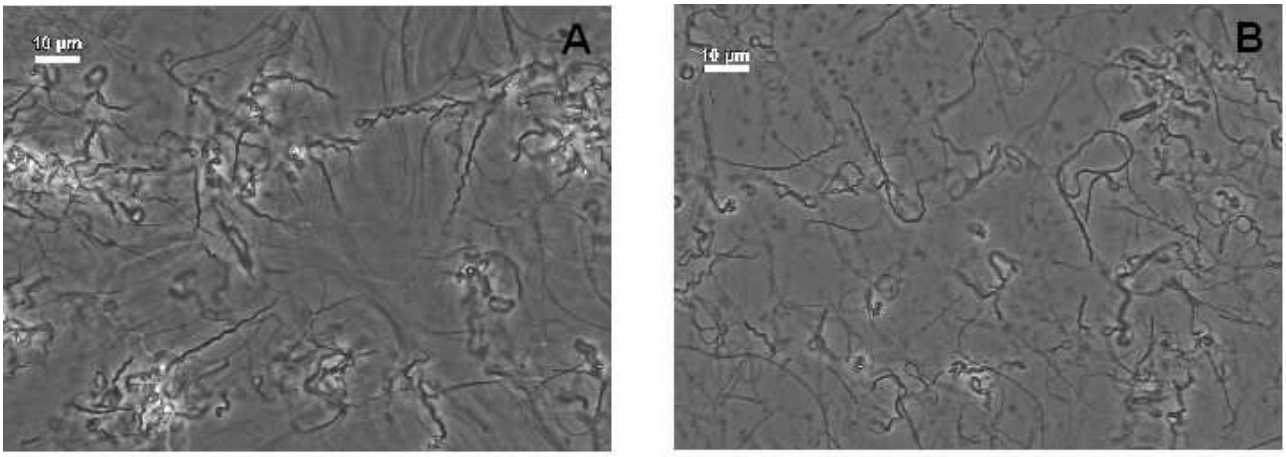


Figure V-24: Images en mode PH de l'échantillon de $(C_{12})_2$GMP (20 mM), A) en présence de 2mM de guanosine, B) en présence de 2mM d'uridine, 10 jours après sa dissolution dans l'eau. Les barres d'échelles sont de 10 µm.

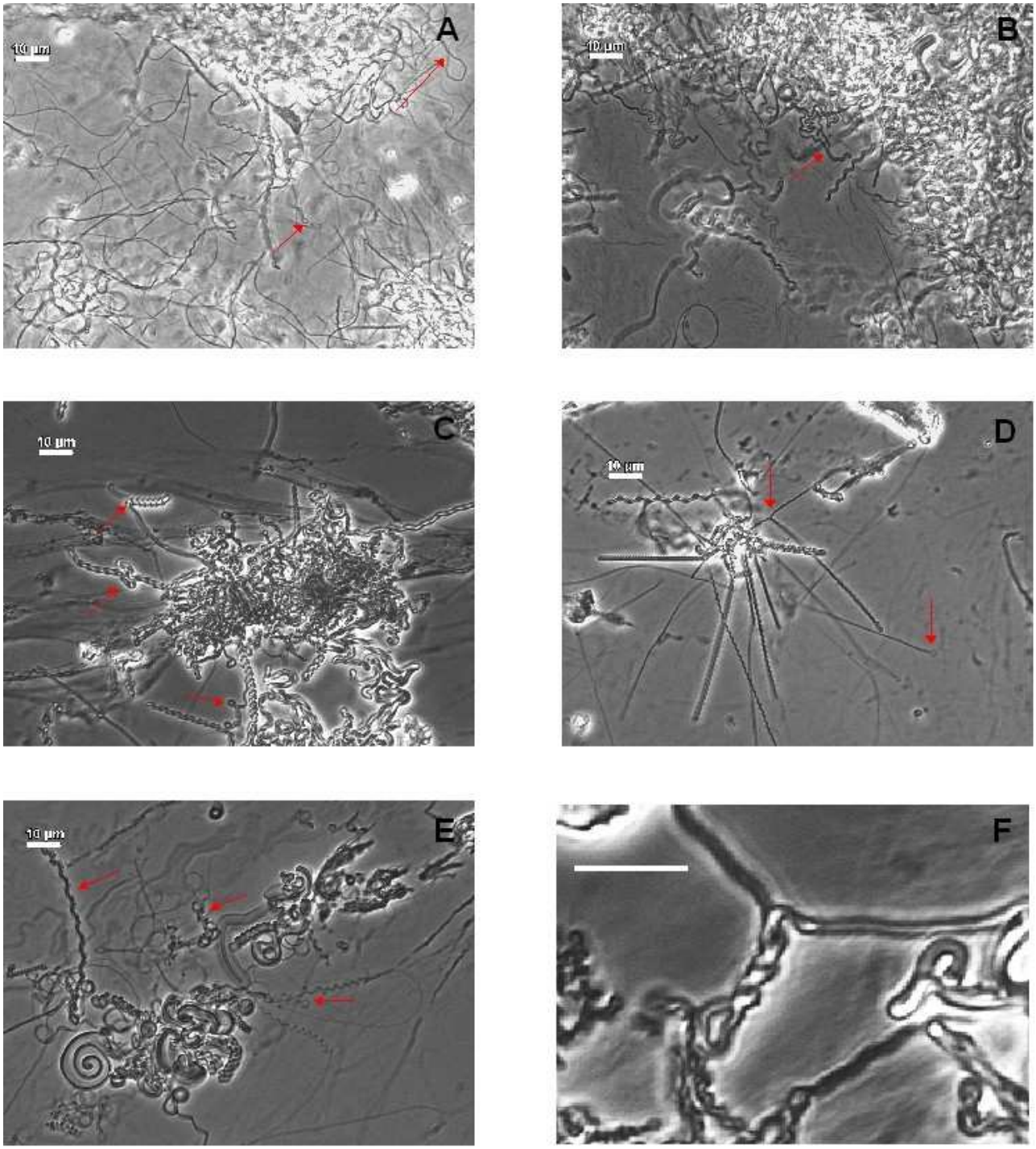


Figure V-25: Images en mode PH de l'échantillon de $(C_{12})_2GMP$ (20 mM), A) seul, B) en présence de 2mM de cytidine, C) en présence de 2mM d'adénosine, D) en présence de 2mM de guanosine, E) en présence de 2mM d'uridine, F) en présence de 2mM d'adénosine (grossissement), 2 mois après sa dissolution dans l'eau. Les barres d'échelles sont de 10 µm.

s'agréger à une fibre voisine pour former un enroulement supplémentaire. Il est probable que les amas de précipité naissent de cette tendance à l'agrégation des fibres, qui commencent par constituer un noyau de myélines qui deviennent progressivement des hélices (voir la Figure V-25 D). Ces noyaux grossissent avec le temps et la précipitation du tensioactif $(C_{12})_2GMP$, jusqu'à former de larges zones de précipité trop denses pour être étudiées en microscopie optique, mais à

la périphérie desquelles de longues hélices serrées s'échappent. L'évolution des échantillons de $(C_{12})_2$GMP suit ce scenario de façon différente selon la nature du nucléoside présent en solution. Avec la cytidine, les amas sont présents plus tôt, et ils sont plus gros que lorsque $(C_{12})_2$GMP est seul ou en solution avec les autres nucléosides. De même, l'adénosine a un effet promoteur de la précipitation. La guanosine et l'uridine en revanche ne semblent pas modifier les processus de façon conséquente, bien que l'uridine ait semblé retarder un peu la précipitation ceci reste à vérifier par une analyse plus fine.

2.4 Comportement de $(C_{12})_2$GMP à l'interface air-eau en fonction du nucléoside de la sous-phase

Nous avons étudié l'effet de la présence de nucléosides (2mM) dans la sous-phase d'une monocouche de $(C_{12})_2$GMP sur son isotherme de Langmuir. Les isothermes obtenus sont présentés à la Figure V-26. On constate tout d'abord que **l'isotherme de $(C_{12})_2$GMP sur une sous-phase aqueuse sans nucléoside présente un profil sans collapse.** Ceci est fréquent pour les tensioactifs dont la solubilité dans l'eau est suffisante pour qu'ils quittent l'interface au profit de la sous-phase. La T_K de $(C_{12})_2$GMP n'est que de 35°C, ce qui indique que leur solubilité peut être suffisante pour que les molécules de $(C_{12})_2$GMP déposées sur la surface migrent vers la phase aqueuse.

Les autres sous-phases se traduisent par des modifications diverses de l'isotherme de $(C_{12})_2$GMP selon la nature du nucléoside étudié. **L'uridine et l'adénosine dissous dans la sous-phase** ne semblent pas modifier le profil de façon conséquente. On retrouve des isothermes semblables à celui de $(C_{12})_2$GMP, bien que non superposables, sans collapse, qui présentent tous les deux une transition plus ou moins marquée autour de 20 $mN.m^{-1}$. L'adénosine semble avoir un effet un peu plus conséquent sur l'isotherme qui est légèrement déplacé vers les grandes aires par molécule sur l'ensemble de l'isotherme. **La guanosine en sous-phase** provoque une augmentation sensible de la pression de surface dès le début de la compression du film (110 $Å^2$), l'isotherme de $(C_{12})_2$GMP présentant ensuite un plateau qui peut être assimilé à un collapse du film formé.

L'effet le plus important est observé avec la cytidine en sous-phase, dont la présence permet d'obtenir un isotherme de Langmuir typique. Ainsi **la présence de cytidine ou de guanosine dans la sous-phase de la monocouche de $(C_{12})_2$GMP permet de maintenir les molécules tensioactives à l'interface, tandis que sur l'eau, ou en présence des autres nucléosides, cette monocouche se dépeuple avec la compression et ne produit pas d'isotherme réaliste.** Ni

l'adénosine ni l'uridine en revanche ne conduisent à la stabilisation de la monocouche de $(C_{12})_2GMP$.

Une étude de plus grande envergure doit être réalisée afin de démêler des observations ci-dessus les interactions réellement mises en place entre les nucléotides GMP confinés à l'interface et les différents nucléosides de la sous-phase. L'influence de la guanosine sur l'isotherme de $(C_{12})_2GMP$ est inattendue car c'est le seul exemple de notre étude pour lequel nous observons une

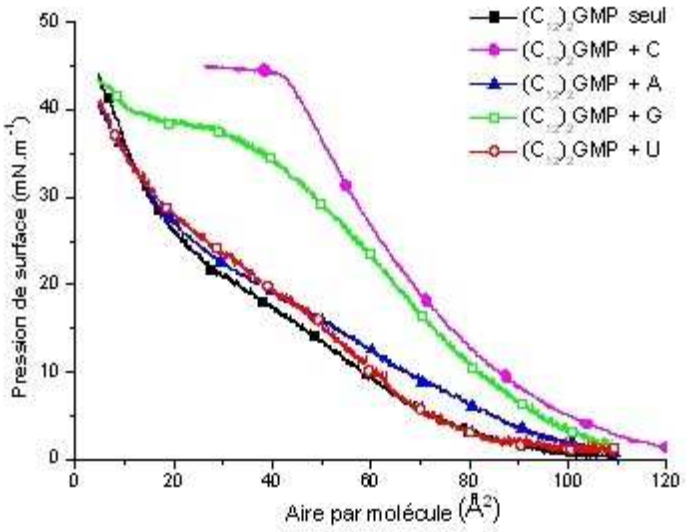


Figure V-26: Isothermes de Langmuir de $(C_{12})_2GMP$ selon la sous-phase utilisée : (■) eau pure, (●) solution de cytidine (2mM), (▲) solution d'adénosine (2mM), (□) solution de guanosine (2mM), (○) solution d'uridine (2mM).

telle interaction avec ce nucléoside. De plus, alors que l'adénosine avait jusqu'ici semblé interagir avec $(C_{12})_2GMP$, son effet n'est pas détecté ici avec une grande intensité. Seule l'influence de la cytidine sur la monocouche de $(C_{12})_2GMP$ est tout à fait sûre, d'une part parce-que ce nucléoside a déjà montré de fortes interactions avec $(C_{12})_2GMP$, d'autre part parce-que l'allure de l'isotherme de $(C_{12})_2GMP$ obtenu avec la cytidine est très semblable à celui réalisé avec $(C_{14})_2GMP$ seul (isotherme non représenté). Ce tensioactif plus long, moins soluble, permet de réaliser des isothermes de compression sans fuite des molécules tensioactives vers la sous-phase.

Pour finir, on notera que l'effet de la guanosine peut être dû à l'hydrophobie de ce nucléoside déjà évoquée plus haut, qui peut provoquer la migration de la guanosine à l'interface air-eau. Pour le savoir, l'effet des nucléosides dissous dans la sous-phase peut notamment être étudié sur des isothermes de tensioactifs cationiques $(C_n)_2^+$ dont le contre-ion n'est pas un

nucléotide, ni un anion pouvant établir une interaction de type liaison hydrogène ou empilement (« stacking »). En effet, il est possible que les nucléosides établissent des interactions avec la tête polaire cationique de ces tensioactifs qu'il serait maladroit d'attribuer à une reconnaissance moléculaire entre bases nucléiques. Les tensioactifs $(C_n)_2C1$ peuvent être de bons candidats pour servir de test, car les propriétés de leurs contre-ions ne les poussent pas à un confinement important sur la monocouche à l'interface air-eau et qu'ils sont solubles dans le chloroforme. Ceci devrait assurer aux nucléosides une meilleure accessibilité aux têtes polaires par rapport à des contre-ions bromures notamment, et leur permettre ainsi d'établir une interaction avec le tensioactif s'il y a lieu.

2.5 Micellisation de $(C_{12})_2$GMP et influence des nucléosides

La micellisation de $(C_{12})_2$GMP a été étudiée par conductimétrie et par colorimétrie, avec l'orange de méthyle concentré à 25µM comme sonde de la micropolarité micellaire (voir le paragraphe 3.1 du Chapitre III). L'effet des nucléosides sur la micellisation a été examiné de la même manière que nous l'avions fait pour les gemini nucléotides, en utilisant des solutions de nucléosides concentrées à 1 mM à la place de l'eau pure pour déterminer la CMC de $(C_{12})_2$GMP.

- **Conductimétrie**

Les résultats obtenus par les deux techniques sont présentés à la Figure V-27. Les cinq courbes qui représentent la conductivité en fonction de la concentration (A) ne montrent pas de

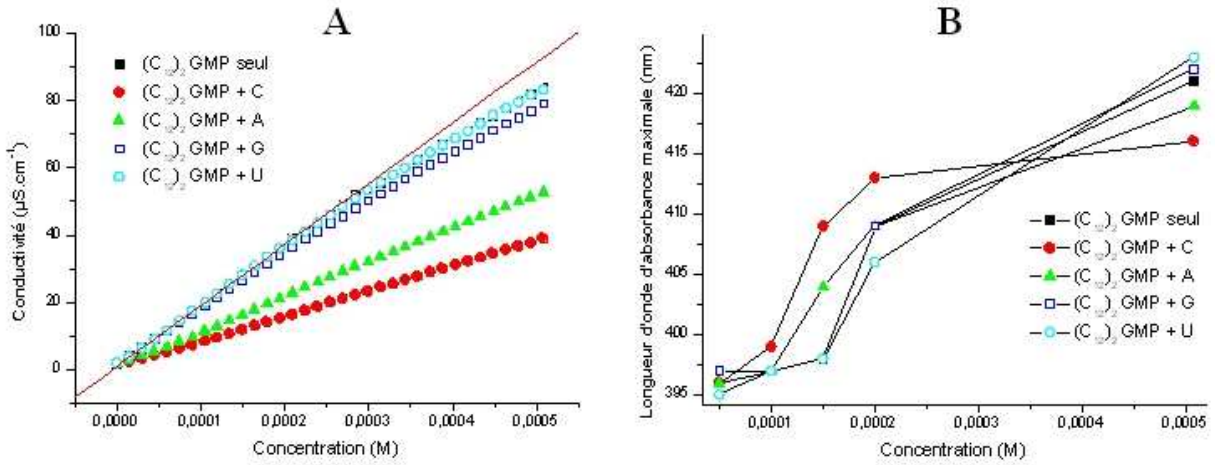


Figure V-27: Effet de la concentration de $(C_{12})_2$GMP sur A) la conductivité de la solution, et B) sur la longueur d'onde d'absorbance maximale de l'orange de méthyle (25µM), dans l'eau et dans les solutions de nucléosides (1mM) à température ambiante.

rupture brutale caractéristique de la micellisation. La CMC de $(C_{12})_2GMP$ seul en solution aqueuse est située autour de 0,3 mM si l'on se fie à la concentration pour laquelle la courbe expérimentale s'écarte de la linéarité (la droite représentée sur la Figure V-27 (A) est une régression linéaire menée sur les dix premiers points). Cet aspect particulier de la courbe de conducticité en fonction de la concentration du tensioactif $(C_{12})_2GMP$ n'est pas sans rappeler celui des tensioactifs $(C_{12})_2^+$ à différents contre-ions étudiés par Brady et al. dans les années 80[6]. Les auteurs ont noté l'absence de rupture discernable caractéristique d'un comportement de micellisation pour plusieurs de ces tensioactifs, avec toutefois une large influence de la nature du contre-ion sur la valeur absolue de la conductivité, pour la même concentration. Dans le cas qui nous intéresse, le tensioactif et le contre-ion sont toujours les mêmes, c'est la nature du nucléoside qui est changée, et qui influence la conductivité totale de la solution.

Sur la Figure V-27 A, on observe tout d'abord que les courbes de $(C_{12})_2GMP$ seul et avec de l'uridine sont quasiment parfaitement superposables : ce nucléoside n'interagit pas du tout avec $(C_{12})_2GMP$. Les observations faites dans les paragraphes précédents se confirment donc ici pour l'uridine qui semble être un nucléoside indifférent. La guanosine conduit à une légère réduction de la conductivité totale de la solution de tensioactif, tandis que l'adénosine, et surtout la cytidine, ont un impact beaucoup plus important (la présence de cytidine diminue la conductivité totale de moitié). Cette série d'expériences confirme la reconnaissance moléculaire préférentiellement mise en place entre $(C_{12})_2GMP$ et la cytidine, ainsi qu'une interaction avec l'adénosine.

- **Colorimétrie**

Les résultats obtenus par la méthode colorimétrique (Figure V-27, B) ont permis de déterminer que la micellisation se produit effectivement dans la gamme de concentrations comprises entre 0,15 et 0,30 mM pour $(C_{12})_2GMP$, quel que soit le nucléoside. En effet, la longueur d'onde d'absorbance maximale passe de 397 nm environ à plus de 415 nm dans tous les cas, cette dernière valeur indiquant la présence de micelles. On observe cependant de larges différences selon le nucléoside présent en solution. La longueur d'onde d'absorbance maximale λ_{max} en présence de cytidine décolle à une concentration plus faible qu'en présence des autres nucléosides, et atteint un plateau dès 0,2 mM : **la cytidine favorise la micellisation de $(C_{12})_2GMP$ qui se produit plus tôt. L'adénosine conduit aussi à une apparition de micelles plus précoce, mais la transition vers l'état micellaire est moins brutale,** puisque la longueur d'onde d'absorbance maximale continue d'augmenter dans ce cas après 0,2 mM. **Les deux autres nucléosides ne semblent pas modifier de façon notable la longueur d'onde d'absorbance maximale de l'orange**

de méthyle en présence du tensioactif $(C_{12})_2$GMP avant sa micellisation. On observe cependant qu'en présence d'uridine et de guanosine, les λ_{max} de l'orange de méthyle à 0,5 mM de $(C_{12})_2$GMP sont légèrement supérieures à celles relevées dans l'eau pure (respectivement 423 et 422 nm contre 421 nm pour $(C_{12})_2$GMP seul). **La cytidine et l'adénosine en revanche réduisent la longueur d'onde d'absorbance maximale de l'orange de méthyle pour 0,5 mM de $(C_{12})_2$GMP, à 416 et 419 nm respectivement.**

On a évoqué au Chapitre III la sensibilité du spectre d'absorbance de l'orange de méthyle à l'hydratation de la surface micellaire. La longueur d'onde d'absorbance maximale λ_{max} de cet anion est plus faible lorsqu'il se trouve lié à une micelle autour de laquelle les contre-ions sont davantage confinés. Au contraire, la présence de micelles très hydratées conduisent l'orange de méthyle à absorber la lumière à plus grande longueur d'onde. Nous avons attribué ces écarts de longueur d'onde à la différence d'hydratation de la surface micellaire dans laquelle se trouve l'orange de méthyle. Ainsi, les λ_{max} relevées ci-dessus pour $(C_{12})_2$GMP à 0,5 mM en présence de cytidine (216 nm) et d'adénosine (219 nm), plus faibles que celle de $(C_{12})_2$GMP seul (221 nm), semblent indiquer que les contre-ions GMP sont davantage confinés aux micelles lorsque ces deux nucléosides sont présents. L'effet observé avec la cytidine est encore une fois le plus important, avec un décalage vers le bleu de 5 nm, tandis que l'influence de l'adénosine est plus faible avec une diminution de 2 nm seulement. Les deux autres nucléosides, la guanosine (222 nm) et l'uridine

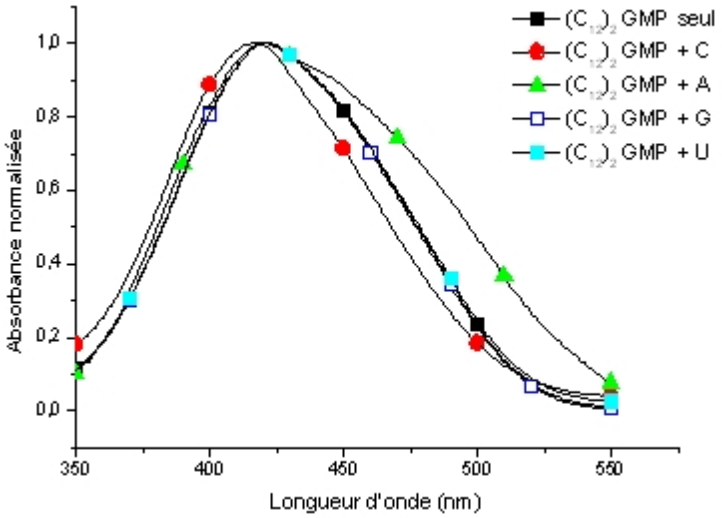


Figure V-28: Spectres d'absorbance normalisés de l'orange de méthyle 25µM dans des solutions de $(C_{12})_2$GMP à 0,5 mM seul ou en présence de nucléosides (1 mM).

(223 nm) semblent au contraire favoriser légèrement l'hydratation de la surface micellaire, car les λ_{max} relevées sont plus grandes.

La sensibilité du spectre d'absorbance de l'orange de méthyle ne ne manifeste pas seulement sur la longueur d'onde du pic des micelles, mais également par la présence ou non d'un épaulement au niveau de la longueur d'onde de l'orange de méthyle hydraté (autour de 460 nm). La Figure V-28 présente les spectres d'absorbances normalisés pour favoriser les comparaisons de l'orange de méthyle en présence des solutions de $(C_{12})_2$GMP à 0,5 mM. On remarque tout d'abord que trois courbes sont quasiment confondues sur l'ensemble du spectre, celles de $(C_{12})_2$GMP seul, avec la guanosine et avec l'uridine. Ainsi, à cette concentration juste supérieure à la CMC de ce tensioactif, ces deux nucléosides ne semblent pas modifier l'hydratation et l'environnement de l'interface micellaire de façon suffisante pour perturber l'absorbance de l'orange de méthyle.

La cytidine et l'adénosine en revanche conduisent à des spectres d'absorbance distincts des premiers et très différents l'un de l'autre. La cytidine tout d'abord décale l'ensemble du spectre vers le bleu, ce qui montre que l'environnement de MO est plus hydrophobe, avec un écart marqué notamment entre 430 et 500 nm. Le spectre semble être creusé autour de 460 nm, ce qui permet de penser qu'un moins grand nombre d'anions d'orange de méthyle sont sous leur forme hydratée en présence de cytidine qu'avec les autres nucléosides ou lorsque $(C_{12})_2$GMP est seul. La présence d'adénosine se traduit par un spectre totalement différent, très légèrement décalé vers le bleu pour les petites longueurs d'onde (<420 nm), il présente en revanche un épaulement très conséquent autour de 460 nm. La présence de cet épaulement indique que dans cet échantillon, un plus grand nombre d'anions MO sont sous leur forme hydratée. Ces deux observations sont assez paradoxales puisqu'elles suggèrent que l'orange de méthyle est dans un environnement plus apolaire (ce qui diminue λ_{max}), mais que sa forme hydratée est favorisée (ce qui augmente l'absorbance autour de 460 nm).

3 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Dans ce chapitre, nous avons pu voir que deux des systèmes de nucléolipides synthétisés ont la capacité de mettre en place une reconnaissance moléculaire spécifique avec les nucléosides cytidine et adénosine dont les mécanismes responsables restent encore mystérieux et demandent une étude plus approfondie. C'est sur la cinétique de gélification des solutions de nucléolipides que l'effet des nucléosides a été tout d'abord observé, que ce soit dans le cas des gemini n-2-n UMP ou de $(C_{12})_2$GMP. L'utilisation de la conductimétrie a permis de montrer que les interactions avec les nucléosides sont présentes à des concentrations très faibles en nucléolipide, autour de leur CMC. La colorimétrie avec l'Orange de méthyle utilisée pour l'étude de la micellisation de $(C_{12})_2$GMP a confirmé les observations faites par conductimétrie, et constitue un complément original de l'étude de l'hydratation des micelles en fonction du contre-ion présentée au Chapitre III. La RMN a permis de dégager quelques effets intéressants sur les protons des bases nucléiques impliquées dans les interactions de 20UMP avec la cytidine et l'adénosine, et cette étude mériterait d'être poursuivie par des analyses sur des phases gel avec la RMN du solide pour observer des effets plus importants.

L'utilisation de contre-ions tartrates chiraux comme contre-ions de gemini cationiques a permis de faire émerger une chiralité supramoléculaire[7][8] par la formation de torsades et d'hélices de taille nanométriques. Dans ce travail, nous avons montré que la guanosine monophosphate chirale complexée à un tensioactif monomérique permettait également d'obtenir des torsades et des hélices de taille micrométrique dont la formation est sensible à la nature des nucléosides présents en solution. La thèse de Carole Aimé[1] approfondit l'étude de ce système et présente des résultats relatifs à l'amphiphile $(C_{14})_2$AMP qui montre la même capacité à former des agrégats chiraux.

4 PARTIE EXPÉRIMENTALE

Pour la microscopie optique, la microscopie électronique et la cryofracture, les procédures et les matériels utilisés sont décrits dans la partie expérimentale du Chapitre IV.

Les mesures de température de Krafft ont été réalisées par conductimétrie sur des échantillons à 3mM soumis à une augmentation de température d'1°C toutes les dix minutes environ, selon la procédure décrite dans la partie expérimentale du Chapitre IV.

4.1 Synthèses

La méthode de synthèse des nucléolipides geminés n-2-n et monocationiques $(C_n)_2$ débute avec le tensioactif souhaité associé à un contre-ion acétate. C'est donc la méthode C qui est utilisée dans les deux cas, car le pKa des nucléotides inférieur à 1 assure la reprotonation de l'acétate. Les procédures utilisées pour les tensioactifs monocationiques $(C_n)_2$ sont rigoureusement identiques à celles décrites pour les gemini, seule la stoechiométrie est modifiée. La procédure pour l'obtention des gemini acétates décrite en détail au chapitre II a été utilisée avec les tensioactifs bromures de dialkyldiméthylammonium $(C_n)_2$BR commerciaux (Fluka, pas de purification supplémentaire) pour obtenir les tensioactifs $(C_n)_2$ acétates.

Quelques difficultés sont apparues dans la synthèse des gemini nucléotides par rapport aux procédures classiques. Tout d'abord, les nucléotides acides sont insolubles dans le méthanol, de même que les gemini nucléotides qui se forment. Pour favoriser l'échange des ions, le nucléotide (2 équivalents)) est préalablement dissous dans un minimum d'eau ultrapure (1 à 2 mL) avant d'être mélangé à 1 équivalent de gemini acétate dans 15 à 20 mL de méthanol (dans le cas de $(C_n)_2$ acétate, un équivalent de nucléotide est ajouté à un équivalent de $(C_n)_2$). L'échange d'ions provoque immédiatement la précipitation du système. Parfois, une sorte de gel peut se former au lieu du précipité. Dans tous les cas, l'ensemble est alors placé à l'évaporateur rotatif à 40°C pour retirer le méthanol, puis redissous dans 20 mL dl'eau et lyophilisé deux fois de suite. La RMN permet de s'assurer que les contre-ions acétates ont disparu et que les intégrations des pics des nucléotides correspondent à la stoechiométrie attendue.

L'échange des ions acétates par les nucléotides doit se faire dans un méthanol de grande pureté, tel que le méthanol Baker Analysed, J.T. Baker. En effet, les échanges d'ions réalisés pour 22UMP dans un méthanol de grade inférieur (Rectapur, VWR PROLABO) ont conduit à la

présence d'un produit impur, insoluble dans l'eau bouillante, qui opacifiait les gels de 22UMP. Après centrifugation dans l'eau à 50°C de ce produit, nous avons pu séparer l'impureté (dans le précipité) de 22UMP (micellisé à cette température). La RMN de cette impureté présente des pics caractéristiques des gemini et des pics très petits de nucléotides dont les intégrations sont trop petites pour correspondre à une stoechiométrie de deux nucléotides pour un gemini. Les gemini présents dans cette impureté sont donc complexés à des contre-ions invisibles à la RMN. L'analyse par spectrométrie de masse n'a pas permis de trouver une espèce prépondérante. Les problèmes rencontrés lors de la synthèse de 16-2-16 diphénate (paragraphe 4.2.4 du Chapitre II) semblent se reproduire dans ce cas, dans une moindre mesure cependant puisque seule une petite fraction des contre-ions acétates est remplacée par cette impureté.

4.2 RMN de 20UMP

Les spectres ont été réalisés avec un spectromètre Bruker Avance 400 MHz à 25°C, la température étant contrôlée avec une précision de 1°C. 500 mL de chaque solution ont été préparés dans un mélange H_2O/D_2O (8:2) et placés dans un tube d'analyse RMN. La même solution-mère de gemini 20UMP a été utilisée pour préparer tous les échantillons. Chaque spectre est issu de 64 acquisitions, avec présaturation de l'eau pour supprimer son signal.

Les protons de spectres des bases de 20UMP+A, UMP+A, 20UMP+U et UMP+U sont présentés à la Figure V-29, avec les attributions des pics des nucléosides.

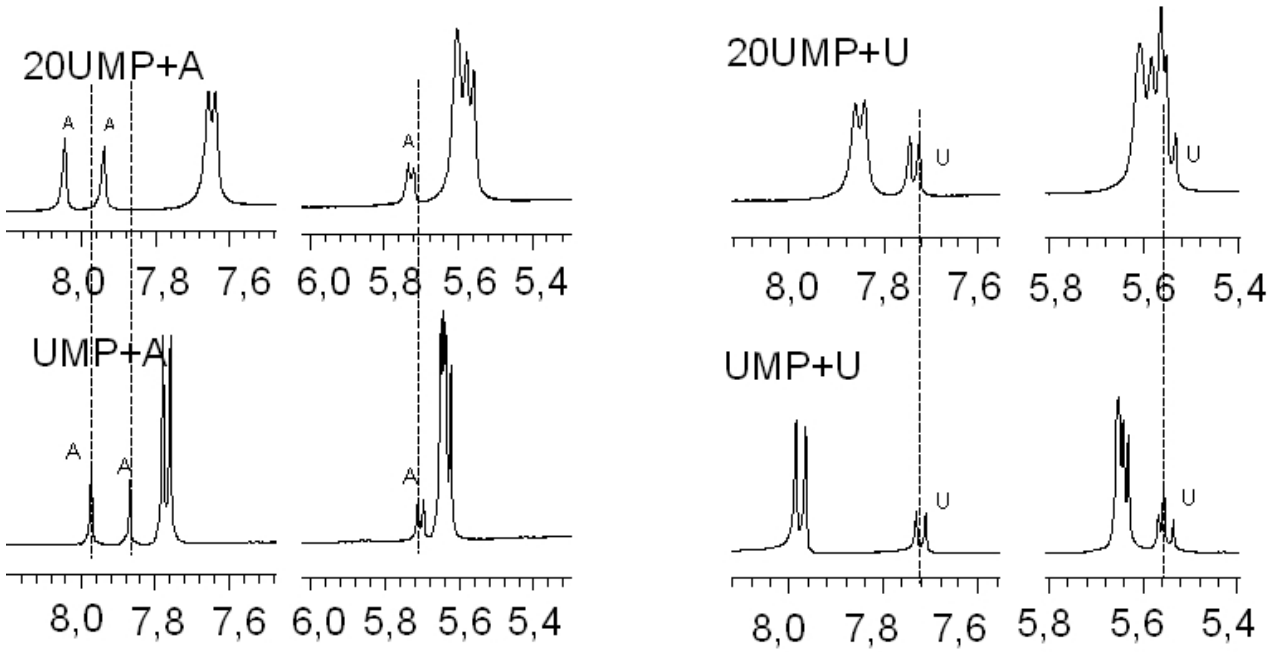


Figure V-29: Spectres de 20UMP+A, UMP+A, 20UMP+U et UMP+U entre 5,4 et 8 ppm. Les lignes pointillées guident le regard et permettent de visualiser les déplacements des pics des nucléosides.

4.3 Réalisation des isothermes de Langmuir

La verrerie utilisée et la cuve de Teflon sont soigneusement nettoyées au chloroforme et au méthanol avant toute utilisation. L'utilisation d'une cuve de Teflon d'une propreté excellente, ainsi que l'emploi d'eau extrêmement pure sont nécessaires si l'on veut pouvoir reproduire l'expérience. Les solutions de nucléosides (2mM) sont préparées dans des fioles de 500 mL avec de l'eau ultrapure (Purelab Prima Elga, 18.2 MΩ.cm^{-}1). Les fioles contenant l'eau ultrapure et les solutions de nucléosides sont conservées à la température de la pièce, fixée à 21°C.

Une solution à environ 0,5mM de $(C_{12})_2$GMP dans 10mL de chloroforme/méthanol (9/1) est préparée, puis soumise à des ultrasons afin d'obtenir un mélange parfaitement homogène. Un soin tout particulier doit être apporté lors de la pesée et de la préparation de cette solution dont la concentration doit être connue avec précision. Une fraction de cette solution (typiquement 15 à 25 µL) est déposée de manière homogène, à l'aide d'une microseringue Hamilton, sous forme de goutelettes à la surface de l'eau ultra-pure ou des solutions de nucléosides (2mM) contenues dans la cuve de Langmuir en Teflon (5x70=350 cm^2). On laisse le solvant s'évaporer cinq minutes avant de procéder à la compression du film.

La compression du film est contrôlée par ordinateur (Nima Technology, Coventry, UK) et le contrôle de la pression de surface est effectué par un tensiomètre de type Wilhelmy (papier de taille 10x23,5 mm). Ce tensiomètre est placé de manière à être toujours en contact avec le ménisque formé à la surface de l'eau. Le film est comprimé à la vitesse de 5cm^2/min, les pressions superficielles étant relevées tous les 0,05Å^2).

Chaque expérience est renouvelée trois fois, afin de s'assurer une bonne reproducibilité. Les isothermes obtenus ne sont validés que s'ils présentent des différences d'aires moléculaires caractéristiques inférieures à 5 Å^2 et des différences de pression de collapse inférieures à 5mN/m.

4.4 Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier

Les solutions (ou gels) de 22UMP (100mM) utilisées pour l'étude de la gélification ont été préparées dans D_2O et analysées à différents stades de vieillissement. Lors de l'analyse, une goutte d'échantillon est déposée à l'aide d'une pipette pasteur entre deux pastilles de séléniure de zinc (ZnSe) préalablement nettoyées à l'éthanol. Les spectres IR sont ensuite réalisés sur un spectromètre Brüker IFS55 dont l'interféromètre est commandé à l'aide d'un laser HeNe qui émet à 633 nm. L'acquisition (4000-1000 cm^{-1}) est réalisée sur 100 scans avec une résolution de 4 cm^{-1}.

Les spectres obtenus sont ensuite traités par soustraction du spectre de l'eau lourde (obtenu dans les mêmes conditions, 100 scans, 4 cm^{-1}). Le traitement des données est réalisé avec le logiciel OriginPro 7.5.

4.5 Conductimétrie

Les mesures de la conductivité des solutions de nucléosides en fonction de la concentration en nucléolipides ont été faites sur le conductimètre Consort NV C830 (Belgium), doté d'une électrode Platine SK10T (constante de cellule égale à 1.0 cm^{-1}).

Quatre solutions de nucléosides (1mM) sont préparées au préalable dans 50 mL d'eau ultra-pure. Pour chaque tensioactif étudié (14UMP, 14AMP, 14CMP et $(C_{12})_2$GMP, chaque manipulation est reproduite à l'identique cinq fois à la suite, à température ambiante (22°C), en essayant de conserver strictement les mêmes conditions, dans l'eau ultrapure et dans chaque solution de nucléosides. On veille notamment à utiliser la même solution-mère pour les cinq expériences, le même volume de solution initial et la même seringue. On vérifie que les conductivités des solutions initiales de nucléosides sont toutes inférieures à 3 $\mu S.cm^{-1}$, ce qui montre l'absence d'électrolyte. Les données ont été traitées à l'aide du logiciel OriginPro 7.5. Le reste de la procédure est en tout point identique à celle décrite dans la partie expérimentale, au paragraphe 5.1 du Chapitre III, pour la détermination de la CMC.

4.6 Colorimétrie avec l'orange de méthyle

Une solution-mère concentrée de $(C_{12})_2$ GMP est préparée (environ 5mM), ainsi que quatre solutions-mères de nucléosides A, C, G et U (10 mM). Une solution-mère d'orange de méthyle C_{MO} (2 à 3 mM) est également préparée. Un soin tout particulier doit être apporté lors de la pesée et de la préparation de ces solutions dont les concentrations doivent être connues avec précision. L'eau ultrapure utilisée provient d'une fontaine Purelab Prima Elga, 18.2 $M\Omega.cm^{-1}$. Les solutions de $(C_{12})_2$ GMP sont préparées, avec les concentrations suivantes : 5.10^{-5}, $1,0.10^{-4}$, $1,5.10^{4}$, $2,0.10^{-4}$ et $5,0.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$, dans l'eau ultra-pure et dans les quatre solutions de nucléosides (1mM), soit 25 solutions au total. Pour cela, un tableau de calcul (Microsoft Excel) a été utilisé pour déterminer les volumes de solution-mère de $(C_{12})_2$ GMP, de solution-mère de nucléosides et d'eau ultrapure à mélanger pour aboutir à des solutions contenant 1mM de nucléoside, et la concentration choisie de $(C_{12})_2$ GMP. Un volume de 2mL de chaque solution est placé dans une cuvette rectangulaire en quartz

introduite dans un spectrophotomètre UV-vis Varian Cary 300 , et le spectre réalisé constitue le « blanc ». On introduit ensuite le volume de solution-mère d'orange de méthyle qui permet d'obtenir une concentration de 25µM dans la cellule. Ce volume étant inférieur à 20 µL, l'effet de la dilution est négligé dans ce cas. Le spectre de chaque solution est enregistré entre 350 et 550 nm, avec une résolution de 1 nm et une vitesse de 600 $nm.min^{-1}$. Les données sont ensuite traitées avec le logiciel OriginPro 7.5.

Bibliographie

(1) Aimé Carole (**2007**) *Auto-Assemblages Chiraux d'Amphiphiles Cationiques: Etude de la spécificité du contre-anion à travers la formation d'hélices nano et micrométriques par confinement de tartrate et de nucléotides,* Bordeaux I.

(2) Baglioni P. & Berti D. (**2003**) *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, *8*, p. 55.

(3) Berti D., Baglioni P., Bonaccio S., Barsacchi-Bo G. & Luisi, P.L. (**1998**) *J. Phys. Chem. B*, *102*, p. 303.

(4) Berti D., Luisi P.L. & Baglioni, P. (**2006**) *Colloids and Surfaces A : PhysicoChem. Eng. Aspects*, *284-285*, p. 326.

(5) Bhattacharya, S. & De, S. (**1999**) *Langmuir*, *15*, p. 3400.

(6) Brady, J. E., Evans, D. F., Warr, G. G., Grieser, F. & Ninham, B.W. (**1986**) *J. Phys. Chem.*, *90*, p. 1853.

(7) Brizard A., Oda R. & Huc I. (**2005**) Chirality Effects in Self-assembled Fibrillar Networks in *Low Molecular Mass Gelator*, Springer Berlin / Heidelberg.

(8) Brizard Aurélie (**2005**) *Confinement de contre-ions tartrates et oligo-peptidiques sur des membranes cationiques,* Université Bordeaux I.

(9) Buchanan, M., Arrault, J. & Cates, M. (**1998**) *Langmuir*, *14*, p. 7371.

(10) Dave, H., Surve, M., Manohar, C. & Bellare, J. (**2003**) *Journal of Colloid and Interface Science*, *264*, p. 76.

(11) O'Leary, T. J. & Levin, I.W. (**1984**) *Biochim. Biophys. Acta*, *776*, p. 185.

(12) Onda M., Yoshihara K., Koyano H., Ariga K. & Kunitake T. (**1996**) *J. Am. Chem. Soc.*, *118*, p. 8524.

(13) Ryhanen, S., Alakoskela, J. & Kinnunen, P. (**2005**) *Langmuir*, *21*, p. 5707.

(14) Tanford C. (**1980**) *The Hydrophobic effect*, Wiley, New York.

(15) http://www.syrres.com/esc/est_kowdemo.htm.

(16) http://www.espci.fr/enseignement/download.php?e=ico&id=2.

ANNEXE I - FORCES ATTRACTIVES ET ELECTROSTATIQUES – EFFETS DE HOFMEISTER

INTRODUCTION

Un ion est un atome ou groupement d'atomes auquel un ou plusieurs électrons ont été arrachés ou ajoutés, modifiant ainsi la charge électrique de l'espèce. Cette propriété est responsable de la conductivité électrique des solutions ioniques, ce qui a conduit Faraday à nommer « ion » (du grec iôn , « qui va ») ces espèces qui se déplacent lorsqu'elles sont soumises à un champ électrique. Les ions jouent un rôle essentiel dans les processus biologiques qui déterminent le fonctionnement des organismes vivants. A l'échelle de la cellule, des dispositifs de transport des ions tels que les canaux ou les pompes ioniques sont présents dans la membrane cellulaire et permettent d'assurer l'homéostasie nécessaire au bon fonctionnement de l'organisme interagissant avec un milieu aux contraintes variables. L'étude des ions et de leur influence sur les molécules biologiques a commencé au XIXème siècle, notamment par les contributions de Lewith[22] et de Hofmeister[7] [25] à partir de 1888. Ils ont montré que la précipitation des protéines dans les solutions salines ne dépend pas uniquement de la concentration ionique, mais également de la nature des ions présents en solution. Depuis cette époque, cette caractéristique communément désignée sous le terme de « spécificité ionique » a été très largement explorée, et ses frontières ont dépassé le cadre des macromolécules peptidiques. En effet, le classement des ions en fonction de leur aptitude à précipiter les protéines, couramment nommé la « série de Hofmeister », est également observé dans un grand nombre de mécanismes physico-chimiques aussi divers que la rétention d'eau dans la laine[15] ou la croissance bactérienne[16]. La liste exhaustive des phénomènes pour lesquels on retrouve la même hiérarchie ionique est impossible à dresser ici tant elle serait longue, mais on peut citer, dans le désordre, la solubilité des sels, les microstructures des microémulsions, les transports d'ions à travers des membranes et la stabilité colloidale[26]. Cependant, en dépit du grand nombre d'études menées dans le but de comprendre ces effets, aucune théorie physico-chimique décisive n'a pu être dégagée à ce jour, et les raisons de cette spécificité ionique demeurent mystérieuses. Les effets de Hofmeister sont donc attribués à de «nouvelles forces» telles que les forces d'hydratation, la liaison ionique, la liaison hydrogène, la liaison hydrophobe... Néanmoins, elles ne sont que les expressions particulières des effets originaux observés par Hofmeister sur la précipitation des protéines du blanc d'oeuf de poule. La plupart des expérimentateurs ont renoncé à expliquer ces effets pour plus de commodité dans leur travail quotidien et s'inscrivent dans des modèles qui s'appliquent à leur discipline. Cependant, les théoriciens cherchent encore de nos jours leur Graal, la théorie unificatrice permettant de prédire la spécificité ionique. Récemment, il semble que quelques progrès aient été réalisés, et que les raisons

des échecs des théories existantes soient mieux comprises. De nouvelles pistes d'investigation ont été proposées qui pourront peut-être permettre d'établir cette théorie qui échappe aux chercheurs depuis près de 130 ans.

Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord les théories classiques relatives aux forces mises en place entre atomes et molécules en solution qui sont la base des développements ultérieurs. Nous verrons ensuite comment on peut passer de ces interactions fondamentales à celles mises en place entre des particules ou des surfaces de taille plus étendues, et les théories associées à ces objets, en s'appuyant sur l'ouvrage d'Israelachvili relatif aux interactions intermoléculaires et entre des surfaces[26]. Après une description des effets de Hofmeister, quelques exemples choisis de systèmes et de processus biologiques présentant ces effets seront exposés, illustrant les récentes évolutions théoriques.

1 INTÉRACTIONS ENTRE ATOMES ET MOLÉCULES EN SOLUTION

A l'échelle moléculaire, la force d'interaction entre particules est généralement notée **F**. Elle est directement reliée au potentiel d'interaction U via l'équation: $\vec{F} = -\vec{grad}\, U$. Les forces entre particules peuvent être attractives ou répulsives, et leurs potentiels d'interaction, ou énergies potentielles d'interaction, doivent être supérieures en valeur absolue à l'énergie d'agitation thermique K_BT pour être significatives (K_B est la constante de Boltzman et T la température). Le terme de **potentiel de paire** sera utilisé pour décrire l'**énergie potentielle d'interaction entre deux atomes ou molécules**. La valeur du potentiel d'interaction varie avec la distance entre les particules en interaction. On parlera de forces de courte ou de longue portée, selon que la décroissance du potentiel en fonction de la distance entre les particules en interaction sera rapide ou lente. Le terme de « courte portée » signifie proche du contact moléculaire (< 1nm) tandis que les forces de « longue portée » peuvent être sensibles jusqu'à quelques dizaines de nm. Les potentiels d'interaction seront exprimés en fonction de $1/r^n$, r étant la distance entre les particules. Ainsi, la valeur de n permet de caractériser la vitesse de décroissance du potentiel et donc la portée de la force d'interaction. Dans toute la suite, ces grandeurs seront considérées comme isotropes, c'est-à-dire uniquement fonction de la distance r entre deux particules.

1.1 Les forces de répulsion stérique

Quand deux particules se rapprochent, elles subissent une force de répulsion entre leurs nuages électroniques qui leur interdit de s'interpénétrer. Cette force est aussi appelée « force de volume exclu », et plusieurs modèles sont couramment utilisés pour la représenter. La forme la plus simple est le potentiel de sphère dure pour lequel les deux particules séparées par une distance r sont considérées comme sphériques. Ce potentiel s'exprime ainsi :

$$U(r) = +\infty \; pour \; r < \sigma$$
$$U(r) = 0 \; pour \; r > \sigma \qquad (1)$$

où σ est le diamètre de la particule considérée.

1.2 Forces coulombiennes et solvatation de sels

1.2.1 Forces coulombiennes

Le potentiel d'interaction **dans le vide** entre deux charges q_1 et q_2 distantes de r est donné par la **loi de Coulomb** :

$$U(r) = \frac{q_1 q_2}{4\pi \epsilon_0 r} \tag{2}$$

Cette interaction à longue portée est répulsive pour des particules de même charge et attractive pour des particules de charges opposées. La même forme d'interaction prévaut dans un milieu matériel quelconque, à l'exception du fait que la permittivité du vide ϵ_0 doit être remplacée par la permittivité du milieu ϵ.

On définit la permittivité relative ou **constante diélectrique** du milieu par :

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \tag{3}$$

La constante diélectrique est grande pour les milieux polaires tels que l'eau de sorte que les interactions s'y trouvent atténuées. Dans toute la suite, nous nous placerons dans un milieu quelconque, ainsi la loi de Coulomb devient :

$$U(r) = \frac{q_1 q_2}{4\pi \epsilon_r \epsilon_0 r} \tag{4}$$

Le potentiel d'interaction coulombienne varie en 1/r, c'est une interaction de longue portée.

1.2.2 Solvatation de sels

Un ion isolé dans un milieu quelconque possède une énergie libre électrostatique que l'on appelle **énergie de Born**. Cette quantité est importante car elle détermine entre autres la dissolution d'un ion dans un solvant et sa partition dans différents solvants. L'énergie de Born d'un ion est définie comme l'énergie nécessaire pour augmenter sa charge de 0 à sa charge finale q. Elle s'exprime ainsi :

$$w = \frac{q^2}{8\pi\ \epsilon_r \epsilon_0 a} \tag{5}$$

L'ion est ici considéré comme une sphère non polarisable de rayon a. L'énergie de Born est positive car elle correspond à l'énergie nécessaire pour maintenir une charge distribuée sur l'ensemble de la sphère contre sa propre répulsion électrostatique. La dissolution d'un sel dans un solvant se fait en **deux étapes** : la **dissociation de l'électrolyte en ions « gazeux » isolés**, puis le **passage de ces ions dans un milieu de constante diélectrique quelconque supérieure à 1** (voir le Schéma 1).

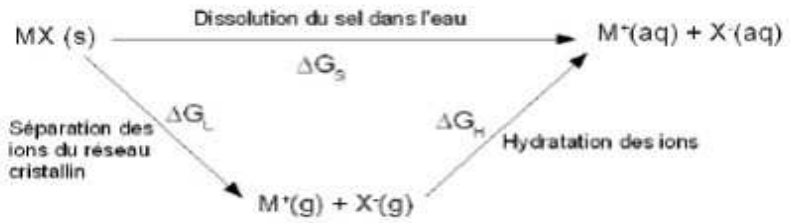


Schéma 1-Les deux étapes de la dissolution d'un sel dans l'eau.

L'**énergie libre de dissolution** ΔG_S est la somme des énergies libres associées à chaque étape : $\Delta G_S = \Delta G_L + \Delta G_H$. ΔG_L **est l'énergie libre réticulaire**, et elle est toujours grande et positive pour les sels. ΔG_H **est l'énergie libre d'hydratation**, qui doit nécessairement être grande et négative si le sel est soluble c'est-à-dire si $\Delta G_S<0$. ΔG_H est la somme pour chaque ion des différences d'énergie de Born (équation(5) d'une mole d'ion entre le solvant et le vide :

$$\Delta G_H(i) = \frac{N_A q^2}{8\pi\ a}\left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right) \tag{6}$$

où q est la charge de l'ion i considéré, et N_A est le nombre d'Avogadro.

Plus généralement, le passage d'un ion d'un milieu à faible constante diélectrique ϵ_{r1} à un milieu à constante diélectrique élevée ϵ_{r2} est favorable. En effet, si $\epsilon_{r1} < \epsilon_{r2}$ alors la grandeur $\frac{1}{\epsilon_{r2}} - \frac{1}{\epsilon_{r1}}$ est négative et la différence d'énergie libre entre les deux états sera également négative. Les ions sont donc généralement mieux solvatés dans les solvants polaires tels que l'eau, et cette caractéristique vient directement de la constante diélectrique.

Le rayon a utilisé dans les équations (5 et (6) est le rayon de la sphère occupée par l'ion. Ce n'est pas le rayon ionique dans le cristal mais plutôt le rayon formé par la cavité créée dans le milieu diélectrique. Dans l'eau, les tailles effectives des ions sont plus grandes en raison de leur

sphère d'hydratation. Ce point important sera discuté au paragraphe suivant. Considérons les solubilités des halogénures de sodium et d'argent (Tableau 1). On observe que la solubilité croît dans l'ordre F<Cl<Br<I pour les sels de sodium, mais que l'évolution est exactement inverse pour les sels d'argent.

Sel	*Phase solide*	*Solubilité dans l'eau à 25°C ($mol.kg^{-1}$)*
NaF	NaF	0,99
NaCL	NaCl	6,14
NaBr	$NaBr.2H_2O$	9,19
NaI	$NaI.2H_2O$	12,26
AgF	$AgF.4H_2O$	13,97
AgCl	AgCl	$1,346.10^{-5}$
AgBr	AgBr	$7,19.10^{-7}$
AgI	AgI	$1,11.10^{-8}$

Tableau 1: Solubilités dans l'eau des halogénures de sodium et d'argent.

Essayons de comprendre d'où provient cette différence de comportement. L'énergie libre associée à une transformation est définie comme la différence des contributions enthalpiques et entropiques : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Le Tableau 2 présente les contributions enthalpiques et entropiques associées aux deux étapes constituant la dissolution. **Reflétant la solubilité, l'énergie libre totale de dissolution ΔG_S évolue de façon inverse pour les halogénures de sodium et d'argent.** L'analyse des valeurs enthalpiques et entropiques montre que cette différence provient de la contribution enthalpique, qui évolue également de façon inverse. L'enthalpie de dissolution des sels d'argent est nettement défavorable pour le chlorure, le bromure et l'iodure, et cet effet s'accroît avec le rayon ionique. En outre, cette enthalpie positive n'est pas compensée par les contributions entropiques, trop faibles. Pour les sels de sodium en revanche, l'enthalpie de dissolution est plus faible pour les gros anions, et sa valeur absolue est nettement inférieure à celle de la contribution entropique qui dirige donc le processus.

Si l'on s'intéresse maintenant aux énergies associées à chaque étape, on constate que les contributions entropiques de chacune sont sensiblement identiques pour le même halogénure quel que soit le cation. Ceci est reflété par les contributions entropiques totales $T\Delta S_S$ qui varient peu d'un halogénure à l'autre. Les différences observées proviennent donc des enthalpies réticulaires des sels ΔH_L et d'hydratation des ions ΔH_H. Considérons tout d'abord les enthalpies d'hydratation des ions. Leur valeur augmente lorsqu'on va de F à I, et on observe que la différence

$\Delta H_H(AgX) - \Delta H_H(NaX)$ est constante. Sa valeur, -62 kJ.mol^{-1}, correspond à la différence d'enthalpie d'hydratation entre l'ion argent et l'ion sodium, ce dernier étant moins soluble. Ce n'est donc pas la contribution enthalpique liée à la dissolution des ions qui permet d'expliquer les différences de solubilité, mais les enthalpies réticulaires. Trois observations peuvent être faites par l'analyse des ΔH_L des sels :

- elles diminuent de F à I
- elles sont toujours supérieures pour les sels d'argent par rapport aux sels de sodium
- l'écart entre sels d'argent et de sodium s'accroît lorsqu'on passe de F à I.

Sel	ΔG_S	ΔH_S	$T\Delta S_S$	ΔH_L	$T\Delta S_L$	ΔH_H	$T\Delta S_H$
NaF	3	1	-2	930	72	-929	-74
NaCl	-9	4	13	788	68	-784	-55
NaBr	-19	-1	18	752	68	-753	-50
NaI	-32	-9	23	704	68	-713	-45
AgF	-15	-22	-7	969	68	-991	-73
AgCl	56	66	10	912	67	-846	-57
AgBr	70	85	15	900	67	-815	-52
AgI	91	111	20	886	66	-775	-46

Tableau 2: Termes contribuant à l'énergie libre de dissolution des halogénures.

C'est ce dernier point qui est finalement responsable de l'insolubilité croissante de F à I des halogénures d'argent : leur énergie réticulaire diminue beaucoup moins vite que leur enthalpie d'hydratation augmente. Contrairement aux sels de sodium, l'enthalpie d'hydratation favorable ne parvient pas à compenser l'enthalpie réticulaire. La nature de l'ion argent par rapport à l'ion sodium est à mettre en cause : l'ion argent étant beaucoup plus polarisable, la liaison ionique qu'il forme est plus « covalente », et plus l'anion associé est lui-même polarisable plus cet effet sera sensible par rapport à l'ion sodium.

A travers cet exemple, on voit que la solubilité des sels est le résultat d'une balance délicate entre la stabilité de l'état solide du sel et la solubilité intrinsèque des ions qui le constituent.

1.3 Interaction ion-dipôle

Beaucoup de molécules ne possèdent pas de charge, en revanche elles présentent un moment dipolaire lorsque des atomes électro-attracteurs sont combinés à des atomes qui le sont moins. L'exemple typique est celui de la molécule HCl dans laquelle le chlorure attire à lui les électrons. Le **moment dipolaire μ** d'une molécule polaire est défini comme:

$$\mu = ql \tag{7}$$

où l est la distance entre les deux charges partielles +q et -q de la molécule.

L'énergie potentielle d'interaction entre ce dipôle et un **ion de charge q'** situé à une distance r du centre du dipôle est donnée par la relation (8).

$$U(r) = -\frac{\mu q'}{4\pi \epsilon_r \epsilon_0 r^2} \cos\theta \tag{8}$$

où θ est l'angle formé entre le vecteur $\vec{l}$ définissant le moment dipolaire et le vecteur $\vec{r}$ ayant pour origine le centre du dipôle et pour direction l'ion considéré comme ponctuel. Ceci n'est valable que pour un dipôle ponctuel, c'est-à-dire pour lequel l << r. Ce potentiel décroît en $1/r^2$, l'interaction ion-dipôle est donc de portée plus courte que l'interaction coulombienne, mais dans le vide, elle est comparable ou supérieure à l'agitation thermique K_BT pour des distances intermoléculaires typiques (0,2 – 0,4 nm). Ainsi, des liaisons sont créées entre les ions et les molécules polaires voisines de l'ion, qui seront mutuellement alignées sous l'effet du champ électrique généré par l'ion. Cette interaction sera plus forte pour les ions multivalents que pour les ions monovalents car la charge q' est située au numérateur de l'équation (8). La taille de l'ion aura aussi une influence à travers la valeur de r placée au dénominateur qui sera plus petite dans le cas de petits ions. Ainsi, les petits ions donnent lieu, à charge égale, à une interaction plus forte que les gros ions.

L'interaction ion-dipôle décrite ci-dessus s'applique aux molécules d'eau voisines d'un **ion hydraté**. Dans l'eau, la forte constante diélectrique réduit beaucoup l'interaction qui n'excèdera l'agitation thermique que pour les petits ions divalents et pour les ions multivalents. Cependant, l'effet n'est pas complètement négligeable pour les ions monovalents. Ainsi, les ions en solution seront liés à N molécules d'eau orientées, **N étant appelé le nombre d'hydratation**. Le rayon effectif de l'ion, ou rayon **hydraté r_H**, est intimement lié au nombre d'hydratation et sera toujours plus grand que le rayon ionique dans le cristal. Les liaisons entre l'ion et l'eau sont faibles ; les molécules ne sont pas complètement immobilisées et continuent à s'échanger entre elles, mais plus

lentement. **N** doit être vu comme une indication qualitative du degré de liaison de l'ion avec l'eau plutôt que comme une valeur exacte. Les valeurs du rayon hydraté et du nombre d'hydratation reportées dans la littérature varient beaucoup, dépendant notamment de la méthode expérimentale utilisée pour leur détermination[1] aussi nous veillerons à utiliser ces valeurs avec prudence dans la suite de ce travail.

Ion	*Rayon ionique dans le cristal (nm)*	*Rayon ionique hydraté (nm)*	*Nombre d'hydratation (±1)*
H_3O^+		0,28	3
Li^+	0,068	0,38	5-6
Na^+	0,095	0,36	4-5
K^+	0,133	0,33	3-4
Cs^+	0,169	0,33	1-2
Be^{2+}	0,031	0,46	4-5
Mg^{2+}	0,065	0,43	6
Ca^{2+}	0,099	0,41	6
Al^{3+}	0,050	0,48	6
OH^-	0,176	0,30	3
F^-	0,136	0,35	2
Cl^-	0,181	0,33	1
Br^-	0,195	0,33	1
I^-	0,216	0,33	0
NO_3-	0,264	0,34	0
$N(CH_3)_4^+$	0,35	0,37	0

Tableau 3: Rayon ionique dans le cristal, rayon ionique hydraté et nombre d'hydratation de quelques ions. Ce tableau est tiré de l'ouvrage d'Israelachvili[12].

Le Tableau 3 permet de comparer les rayons ioniques et les nombres d'hydratation de quelques ions. On observe que les ions multivalents et les petits ions voient leur rayon augmenter de façon beaucoup plus sensible que les ions monovalents et les gros ions. Ainsi, le rayon de l'ion Al^{3+} est dix fois plus grand dans l'eau tandis que celui de l'ion Li^+ n'est que six fois plus grand. De même, les gros ions dans le vide comme Cs^+ ou I^- sont dans l'eau de même taille, voire plus petits que les autres.

1 *N et r_H peuvent être déduits de mesures de viscosité, de diffusion, de compressibilité, de conductivité ... de solutions électrolytiques, et les résultats obtenus s'accordent rarement.*

1.4 Interactions de Van der Waals

L'**énergie d'interaction entre deux dipôles**, l'un de grandeur $\mu_1=q_1l_1$ l'autre de grandeur $\mu_2=q_2l_2$ séparés l'un de l'autre par une distance r, et formant un angle q entre eux, est donnée par la **formule de Keesom** :

$$U(r)=-\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_r\epsilon_0)^2k_BTr^6} \tag{9}$$

Cette interaction est appelée **interaction d'orientation ou interaction de Keesom**. Il faut noter que l'expression ci-dessus tient compte de la rotation des dipôles l'un par rapport à l'autre. Ici, le potentiel décroît en $1/r_6$, c'est donc une interaction à portée plus courte que les précédentes, et elle est inférieure à l'agitation thermique K_BT. Ceci indique que contrairement à l'interaction ion-dipôle, celle-ci n'est pas suffisante pour induire une orientation des molécules polaires dans un milieu liquide.

Tout atome ou toute molécule est polarisable. Cela signifie que toute particule, en présence d'un champ électrique extérieur E créé par les charges ou les dipôles permanents environnants, possède un moment dipolaire induit μ_{ind} proportionnel à E, dû à la déformation de son nuage électronique:

$$\mu_{ind}=\alpha E \tag{10}$$

où α est la **polarisabilité** de l'atome ou de la molécule.

Plusieurs interactions mettant en jeu ces dipôles induits peuvent être distinguées. Le **potentiel d'interaction entre une charge q et un dipôle induit μ_{ind}** (de polarisabilité α) induit par le champ électrique créé par cette charge est

$$U(r)=\frac{q_2\alpha}{2(4\pi\epsilon_r\epsilon_0)^2r^4} \tag{11}$$

Le potentiel d'interaction entre un **dipôle permanent** de moment μ et une particule de polarisabilité α devenant un **dipôle induit** par le champ électrique créé par le dipôle permanent est exprimé ainsi :

$$U(r)=\frac{\mu\,2\alpha}{(4\pi\epsilon_r\epsilon_0)^2r^6} \tag{12}$$

Plus généralement, lorsque deux particules différentes possèdent un moment dipolaire permanent (notés μ_1 et μ_2) et une polarisabilité (α_1 et α_2), elles sont soumises à l'**interaction de Debye**, ou **interaction d'induction**, dont l'expression est la suivante :

$$U(r)=\frac{(\mu_1^2\alpha_1+\mu_2^2\alpha_2)}{(4\pi\epsilon_r\epsilon_0)^2 r^6} \tag{13}$$

Enfin, toute molécule même apolaire possède à tout instant un dipôle instantané créé par la répartition dissymétrique des charges due à la rotation électronique autour des noyaux. La moyenne du moment dipolaire est nulle, mais le moment dipolaire instantané ne l'est pas, et il crée lui-même un champ électrique qui induit des dipôles au sein des molécules voisines. Le potentiel d'interaction résultant entre deux dipôles induits μ_{ind1} (de polarisabilité a_1) et μ_{ind2} (de polarisabilité α_2) prend pour deux atomes l'expression suivante:

$$U(r)=\frac{-3\alpha_1\alpha_2 I_1 I_2}{2(4\pi\epsilon_r\epsilon_0)^2 r^6(I_1+I_2)} \tag{14}$$

où I_1 et I_2 sont les énergies d'ionisation des atomes. Cette interaction est appelée couramment **interaction de dispersion** ou de **London**. Les interactions d'orientation (dipôle-dipôle), d'induction (dipôle-dipôle induit) et de dispersion (dipôle induit–dipôle induit) constituent les **forces de Van der Waals**. Leurs potentiels décroissent tous en $1/r^6$, ce sont dont des forces de portée courte, et on les rassemble généralement ainsi :

$$U_{VdW}=\frac{C_{orient}+C_{ind}+C_{disp}}{r^6} \tag{15}$$

Les expressions de C_{orient}, C_{ind} et C_{disp} sont issues des développements présentés plus haut. Malgré leur faible portée si on les compare aux interactions coulombiennes par exemple, les forces de Van der Waals sont toujours présentes et ne sauraient être négligées. Les forces attractives de Van der Waals sont combinées à une forme très populaire de force de répulsion stérique en $1/r^{12}$ (indiquant une force à très courte portée), utilisée notamment dans l'expression du célèbre **potentiel de Lennard-Jones** :

$$U(r)=\frac{C_{12}}{r^{12}}-\frac{C_6}{r^6} \tag{16}$$

Les paramètres C_{12} et C_6 sont empiriques et sont connus pour un grand nombre de substances.

2 INTERACTIONS ENTRE DES SURFACES

2.1 Forces de Van der Waals entre des surfaces

L'équation (15) et celles qui la précèdent sont valables pour des atomes ou pour des molécules, mais dans le cas de macromolécules ou d'assemblages supramoléculaires, les forces décrites plus haut se manifestent de façon différente et donnent lieu à des comportements nouveaux. On a vu que dans le cas d'atomes ou de molécules en solution, la majorité des interactions sont à courte portée et que seule l'interaction coulombienne peut être considérée comme une interaction à longue portée. Les propriétés des solides et des liquides non ioniques, composés d'atomes ou de molécules, dépendent donc essentiellement des interactions à courte portée.

La situation est très différente lorsqu'on considère les **interactions entre objets de grande taille tels que les colloïdes**[2]. Si l'on dérive les énergies d'interaction de Van der Walls dans le vide pour deux objets de différentes géométries, toutes les énergies d'interaction de paires entre les molécules de chaque objet doivent être considérées. Deux hypothèses préalables sont posées. Tout d'abord, l'interaction est considérée comme non-retardée[3]. Ensuite, l'**hypothèse d'additivité** précise que l'énergie d'interaction entre deux objets est la somme de tous les potentiels de paires d'atomes ou de molécules contenues dans chacun d'eux. On peut montrer alors que l'énergie d'interaction nette est proportionnelle à la taille des objets, ce qui implique qu'elle peut être beaucoup plus grande que K_BT à des distances de séparation de 100 nm ou plus. Les énergies d'interaction de Van der Waals trouvées dans ces conditions pour des objets séparés par une distance D subissent une décroissance beaucoup plus lente que dans le cas d'atomes ou de molécules.

La Figure 1 présente les expressions des énergies d'interaction de Van der Waals mises en place entre quelques paires d'objets. On voit que **dans le cas de corps de grande taille**, si l'on exprime le potentiel d'interaction en fonction de $1/D^n$ par analogie avec le cas des molécules, la valeur de n varie entre 1 et 2 seulement, preuve que **les forces de Van der Waals sont alors de**

2 *Le terme de « colloïde » s'applique principalement aux systèmes composés d'au moins deux composants, l'un dispersé dans l'autre, et dans lesquels le composant dispersé peut être constitué de grandes molécules ou de petites particules (la limite maximale de taille étant de l'ordre du micromètre)[4].*

3 *L'énergie de dispersion décroît en réalité de façon accélérée, passant d'une variation en $1/r^6$ à $1/r^7$ lorsque deux molécules sont séparées par une longue distance. Ceci provient du temps mis par le champ électrique créé par une molécule pour atteindre l'autre. Cet effet « retard » n'affecte que l'énergie de dispersion et ne devient sensible à courte distance (< 5 nm) que pour les particules de grande taille.*

portée beaucoup plus longue. Une autre conséquence importante est la multiplication des comportements possibles en fonction de la forme spécifique du profil d'interaction à longue distance mis en place dans de tels systèmes. De ce fait, certaines barrières énergétiques élevées peuvent se créer donnant lieu à l'établissement d'états cinétiques **ou métastables** desquels le système ne peut pas sortir dans un délai de temps raisonnable. La forme des particules macroscopiques joue un rôle essentiel, et les potentiels d'interaction seront différents selon le type d'objets ou de surfaces en présence. Les interactions atome-surface, surface-sphère ou sphère-sphère par exemple pourront être attractives ou répulsives à la même distance entre les deux objets.

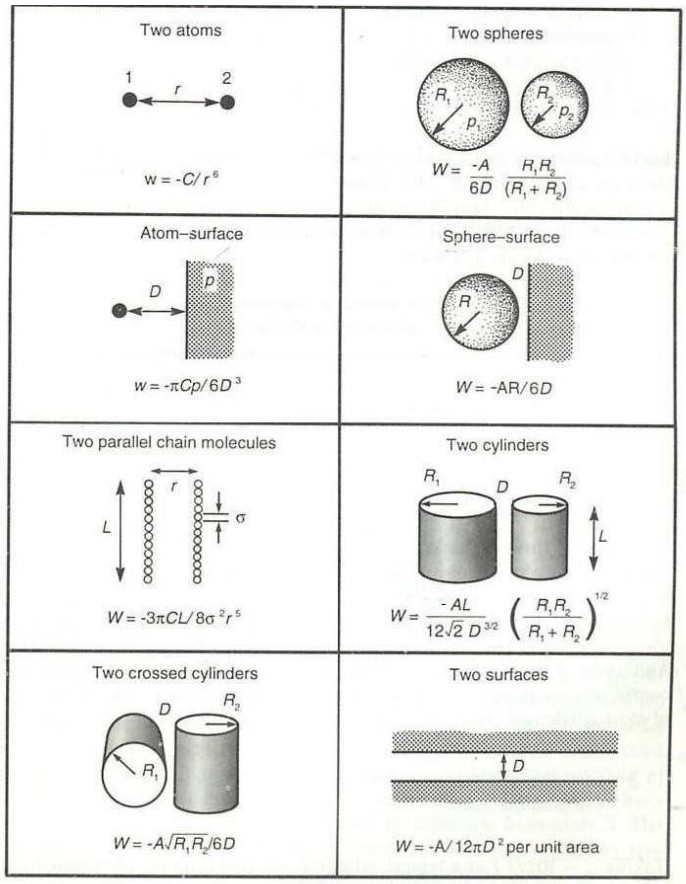


Figure 1: Energies libres d'interaction non retardées de Van der Waals entre des corps de différentes géométries sur la base de l'additivité des paires. Illustration tirée de l'ouvrage d'Israelachvili[12].

Le terme A qui apparaît dans les expressions des potentiels d'interaction est la **constante de Hamaker** définie comme $A=\pi^2 C \rho_1 \rho_2$ où ρ_1 et ρ_2 sont le nombre d'atomes par unité de volume des deux corps et C est le coefficient du potentiel de paire atome-atome[4]. Le signe de la constante déterminera l'attractivité (A négatif) ou la répulsivité (A positif) de l'interaction. Cette

4 *Voir l'équation (15) : C est le numérateur de l'expression de l'énergie de Van der Waals. Voir aussi la Figure 1 en haut à gauche.*

définition est basée sur l'**hypothèse de l'additivité** des potentiels des paires d'atomes de chaque objet en interaction par laquelle l'influence des atomes voisins est négligée. Or, on a vu que la polarisabilité d'un atome, d'une part, et l'énergie d'interaction de dispersion entre deux atomes d'autre part sont influencées par la proximité d'autres atomes eux-mêmes polarisables.

La **théorie de Lifshitz** contourne complètement le problème de l'additivité en ignorant la structure atomique **des objets de grande taille qui sont considérés comme des milieux continus**. Des propriétés de milieux continus leur sont alors attribuées, telles que leur constante diélectrique et leur indice de réfraction. Néanmoins, les expressions des énergies d'interaction de Van der Waals rapportées à la Figure 1 sont toujours valides dans le cadre de la théorie de Lifshitz. C'est **la définition de la constante de Hamaker qui est modifiée**, devenant fonction de la constante diélectrique et de l'indice de réfraction des deux objets et du solvant considéré. Plusieurs expressions de la constante de Hamaker ont été formulées de façon plus ou moins complexe, mais toutes indiquent des comportements identiques qu'il est intéressant de noter:

- **Les forces de Van der Waals entre deux corps condensés dans un milieu gazeux sont toujours attractives**.

- **Les forces de Van der Waals entre deux corps de géométrie identique dans un milieu quelconque sont toujours attractives**, alors qu'entre deux corps de géométrie différente elles peuvent être attractives ou répulsives.

- **Les forces de Van der Waals entre deux milieux identiques interagissant dans un troisième sont toujours attractives** : ceci explique qu'un film liquide dans l'air aura toujours tendance à s'affiner sous l'effet des forces attractives entre les deux surfaces.

2.2 *Forces électrostatiques entre des surfaces en solution*

Les systèmes pour lesquels seules les forces de Van der Waals sont impliquées sont rares et dans cette étude nous devons considérer aussi les forces électrostatiques. Nous avons vu ci-dessus que dans le cas où les forces de Van der Waals seules sont mises en jeu, deux corps de même géométrie placés dans un milieu s'attirent toujours. Ceci devrait entraîner la coagulation de toutes les particules dissoutes, et leur précipitation, dans des systèmes tels que nos organismes vivants!

Heureusement, les forces électrostatiques répulsives présentes sur la plupart des particules empêchent la réalisation de ce scénario catastrophe. **Une surface en solution peut être**

chargée par deux mécanismes dont le premier est l'**ionisation** ou la dissociation de groupes situés en surface, tels que des acides carboxyliques par exemple. Le second est l'**adsorption** d'ions sur une surface préalablement neutre, par exemple de Ca^{2+} sur une bicouche lipidique. L'adsorption ionique peut aussi bien sûr se produire sur une surface de charge opposée. Quel que soit le mécanisme initial, la charge finale de la surface sera contrebalancée par la présence d'une région de contre-ions de charge totale identique. Une partie de ces contre-ions est liée de façon transitoire à la surface dans ce qu'on appelle la **couche de Stern** ou de **Helmholtz**, tandis que les autres forment une atmosphère ionique diffuse proche de la surface, appelée **double couche électrique**.

2.2.1 Surfaces chargées dans l'eau sans électrolyte ajouté

Nous allons aborder pour commencer quelques notions essentielles à la compréhension des lois de l'électrostatique. La loi de Coulomb appliquée à une charge ponctuelle q dans un milieu quelconque permet d'obtenir l'expression du potentiel électrique ou électrostatique Ψ créé par cette charge en un point distant de r:

$$\Psi = \frac{q}{4\pi\,\epsilon_0 \epsilon_r r} \tag{17}$$

Le champ électrique ou électrostatique $\vec{E}$ associé à ce potentiel est tel que

$$\vec{E} = -\,\vec{grad}\,\Psi \tag{18}$$

Lorsqu'une charge q' est soumise à un tel champ électrique, elle subit la force électrostatique $\vec{F}$:

$$\vec{F} = q'\,\vec{E} \tag{19}$$

et l'énergie électrostatique U[5] est telle que

$$U = q'\,\Psi \tag{20}$$

Considérons deux surfaces chargées séparées par un espace occupé uniquement de molécules d'eau et de contre-ions, sans sels supplémentaires (voir la Figure 2). Un tel système est typiquement mis en place dans les micelles ou les bicouches d'amphiphiles ioniques qui nous intéressent en premier lieu. Dans ce cas, les grandeurs évoquées ci-dessus seront invariantes selon y et z pour ce système, aussi chacune sera exprimée selon x uniquement. Chaque point est soumis à un potentiel électrostatique Ψ créé par les charges des surfaces et des contre-ions de la solution. La distribution des contre-ions est soumise à deux interactions, d'une part l'énergie thermique $E_{th}=K_BT$, et d'autre part l'énergie électrostatique $E_M = ze\Psi$ qui concentre les contre-ions près de la paroi. La compétition entre ces deux contributions concurrentes suit une **loi de distribution**

5 *On peut remarquer que les équations (2) et (20) sont identiques.*

statistique de Boltzmann, et la **densité volumique de charge** ρ dans la solution peut être écrite comme :

$$\rho = \rho_0 e^{\frac{-ze\Psi}{k_B T}} = n_0 e z e^{\frac{-ze\Psi}{k_B T}} \tag{21}$$

où z est la valence des contre-ions et n_0 leur concentration infiniment loin de la surface.

Indépendamment des modèles de répartition des ions, une deuxième relation relie la densité de charge au potentiel électrostatique, par l'**équation de Poisson** :

$$\Delta \Psi = -\frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon_r} \tag{22}$$

L'**équation de Poisson-Boltzmann** combine les équations (21) et (22). Dans le cas présenté à la Figure 2, cette équation prend l'expression suivante:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \frac{-\rho_x}{\epsilon_0 \epsilon_r} = \frac{-\rho_0 e^{\frac{-ze\Psi_x}{k_B T}}}{\epsilon_0 \epsilon_r} \tag{23}$$

Dans l'expression ci-dessus, on pose Ψ_0=0 à x=0 entre les deux surfaces, ainsi que ρ=ρ_0 et $\left(\frac{d\Psi}{dx}\right)_0 = 0$.

Les deux surfaces chargées négativement sont représentées séparées par une distance D dans la partie supérieure, et la densité de contre-ion ρ_x et le potentiel électrostatique Ψ_x dans la partie inférieure. La densité de charge de surface σ (en C.m^{-2}) est reliée au champ électrique de surface E_S par la relation suivante, issue de la condition d'électroneutralité :

$$E_S = \frac{\sigma}{\epsilon_r \epsilon_0} \tag{24}$$

L'indice s est attribué aux valeurs au contact de la surface (c'est-à-dire pour x= ± D/2). Les équations (23) et (24) sont le point de départ des traitements théoriques des distributions ioniques au voisinage de surfaces chargées.

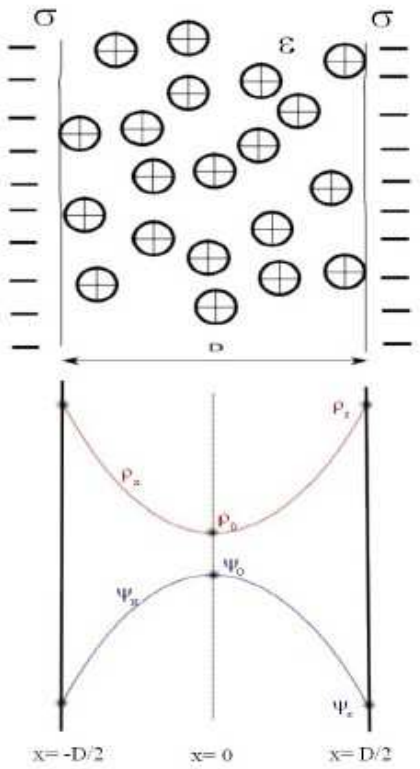


Figure 2: Deux surfaces chargées négativement, de densité de charge σ, séparées par une distance D. Les cations sont les contre-ions dissociés des surfaces. Illustration inspirée de l'ouvrage d'Israelachvili[12].

2.2.2 Surfaces chargées dans des solutions électrolytiques

Dans la nature il est fréquent de rencontrer des surfaces ou des particules chargées

interagissant dans des milieux qui contiennent déjà des électrolytes. C'est notamment le cas dans les organismes vivants ou encore dans les océans. La présence d'ions a un effet important, non seulement sur le potentiel électrostatique mais également sur la force entre surfaces chargées. Considérons une unique surface chargée négativement (ou deux surfaces infiniment éloignées l'une de l'autre) en présence d'un électrolyte. Les cations issus de l'ionisation de la surface et de la dissociation de l'électrolyte sont appelés dans ce cas « contre-ions » tandis que les anions provenant de l'électrolyte sont baptisés « co-ions ». La résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann dans ce cas (avec x=0 à la surface chargée, et l'indice 0 attribué à toutes les grandeurs à la surface), pour tout ion i placé à une distance x de la surface conduit à un profil décroissant avec x pour la concentration en contre-ions, et croissant avec x pour la concentration en co-ions (voir la Figure 3).

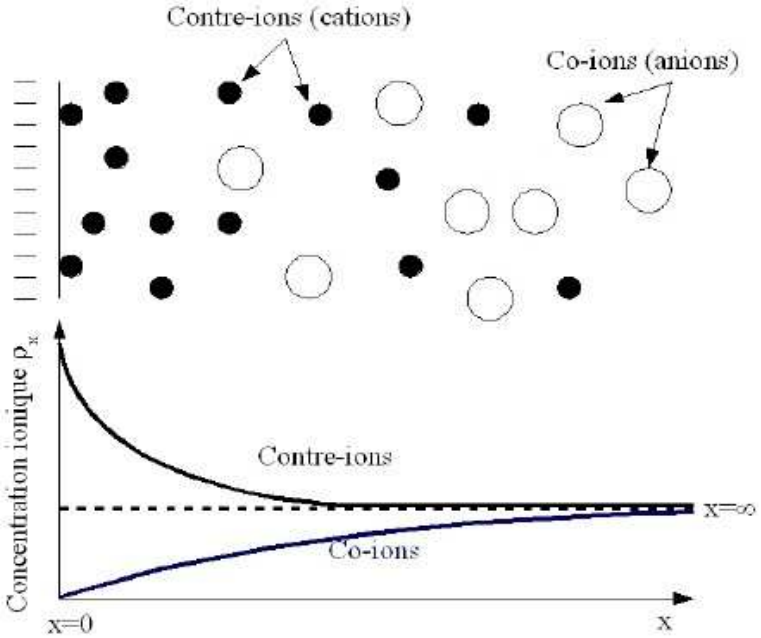


Figure 3: Accumulation des contre-ions et éloignement des co-ions près d'une surface chargée, représentés schématiquement pour un electrolyte 1:1 où ρ_∞ est la concentration ionique dans le milieu à $x=\infty$. Illustration inspirée de l'ouvrage d'Israelachvili[12].

Il est également possible de trouver la concentration ionique pour chaque ion à la surface en fonction de la densité de charge σ, par le biais de l'**équation de Grahame** dont l'expression complexe ne sera pas rappelée ici. Cette équation fait intervenir notamment les concentrations ioniques dans le milieu, la constante diélectrique, la densité de charge et le potentiel électrostatique de surface Ψ_0 . Les implications de l'équation de Grahame sont intéressantes. Considérons par exemple la réaction de dissociation représentée par l'équation d'action de masse suivante:

$$S^- + H^+ \Leftrightarrow SH \tag{25}$$

Si l'on note $[H^+]_0$ la concentration des protons à la surface, $[S^-]_0$ la concentration ou la densité de surface de sites dissociés (négatifs) et $[SH]_0$ la densité de sites non-dissociés (neutres), on peut définir la constante de dissociation K_D de la réaction comme suit:

$$K_D = \frac{[S^-]_0[H^+]_0}{[SH]_0} = \frac{\alpha}{(1-\alpha)}[H^+]_0 = \frac{\alpha}{(1-\alpha)}[H^+]_\infty e^{\frac{-e\Psi_0}{k_B T}} \quad (26)$$

α est la fraction de sites dissociés. En combinant l'équation (26) et l'équation de Grahame, on peut montrer que dans le cas d'un mélange de NaCl et de HCl, le passage d'un pH 7 à un pH 5 pour une concentration en NaCl de 0,1 M influence drastiquement la fraction α de sites dissociés d'une surface chargée négativement. Si la densité de charge de la surface est de -0,2 $C.m^{-2}$, la valeur de α passe alors de 91 à 36% : seul le tiers des sites est dissocié à pH 5 alors que la concentration en HCl est 10000 fois inférieure à celle en NaCl. L'effet du pH est donc beaucoup plus important que celui de NaCl dans ce cas. A travers l'exemple ci-dessus, on voit que l'interaction avec la surface n'est pas la même selon le contre-ion présent en solution. On distinguera trois types d'ions en fonction de la nature de leur interaction avec la surface[17] :

◆ Les **ions « déterminants »** sont mis en jeu lors de réactions d'association-dissociation avec les groupes chargés de la surface. Dans l'exemple ci-dessus, la surface peut être composée de groupes COO^- pour lesquels les protons H^+ sont des ions déterminants, car ils gouvernent le degré d'ionisation de la surface à travers l'acidité des groupes chargés ($COO^- + H^+ \Leftrightarrow COOH$). De la même manière, une surface cationique composée de groupes basiques sera neutralisée par association avec des ions OH^- qui seront alors qualifiés de déterminants. C'est donc la valeur de la constante de dissociation K_D entre les groupes chargés de la surface et un ion qui permet de savoir si cet ion est déterminant : si la constante est faible, l'ion considéré est déterminant car il s'associe avec les groupes chargés de la surface.

◆ Les **ions indifférents**, tels Na^+ dans l'exemple ci-dessus, s'accumulent autour des groupes chargés de la surface par un effet électrostatique, mais ont une constante de dissociation élevée avec les groupes chargés de la surface et ne tendent donc pas à s'associer avec eux. Le champ électrique autour d'un groupe chargé est alors réduit principalement par un écrantage électrostatique plutôt que par association. Cependant, pour de hautes concentrations d'un ion

indifférent, le degré d'ionisation de la surface peut être modifié, notamment par le fait que l'ion indifférent pourra alors se comporter comme un ion déterminant (l'association COO^- + Na^+ ⇔COONa dans l'exemple ci-dessus). L'influence de tels ions sur une surface chargée est donc déterminée principalement par la **force ionique**. La présence d'ions divalents a un effet spectaculaire sur le potentiel de surface et la répartition des contre-ions près d'une surface chargée. Les équations ci-dessus permettent de montrer que de petites quantités d'ions divalents écrantent le champ électrostatique de façon drastique par rapport à une augmentation de la concentration en ions monovalents. Concrètement, dès que la concentration en ions divalents excède de 3% la concentration en ions monovalents, le potentiel de surface dépend uniquement des ions divalents[12].

◆ Les **ions adsorbés**, qui présentent une affinité particulière pour la surface, autre que purement électrostatique.

Intéressons-nous maintenant à la variation du potentiel et de la concentration ionique à distance d'une surface chargée. Deux modèles sont couramment utilisés pour représenter la distribution des ions en présence d'un plan infini uniformément chargé : le **modèle de Gouy-Chapman,** issu de l'équation de Poisson-Boltzmann**,** et sa simplification pour les faibles potentiels, le **modèle de Debye-Hückel**. Ce dernier s'exprime ainsi :

$$\Psi_x = \Psi_0 e^{-\kappa x} \tag{27}$$

La décroissance du potentiel de surface en fonction de la distance selon le modèle de Gouy-Chapman est plus rapide à petite distance que celle prévue par le modèle de Debye-Hückel. L'accord entre les deux théories est d'autant meilleur que l'interaction est faible devant K_BT, de sorte que les deux modèles convergent pour $x \to \infty$. Pour les faibles potentiels (inférieurs à 25 mV) l'équation de Grahame prend une forme simplifiée :

$$\sigma = \epsilon_r \epsilon_0 \kappa \psi_0 \tag{28}$$

κ , ou plus exactement $1/\kappa$, est une grandeur fondamentale pour l'étude des surfaces chargées en solution. En effet, l**a surface chargée constitue, avec la couche diffuse des contre-ions, une double couche électrique** que l'on peut modéliser facilement : cette double couche est

analogue à un condensateur à plaques parallèles distantes de 1/κ, de densité de charge ±σ et de différence de potentiel Ψ_0 . L'épaisseur du condensateur, ou sa longueur caractéristique, est connue comme la **distance de Debye**, 1/κ (en m). Cette longueur indique la distance à laquelle le potentiel atteint la valeur caractéristique Ψ_0 e. Sa valeur est indépendante de la surface chargée et varie uniquement en fonction des **propriétés du milieu :**

$$1/\kappa = \left(\frac{\sum_i (z_i e)^2 \rho_{\infty i}}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}\right)^{-1/2} \tag{29}$$

On observe que la distance de Debye diminue asymptotiquement avec la concentration $\rho_{\infty i}$ en électrolyte de la solution. De plus, la diminution de 1/κ est d'autant plus rapide que la valence des ions de l'électrolyte A_XB_Y est élevée, comme le montrent les exemples numériques ci-dessous (à 25°C)[12].

$$1/\kappa = \begin{cases} 0{,}176\sqrt{[AB_2]}\,nm \\ 0{,}304\sqrt{[AB]}\,nm \\ 0{,}152\sqrt{[A_2B_2]}\,nm \end{cases} \tag{30}$$

Les équations (29) et (27) permettent de tirer plusieurs informations illustrées à laFigure 4. A potentiel de surface Ψ_0 constant, la décroissance de Ψ_x est plus rapide lorsque la concentration $\rho_{\infty i}$ en électrolyte est plus élevée. On peut aussi montrer que pour une densité de charge de surface

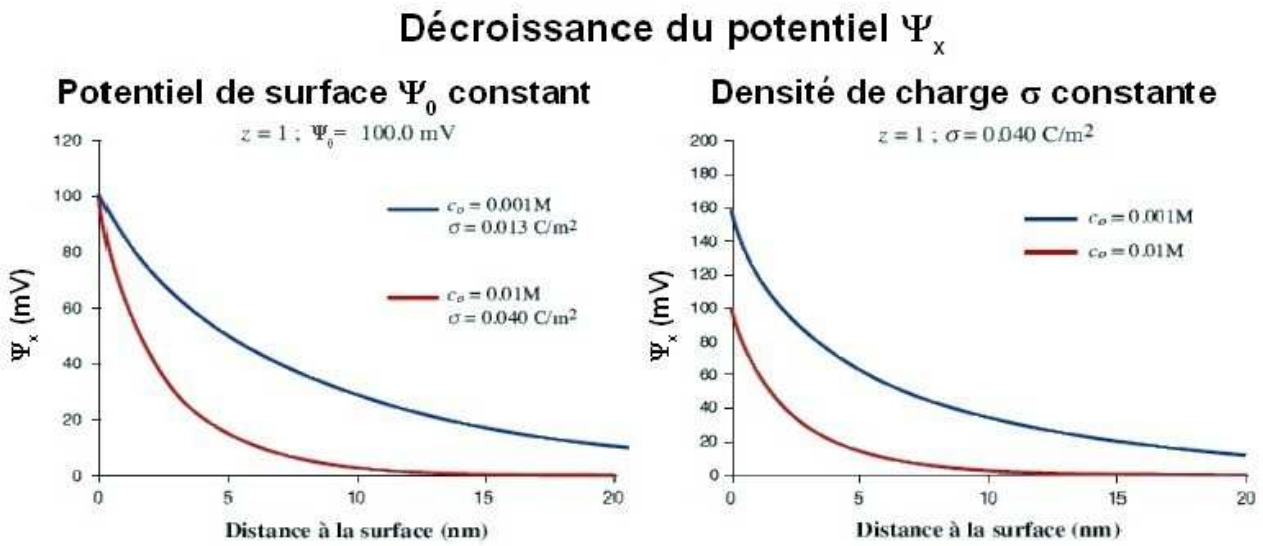


Figure 4: Décroissance du potentiel avec la distance à la surface à potentiel de surface constant, et à densité de charge constante selon la concentration c_0 de l'électrolyte ajouté. Figure tirée de la référence [31].

s constante, Ψ_x est plus faible lorsque $\rho_{\infty i}$ est plus élevée et décroît plus rapidement.

Les distributions des ions en solution peuvent être obtenues en introduisant Ψ_x dans l'équation de Boltzmann (voir la Figure 5). La concentration en électrolyte dans le milieu conduit à des distributions ioniques différentes aux abords de la surface chargée. Pour une concentration c_1 <

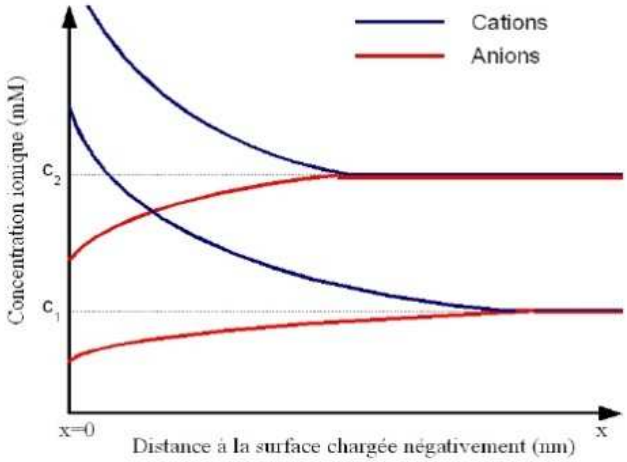


Figure 6: Représentation schématique de l'évolution de la concentration des ions à proximité d'une surface chargée négativement, à potentiel de surface Ψ_0 constant, en fonction de la concentration en électrolyte. Figure tirée de la référence [31].

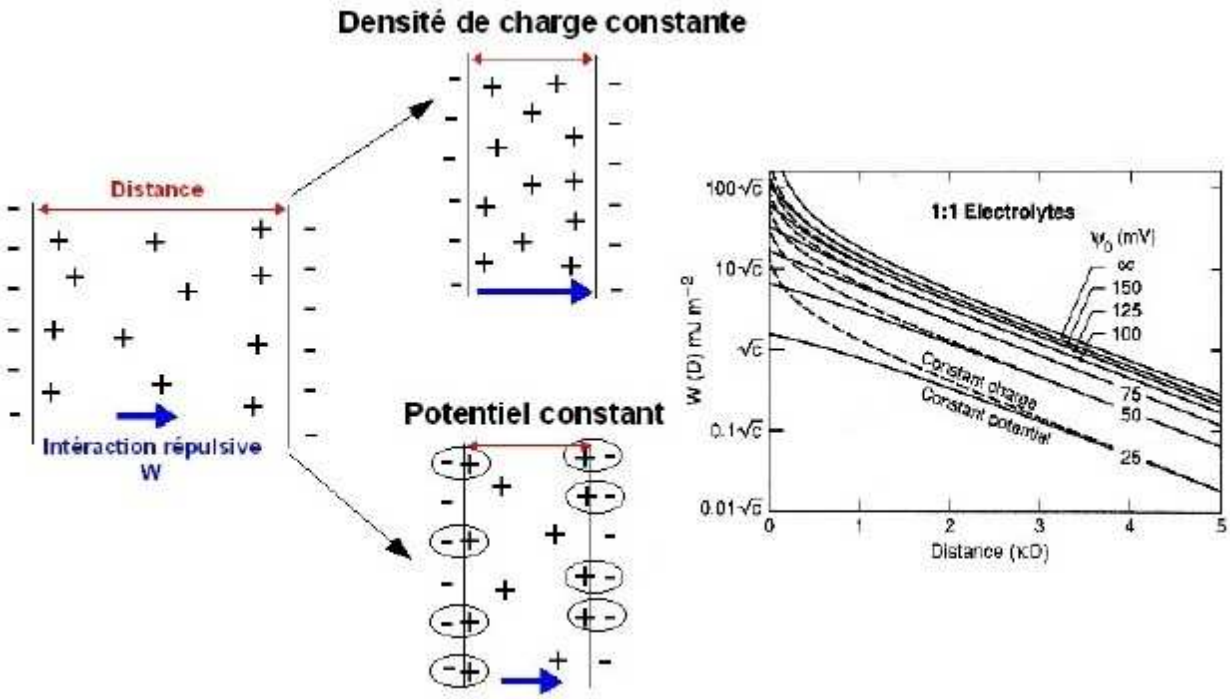


Figure 5: Energie d'interaction répulsive entre deux surfaces planes dans une solution électrolytique AB. Ψ_0 est le potentiel de chaque surface isolée, et C la concentration électrolytique en mol.L^{-1}. En théorie, l'interaction de la double couche doit varier entre l'interaction à densité de charge constante (---) et celle à potentiel constant (—). Illustration tirée de l'ouvrage d'Israelachvili[12]

c_2 du même électrolyte, on observe que la concentration d'équilibre est atteinte plus loin de la surface. La pression et le potentiel d'interaction répulsive entre deux surfaces chargées peuvent être déduits des équations précédentes. Si on considère deux surfaces chargées s'approchant l'une de l'autre (voir la Figure 6), les contre-ions présents entre les deux vont se lier progressivement aux surfaces en réduisant la densité de charge σ. Le potentiel d'interaction sera dans ce cas inférieur à celui qui existerait à densité de charge constante. De façon plus générale, le potentiel d'interaction entre deux surfaces chargées évolue entre deux limites, la plus élevée correspondant à l'interaction à densité de charge constante, et la plus basse à l'interaction à potentiel de surface constant.

2.3 Forces électrostatiques et forces de Van der Waals : la théorie DLVO

L'interaction totale entre deux surfaces doit aussi comporter l'attraction de Van der Waals associée à l'interaction électrostatique. La théorie DLVO issue des travaux de Derjaguin et Landau (1941) et de Verwey et Overbeek (1948) sur la stabilité colloïdale réalise la combinaison de ces deux aspects. En première approximation, on considère que les interactions de Van der Waals sont indépendantes de la concentration électrolytique. De plus, à faible distance on considère que l'attraction de Van der Waals surpasse la répulsion électrostatique, car cette dernière reste constante ou évolue faiblement en comparaison avec l'évolution en $1/D^n$ de l'énergie d'interaction de Van der Waals. La Figure 7 présente schématiquement les types d'interaction qui peuvent être mis en place entre deux surfaces ou particules colloïdales sous l'action conjuguée de ces deux forces.

Le modèle DLVO prend en considération l'interaction stérique qui s'exerce à très courte portée, lorsque les nuages électroniques des atomes ou molécules constitutifs des surfaces entrent en contact. La répulsion électrostatique engendre une barrière d'énergie susceptible d'empêcher les colloïdes de se rapprocher à une distance où les interactions attractives de Van der Waals dominent (notamment pour les surfaces fortement chargées dans un milieu électrolytique très dilué). Le minimum énergétique correspondant au contact entre les surfaces est appelé « minimum énergétique primaire ». Dans un système colloïdal, l'équilibre thermodynamique correspond au minimum énergétique primaire. Cependant, il arrive que la barrière énergétique soit trop élevée pour que le système atteigne cet équilibre thermodynamique, et que les particules restent totalement dispersées pendant des mois voire des années. Dans ces cas-là, on dit que le système est cinétiquement stable, ou métastable.

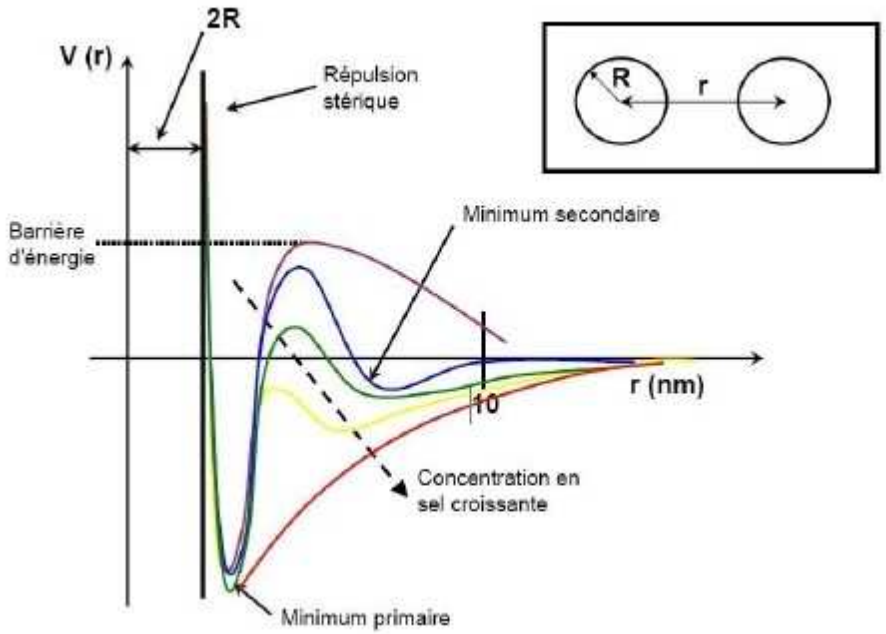


Figure 7: Profil schématique de l'énergie d'interaction DLVO en fonction de la distance.

Dans des solutions électrolytiques plus concentrées, un minimum énergétique secondaire apparaît, dans lequel le système peut également rester pendant une longue période avant d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Si la concentration ionique dépasse une valeur critique $\rho_{\infty i}$, la barrière énergétique devient nulle, provoquant l'agrégation rapide des colloïdes.

L'adhésion de deux colloïdes est favorisée par l'augmentation de la concentration électrolytique grâce à l'écrantage des charges et/ou à l'adsorption des ions à la surface. Plus la concentration électrolytique augmente, plus la densité de charge sera faible. L'interaction se rapproche alors d'une pure interaction attractive de Van der Waals. Lorsque les particules s'agrègent, elles deviennent virtuellement non redispersables car le minimum primaire est généralement très profond (> 100 K_BT). Ce phénomène est bien connu pour la dégradation de certaines peintures à l'eau avec le temps, et pour la formation d'un delta à l'embouchure d'un fleuve. En effet, l'eau de certains fleuves est saturée de particules de matière organique ou inorganique et portant des charges. L'eau douce ne contenant pas de sel, le paramètre d'écrantage est petit, et la barrière électrostatique importante. Or, à l'embouchure, le fleuve se mélange avec l'eau de mer à salinité importante ; par conséquent, le potentiel répulsif électrostatique est écranté, et les particules s'attirent fortement et coagulent. Quand la taille d'un agrégat a atteint une centaine de micromètres, le mouvement brownien n'est plus suffisant pour le maintenir, et il sédimente au fond de la mer. Ainsi l'embouchure est constamment remplie de matière, et le fleuve forme un delta.

Cependant, si la densité de charge reste élevée malgré une forte concentration électrolytique, le profil énergétique peut présenter un minimum secondaire. Ainsi, deux colloïdes s'approchant l'un de l'autre peuvent se retrouver piégés dans ce minimum, ce qui se traduit par une adhésion plus faible, et réversible.

Le modèle DLVO a montré son efficacité pour modéliser et prédire les interactions de nombreux systèmes. Cependant, l'équation de Poisson-Boltzmann sur laquelle sont basées les lois de l'électrostatique est limitée pour les courtes distances de séparation entre les surfaces. En effet, elle s'inscrit dans une théorie dans laquelle le milieu est considéré comme continu. Or, à des distances aussi courtes, cette hypothèse se heurte à la nature moléculaire des ions et du solvant. Les contre-ions de la double couche électrique constituent notamment des zones très polarisables à chaque interface, impliquant une force de Van der Waals attractive dont ni l'équation de Poisson-Boltzmann ni la théorie de Lifshitz ne tiennent compte. Cet effet, nommé effet de corrélation des ions, a été évalué par simulation moléculaire et semble loin d'être négligeable. Pour les contre-ions divalents notamment, une étude a montré que cet effet peut excéder la répulsion entropique, conduisant à une interaction nette attractive[27]. Les effets stériques des ions également jouent un rôle et favorisent en revanche la répulsion entre les deux surfaces. Les forces de solvatation, la nature discrète et non continue des charges de surface sont également à l'origine de phénomènes attractifs ou répulsifs qui contribuent à limiter la validité de l'équation de Poisson-Boltzmann et la théorie de Lifshitz. Il est impossible pour le moment de déterminer quel effet parmi ceux-ci sera prépondérant, impossible donc de prédire si l'attraction ou la répulsion seront favorisées.

En sciences des colloïdes, la théorie DLVO a la même importance que la théorie darwinienne sur l'origine des espèces en biologie[20]. Cependant, nous avons vu plus haut que ses prédictions sont efficaces à longue distance, mais qu'elle n'est pas adaptée aux systèmes interagissant à courte distance. De nombreux exemples d'écarts entre les résultats expérimentaux et les prédictions issues du modèle DLVO sont apparus, habituellement attribués à des forces à courte distance distinctes des forces électrostatiques ou de Van der Waals. Une collection importante de nouvelles forces, qualifiées de « non-DLVO » a donc émergé, et la plupart d'entre elles restent inexpliquées. La plus étudiée et la plus controversée d'entre elles est sans doute la force d'hydratation[9], importante force répulsive se mettant en place à courte distance. Les mécanismes physiques responsables de la force d'hydratation font toujours débat. Un des mécanismes possibles est la polarisation anormale de l'eau au voisinage des interfaces, effet imprévu dans la théorie DLVO pour laquelle le solvant est considéré comme continu jusqu'aux

interfaces[18][11]. Cette hypothèse a été proposée très tôt par Langmuir entre autres, pour expliquer la répulsion et le gonflement de surfaces d'assemblages d'amphiphiles observés dans le cas où aucune répulsion électrostatique n'était présente. Cette force est supposée exister même si les surfaces ont une forte affinité pour l'eau (surfaces hydrophiles), ce qui est relié à leur aptitude à organiser la structure des molécules d'eau voisines. Cependant, d'autres auteurs prétendent qu'il n'y a aucune preuve de la structuration de l'eau au voisinage des surfaces. Ils suggèrent que la répulsion pourrait être due aux forces entropiques résultant de l'agitation thermique des groupements moléculaires qui dépassent de la surface[11][13][14]. Cette hypothèse semble expliquer plusieurs observations faites sur des sytèmes neutres, mais sa validité est moins évidente pour des systèmes chargés.

L'exemple de la force d'hydratation illustre bien les difficultés que rencontrent les théoriciens actuels pour accorder la théorie DLVO aux observations expérimentales. De plus, le nombre de forces non-DLVO devenu très important a donné naissance à de nombreuses théories qui modifient le modèle DLVO pour chaque interaction particulière[20]. La simplicité initiale du modèle est maintenant noyée dans la prolifération de paramètres nouveaux créés pour l'occasion. Un grand nombre d'articles de la littérature sont consacrés aux limites de la théorie DLVO, et il semble qu'on s'oriente maintenant vers une refonte du modèle.

3 L' EFFET DE HOFMEISTER : UNE LIMITE DU MODÈLE DLVO

3.1 Histoire de l'effet de Hofmeister

Dans la suite, nous nous concentrerons sur l'un des effets principaux qui reste inexpliqué par les théories classiques, l'effet de Hofmeister. La stabilité conformationnelle des protéines est largement dépendante de la nature des sels présents en solution, ainsi que l'ont montré Hofmeister[7][25] et son élève Lewith[22]. La chromatographie n'existant pas encore à cette époque, la précipitation dans des solutions salines était la méthode utilisée de purification des protéines. Cette raison pratique a motivé les recherches pour comprendre les facteurs qui contrôlent la précipitation et notamment les effets spécifiques des ions[1]. Expérimentalement, les cations et les anions se classent immanquablement selon les mêmes séries relatives à leur efficacité à précipiter une protéine, avec une différence notable entre eux : les anions manifestent une plus grande différence d'influence entre eux que les cations. Ces séries, aussi appelées séries lyotropiques, ont par la suite été étendues à d'autres sels, d'autres macromolécules biologiques et d'autres phénomènes.

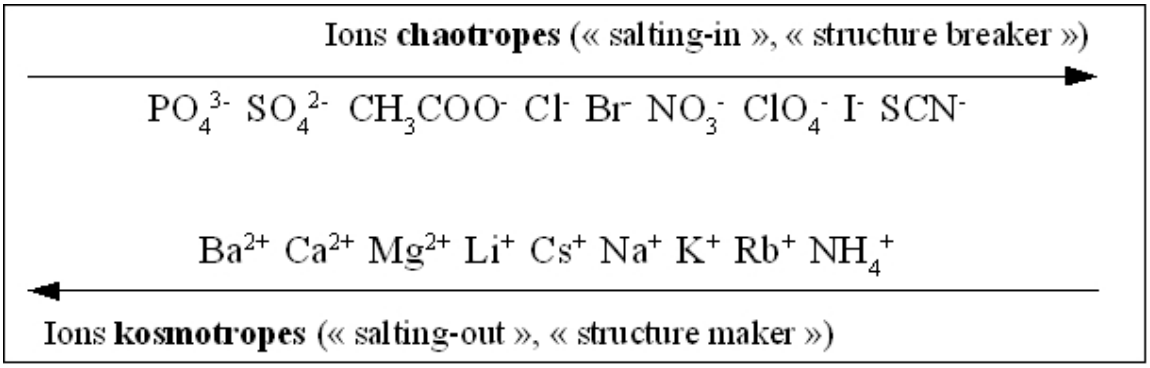


Figure 8: Séries de Hofmeister.

La Figure 8 présente l'ordre non-exhaustif de chaque série. L'ordre relatif des ions semble être globalement respecté pour de nombreuses protéines. Les sels favorisant la stabilité, l'auto-association ou la précipitation (« **salting-out** ») se distinguent des sels dénaturants ou solubilisants (« **salting-in** »). L'ion chlorure est généralement considéré comme la frontière entre les ions chaotropes et kosmotropes car il est souvent celui pour lequel le phénomène observé s'inverse quand on suit l'ordre de la série[2]. Les **ions kosmotropes**, également nommés en anglais « **structure-maker** » car ils possèdent une forte affinité pour l'eau, s'opposent aux **ions chaotropes**, ou « **structure-breaker** » qui sont peu hydratés[6]. Selon cette thèse, la précipitation des protéines en

6 *Hofmeister lui-même parlait de « water withdrawing power of salts »[3], et considérait cet effet comme prépondérant.*

présence de certains sels se produit en raison de la déshydratation de la protéine au profit des ions introduits. Les ions kosmotropes hydrophiles restent dans le milieu aqueux par le biais de liaisons avec les molécules d'eau voisines, alors que les ions chaotropes s'adsorbent aux interfaces. La revue de Collins et Washabaugh[6] contient environ 1000 références et constitue un important vivier d'informations sur l'effet de Hofmeister. Les concepts d'ions chaotropes et kosmotropes y sont largement débattus, et les auteurs proposent un modèle dans lequel l'eau entourant les ions est divisée en trois couches d'une molécule d'eau d'épaisseur. La première couche est adjacente à l'ion et l'eau y est organisée en fonction de la nature de l'ion. La troisième couche est celle proche du milieu aqueux, et sa structure est déterminée par les propriétés du milieu. La couche intermédiaire présente une structure qui dépend des deux autres couches. Dans la première couche, l'ion est lié à l'eau en fonction de sa capacité à faire ou à rompre des liaisons hydrogènes avec l'eau, conduisant à un réseau naturel de liaisons hydrogènes favorisé, ou détruit.

Comme on l'a vu plus haut, les théories actuelles ne permettent pas de prédire les effets spécifiques des ions. Cependant, dans une approche phénoménologique, de nombreux travaux ont visé à corréler les effets de Hofmeister à d'autres paramètres physico-chimiques des ions. Ceci a été rendu possible par le grand nombre d'études reportant des effets spécifiques identiques dans des

Anion	N^a	K_s $(L.mol^{-1})^a$	α $(Å^3)^b$	$-\Delta G_{hyd}$ $(kJ.mol-1)^b$	$v_s(cm^3.mo\ l^{-1})^b$
SCN^-	13,25		6,47-6,74	280	40,26
I^-	12,50	-0,021	7,40-7,46	275	37,03
ClO_4^-	11,80		5,06-5,46	430	46,75
NO_3^-	11,60		4,12-4,47	300	30,80
Br^-	11,30	-0,023	4,85-5,06	315	25,47
ClO_3^-	10,65			280	38,79
NO_2^-	10,10			330	24,98
Cl^-	10,00	0,046	3,42-3,76	340	18,92
$H_2PO_4^-$	8,20				36,80
IO_3^-	6,25		8,00	400	
F^-	4,80	0,230	1,30-1,36	465	5,47
SO_4^{2-}	2,00			1080	27,50
BrO_3^-				330	36,77
CH_3COO^-			5,50	365	42,32
$HCOO^-$				395	
SO_3^{2-}				1295	22,25
CO_3^{2-}				1315	
OH^-			1,84-2,25		

Tableau 4: Nombre lyotropique N, constante de Setschenow K_s, polarisabilité effective en solution α, énergie libre d'hydratation ΔG_{hyd}, volumes molaires partiels v_s de quelques anions. Valeurs tirées de (a) [26](b) [15].

systèmes sortant largement du cadre des protéines[5]. Setschenow en 1889 introduisit le premier un coefficient K_S qui décroît selon la séquence $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$ relié à de nombreux phénomènes. Voet instaura ensuite une quantité qu'il a nommée «nombre lyotropique» N dans son étude consacrée aux effets salins sur la précipitation de l'amidon[26]. Ces quantités semi-empiriques constituent une tentative de classement des phénomènes ainsi qu'une base de réflexion nécessaires en l'absence de théorie solide. Le Tableau 4 présente à titre d'exemple quelques paramètres qui sont couramment comparés aux effets spécifiques des anions. La liste présentée dans le Tableau 4 est loin d'être exhaustive, et nous verrons plus loin que d'autres paramètres permettent de fructueuses comparaisons. Les propriétés thermodynamiques des ions, dont l'entropie d'hydratation, l'énergie libre et l'entropie de transfert d'une phase aqueuse à une phase organique, les rayons ioniques, le coefficient de viscosité B de Jones-Dole entre autres sont autant de grandeurs pouvant être exploitées. En outre, Il est fréquent de trouver dans la littérature une correspondance entre le rapport charge/rayon ionique d'un ion et son effet sur la structure de l'eau, un rapport élevé indiquant un ion kosmotrope.

3.2 L'hypothèse de Ninham et de Yaminsky

Les théories classiques des électrolytes et de la double couche ionique présentées précédemment tiennent compte uniquement des forces électrostatiques agissant entre les ions et les protéines. L'hydratation et les interactions d'hydratation sont traitées au moyen de modèles de sphères dures. Cependant, Ninham et Yaminsky[19] ont relevé une lacune d'importance : d'autres forces non-électrostatiques, ignorées dans ces modèles, sont responsables de l'hydratation spécifique des ions. La **polarisabilité des ions** notamment semble jouer un rôle essentiel. La polarisabilité est une quantité qui mesure la réponse d'une particule à une perturbation du champ magnétique dans lequel elle se trouve. Alors que deux particules chargées peuvent interagir par des forces électrostatiques, il existe également une attraction mécanique, la **force de dispersion**, entre deux particules neutres qui est reliée aux polarisabilités des deux particules (voir équation (14). Cette force de dispersion existe aussi entre deux ions, bien qu'elle ait été généralement ignorée, ou mal introduite jusqu'ici dans les modèles utilisés. Cette hypothèse et les développements qui en ont découlé semble satisfaire beaucoup de points problématiques, comme certains exemples l'illustreront par la suite.

Dans un article consacré à l'effet de Hofmeister, Kunz, Lo Nostro et Ninham[12] ont corrélé la polarisabilité des anions avec quatre paramètres traditionnellement liés aux effets

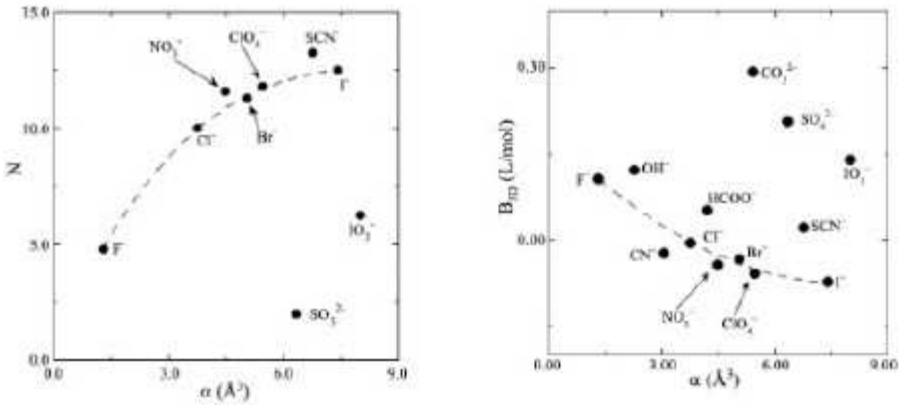


Figure 9: Nombre lyotropique N et coefficient de viscosité B_{JD} de Jones-Dole en fonction de la polarisabilité effective de l'anion en solution. Illustration tirée de la référence [12].

spécifiques des ions dont le nombre lyotropique (N), et le coefficient B de viscosité de Jones Dole (B_{JD}). Nous avons déjà rencontré le nombre lyotropique, paramètre empirique créé dans le but de classer les ions selon leur effet. Les trois autres paramètres sont connus pour évoluer selon la série de Hofmeister.

Les corrélations présentées Figure 9 montrent clairement que :

1. Ces paramètres reliés à l'effet de Hofmeister sont assez bien corrélés avec la polarisabilité.

2. L'allure dépend fortement de la charge de l'ion : l'ion sulfate est systématiquement à l'écart des courbes qui regroupent les ions monovalents.

3. L'allure dépend aussi de la géométrie : les ions non sphériques tels que nitrate, formiate ou iodate ne suivent pas exactement le comportement des halogénures sphériques.

3.3 Effets de Hofmeister sur les protéines

Les effets de Hofmeister sont présents dans une grande variété de processus biologiques qu'il est impossible de citer de façon exhaustive. La conformation des protéines notamment, qui est l'un des éléments fondamentaux de la vie biologique, est fortement influencée par la nature des sels. Une connaissance approfondie de ces effets est donc nécessaire si on veut pouvoir appréhender le fonctionnement des organismes vivants. Pour illustrer l'influence des ions sur les propriétés des protéines, nous avons choisi de présenter deux systèmes relatifs à la vision, l'un mettant en jeu des protéines membranaires, l'autre des protéines en solution saline.

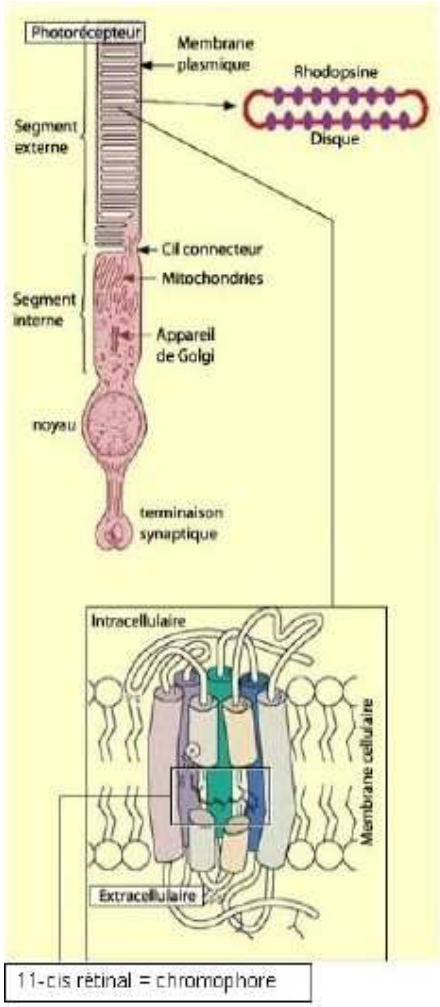


Figure 10: Rhodopsine membranaire d'un bâtonnet et son rétinal. Illustration tirée de la référence[30] .

3.3.1 Effet sur la rhodopsine

L'une des protéines les plus étudiées toutes catégories confondues est la **rhodopsine**, un pigment photosensible impliqué dans la vision scotopique[7]. Située sur les bâtonnets qui tapissent la rétine de l'oeil avec les cônes (voir la Figure 10), elle est responsable de la sensibilité de l'oeil à la lumière. Cette molécule est formée d'une **protéine transmembranaire, l'opsine,** sur laquelle vient se fixer un groupement non protéique, le **rétinal**, un chromophore qui n'est autre qu'un aldéhyde de la vitamine A (rétinol), elle-même issue de la pro-vitamine A ou bêtacarotène fournie par l'alimentation. Le processus de la vision est représenté sur le Schéma 2. Il consiste en la réception d'un photon d'énergie appropriée (bande visible, 650 à 400 nm environ) par une molécule de rhodoposine, dont la partie rétinale passe alors de la conformation 11-*cis* à la conformation tout-*trans[29]*.

Le rétinal, contenu dans une poche créée dans la membrane par les protéines a-hélicoïdales, est lié covalemment à un résidu lysine de l'opsine par une base de Schiff protonée (voir la Figure 11).

Le Schéma 2 présente le mécanisme d'activation de la rhodopsine. L'absorption maximale du chromophore en position 11-*cis* inactive est située à 500 nm. L'absorption d'un photon provoque un changement de géométrie du rétinal en quelques picosecondes, conduisant la protéine à un **équilibre conformationnel** entre un état appelé **Meta I** où le rétinal est tout trans protoné (metarhodopsine I), et l'espèce **Meta II où le rétinal est tout trans déprotoné et pour lequel la rhodopsine adopte une conformation qui déclenche l'activation du mécanisme de la vision**. Lors de la transition à l'état Meta II, le pKa de la base de Schiff (>16 dans l'état Meta I[24]) chute en-dessous de 2, provoquant la déprotonation de la base de Schiff et la diminution de la

7 *On appelle vision scotopique (du grec skotos, obscurité), la « forme » particulière que prend la vision dans des conditions de faible éclairage. Chez l'homme, la vision scotopique est essentiellement assurée par les bâtonnets de la rétine, qui possèdent une sensibilité à la lumière importante mais répondent à toutes les longueurs d'ondes visibles (donnant ainsi une perception en noir et blanc)[24]. La vision photopique est la vision de jour par opposition à la vision scotopique qui est la vision de nuit. La vision photopique se fait principalement grâce aux cônes se trouvant sur la rétine de l'oeil.*

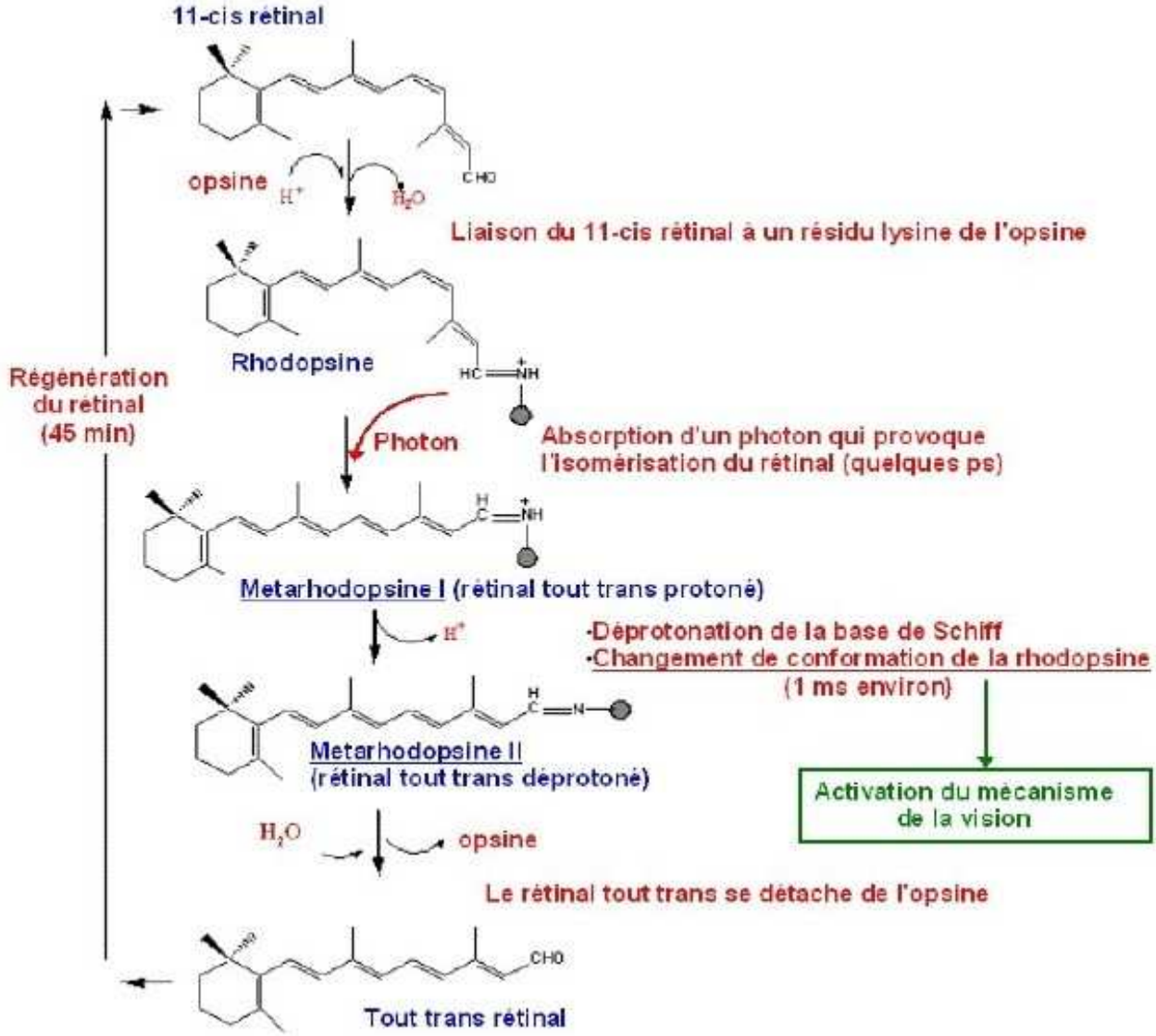


Schéma 2: Mécanisme d'activation de la rhodopsine.

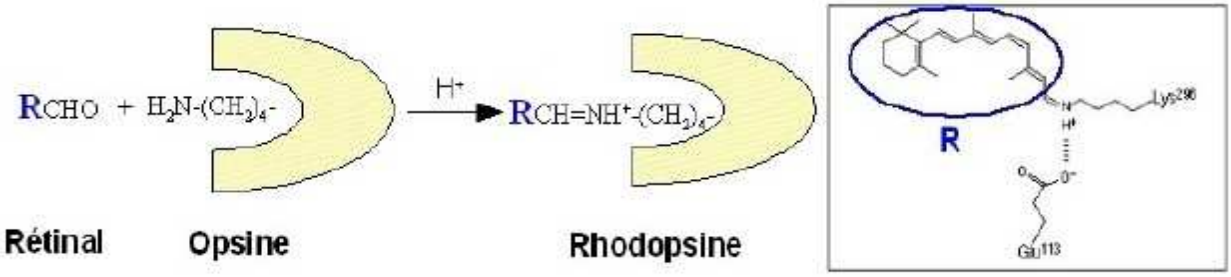


Figure 11: Molécule de 11-cis-rétinal associée de manière covalente à un résidu de lysine de la rhodopsine, et ce, par l'intermédiaire d'une base de Schiff.

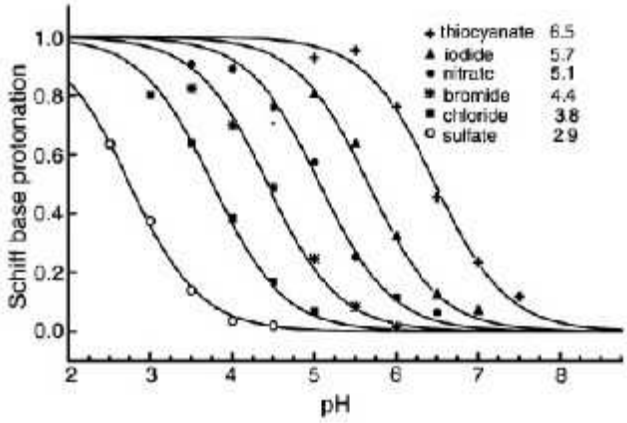


Figure 12: Déplacement du pKa de la base de Schiff en fonction de la nature du sel de sodium présent à une concentration de 1 M [24][23].

longueur d'onde d'absorbance maximale à 380 nm.

Le rétinal *trans* se détache alors spontanément de la molécule d'opsine, il diffuse dans le milieu intra- puis extra-cellulaire où il est repris et, sous action enzymatique, reconverti en rétinène 11-*cis*, au bout de 45 minutes environ chez l'homme[8]. La conformation de la métarhodopsine II, notamment dans son domaine cytoplasmique permet de déclencher l'activation de la protéine G et le mécanisme de la vision.

La déprotonation de la base de Schiff a longtemps été considérée comme le préalable nécessaire à cette cascade réactionnelle. Cependant, il a été montré[8] que l'état Meta II pouvait être obtenu avec une base protonée, notamment en présence de sels[24]. Cet état « Meta II protoné » correspond structuralement à l'état Meta II classique mais sa longueur d'onde d'absorption maximale se situe à 480 nm au lieu de 380 nm.

Si l'on s'intéresse tout d'abord à l'effet des ions sur le pKa de la base de Schiff (voir la Figure 12), on observe que celui-ci varie fortement en fonction de la nature de l'anion présent en solution. La nature du cation en revanche n'a aucun effet[24]. L'augmentation du pKa en fonction de la nature anionique suit l'ordre $SO_4^{2-}<Cl^-<Br^-<NO_3^-<I^-<SCN^-$. De plus, une étude plus approfondie a permis de montrer que la base de Schiff protonée n'est plus stabilisée par le glutamate qui est neutralisé dans cette conformation, mais par liaison stoechiométrique d'un anion proche de la base de Schiff[24]. L'ordre d'efficacité observé semble indiquer que la nature plus ou moins hydrophobe de l'anion, et donc son affinité pour le coeur hydrophobe de la protéine par rapport au milieu ionique plus polaire

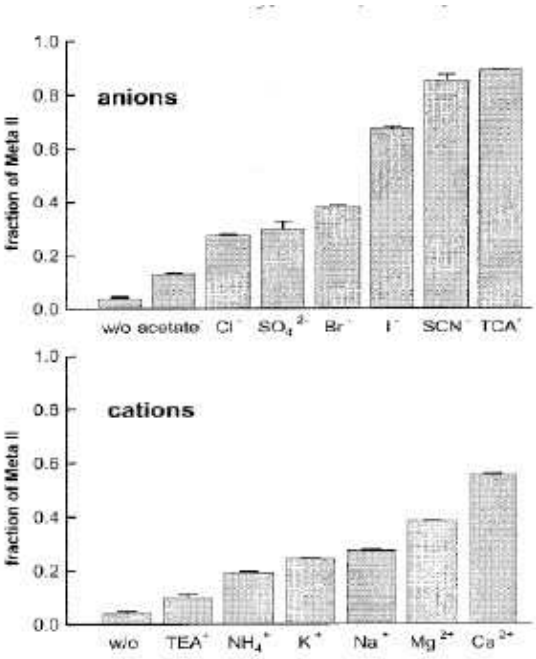


Figure 13: Déplacement de l'équilibre conformationnel Meta I / Meta II en fonction de la nature des sels. Les anions sont tous des sels de sodium, et les cations des chlorures (à une concentration de 1 M pour les ions monovalents et 0,5 M pour les ions divalents) [23].

8 *Cette durée correspond au maximum de sensibilité atteint chez l'homme après environ 45 minutes de séjour dans l'obscurité.*

joue un rôle prépondérant.

Considérons maintenant la transition entre l'état Meta I et l'état Meta II en fonction des sels en solution[23] (voir la Figure 13). A faible concentration ionique (<100 mM), on observe un déplacement de l'équilibre vers l'état Meta I, attribué classiquement à un écrantage des charges conduisant à une augmentation du pH au voisinage de la base de Schiff. A plus forte concentration en revanche, tous les sels conduisent à un déplacement de l'équilibre vers l'état Meta II. L'influence des sels est cependant différente selon leur nature, avec une meilleure efficacité pour les ions chaotropes tels que SCN^-. Cette fois-ci, la nature des cations joue aussi un rôle, bien que moins important que les anions comme c'est souvent le cas dans les effets de Hofmeister. Bien que le déplacement de l'équilibre soit très différent selon la nature de l'anion, l'étude de la transition vers l'état Meta II en fonction de la concentration saline indique une stoechiométrie de 2 quel que soit l'anion. Ceci semble impliquer qu'il existe deux sites de liaison ionique sur la protéine qui contrôlent la conformation. En outre, l'effet relativement important des ions divalents plaide pour des sites de liaison chargés, formant une sorte de serrure ionique contrôlant le changement conformationnel de la rhodopsine activant le mécanisme de la vision.

3.3.2 Effet sur des protéines du cristallin

Un deuxième exemple d'effet de Hofmeister sur des protéines impliquées dans la vision est présenté ci-dessous. Finet et al.[10] ont montré que la solubilité des protéines α-cristallines et γ-cristallines varie en fonction de la nature des sels en solution. Ces deux protéines sont présentes dans le cristallin de l'oeil des vertébrés, et leurs propriétés d'association et d'interaction déterminent la transparence ou l'opacité du cristallin. La répulsion entre les protéines α-cristallines assure la transparence optique du cristallin, tandis que l'interaction attractive entre les protéines γ- cristallines permet de modifier son indice de réfraction et détermine la qualité optique. C'est une balance délicate qui est mise en place pour laquelle l'interaction avec l'environnement doit être parfaitement réglée sous peine de voir se développer des pathologies liées à l'opacification du cristallin, appelées « cataractes ». A basse température par exemple, l'attraction entre les protéines γ-cristallines est sans doute responsable de la séparation de phase, et donc de l'opacification réversible qui se produit dans le cristallin des individus atteints de «cataracte froide»[28].

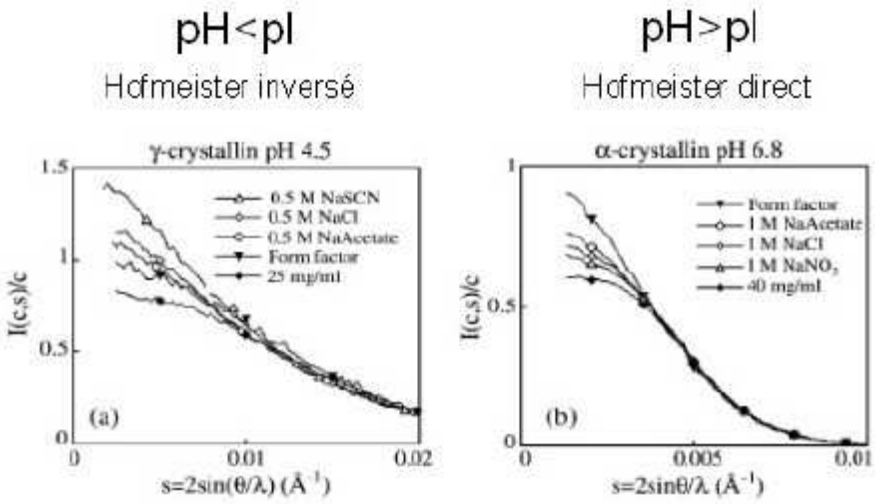


Figure 14: Intensité de diffusion en fonction du vecteur de diffusion s pour les protéines γ-cristallines (pI=7,0) et α-cristallines (pI=4,5) en présence de différents sels de sodium. Le facteur de forme (▼) correspond à une solution diluée de protéine. Les symboles vides représentent les solutions concentrées en présence de différents sels. (◆) correspond aux solutions concentrées de protéines seules. Dans les deux cas, l'ajout de sels aux solutions concentrées écrante les charges et provoque une attraction supplémentaire entre les protéines (l'intensité diffusée est plus importante en présence de sels qu'en leur absence). L'efficacité des anions à provoquer la précipitation des protéines suit l'ordre inverse (Thiocyanate>Chlorure>Acetate) ou direct (Acetate>Chlorure>Nitrate) de Hofmeister pour respectivement la protéine γ-cristalline et la protéine α-cristalline[10].

Les effets de Hofmeister observés sur des solutions de ces protéines par des mesures de diffusion des rayons X aux petits angles sont présentés à la Figure 14. Ils sont différents selon le pH : si celui-ci est inférieur au point isoélectrique pI[9] de la protéine alors c'est un effet de Hofmeister « inverse » qui se produit. Dans ce cas, ce sont les ions les plus chaotropes qui provoquent la précipitation de la protéine, dans l'ordre d'efficacité exactement inverse de celui observé par Hofmeister : $SCN^->I^->Cl^-$. Si le pH est supérieur au pI de la protéine en revanche, c'est l'ordre direct de la série lyotropique qui est observé. Lorsque le pH est comparable à pI, l'effet des sels est beaucoup moins prononcé, et disparaît parfois. L'inversion de la série de Hofmeister avait déjà été observée par le passé, sans pouvoir être expliquée. Les contributions plus anciennes de Ries-Kautt et Ducruix[21] sur l'effet inversé de Hofmeister sur la précipitation du lysozyme de l'oeuf de poule ont donné de nouveaux indices et ouvert la voie à une série de recherches systématiques sur l'effet du pH par rapport au pI des protéines. Récemment, Boström et al. ont proposé une explication à ce phénomène en s'appuyant sur les résultats empiriques obtenus ces dernières années[3] et sur les travaux initiés par Ninham et Yaminsky[19]. Ils ont comparé les résultats obtenus sur la

9 *PI, le point isolélectrique, correspond au pH pour lequel une protéine est électriquement neutre.*

précipitation du lysosyme de l'oeuf à leurs calculs incluant les polarisabilités des ions. Dans le cas où le pH est inférieur au pI de la protéine (quand les anions sont des contre-ions), leurs calculs montrent que les forces de répulsion entre les doubles couches ioniques augmentent selon l'ordre inverse de Hofmeister. Dans le cas où le pH est supérieur au point isoélectrique (quand les anions sont des co-ions), l'ordre original de Hofmeister est retrouvé. Ce résultat est l'un des succès remporté par l'hypothèse de Ninham et Yaminsky sur l'origine de l'effet de Hofmeister.

Bibliographie

(1) Baldwin, R. L. (**1996**) *Biophys. J.*, *71*, p. 2056.

(2) Bauduin, P., Renoncourt, A., Touraud, D., Kunz, W. & Ninham, B.W. (**2004**) *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, *9*, p. 43.

(3) Bostrom, M., Tavares, F., Finet, S., Skouri-Panet, F., Tardieu, A. & Ninham, B. (**2005**) *Biophysical Chemistry*, *117*, p. 217.

(4) Burgess D. J. (**2000**) *Encyclopedia of pharmaceutical technology*, Swarbrick James & Boylan James C. (Eds.), CRC Press.

(5) Cacace, M. G., Landau, E. M. & Ramsden, J.J. (**1997**) *Q Rev. Biophys.*, *30*, p. 241.

(6) Collins, K. D. & Washabaugh, M.W. (**1985**) *Q Rev. Biophys.*, *18*, p. 323.

(7) F. Hofmeister (**1888**) *Arch. Exp. Pathol. Pharmakol.*, *24*, p. 247.

(8) Fahmy K., Siebert F. & Sakmar T. P. (**1994**) *Biochemistry*, *33*, p. 13700.

(9) Faraudo, J. & Bresme, F. (**2005**) *Phys. Rev. Lett.*, *94*, p. 077802.

(10) Finet, S., Skouri-Panet, F., Casselyn, M., Bonnete, F. & Tardieu, A. (**2004**) *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, *9*, p. 112.

(11) Israelachvili J. N. & Wennerstrom H. (**1990**) *Langmuir*, *6*, p. 873.

(12) J. Israelachvili (**1991**) *Intermolecular and surface forces*, ACADEMIC PRESS (Ed.), Harcourt Brace & Company, Publishers.

(13) J. N. Israelachvili, H. W. (**1996**) *Nature*, *379*, p. 219.

(14) J. N. Israelachvili, H. W. (**1997**) *Nature*, *385*, p. 690.

(15) Lo Nostro, P., Fratoni, L., Ninham, B. W. & Baglioni, P. (**2002**) *Biomacromolecules*, *3*, p. 1217.

(16) Lo Nostro, P., Lo Nostro, A., Ninham, B. W., Pesavento, G., Fratoni, L. & Baglioni, P. (**2004**) *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, *9*, p. 97.

(17) MacClements David Julian (**1999**) *Food Emulsions- principles, practice, and techniques*, Technology & Industrial Arts (Ed.), CRC Press.

(18) Marcelja, S. (**2004**) *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, *9*, p. 165.

(19) Ninham, B. & Yaminsky, V. (**1997**) *Langmuir*, *13*, p. 2097.

(20) Ninham, B. W. (**1999**) *Adv. Colloid Interface Sci.*, *83*, p. 1.

(21) Ries-Kautt, M. M. & Ducruix, A.F. (**1989**) *J. Biol. Chem.*, *264*, p. 745.

(22) S. Lewith (**1888**) *Arch. Exp. Pathol. Pharmakol.* , *24*, p. 1.

(23) Vogel, R. (**2004**) *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, *9*, p. 133.

(24) Vogel, R., Fan, G., Siebert, F. & Sheves, M. (**2001**) *Biochemistry*, *40*, p. 13342.

(25) W. Kunz, J. Henle, B.W. Ninham (**2004**) *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, *9*, p. 19.

(26) W. Kunz, P. Lo Nostro, B.W. Ninham (**2004**) *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, *9*, p. 1.

(27) Wennerstrom, H., Jonsson, B. & Linse, P. (**1982**) *J. Chem. Phys.*, *76*, p. 4665.

(28) http://www.snf.ch/downloads/hor/64_19_20_f.pdf.

(29) http://fr.wikipedia.org/wiki/Rhodopsine.

(30) http://www.lecerveau.mcgill.ca.

(31) http://mxsg3.epfl.ch/ltp/Cours/MatDiv/MatDiv-Chap1-9.pdf.

ANNEXE II - LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES ANIONS

INTRODUCTION

Les assemblages de tensioactifs dans l'eau sont caractérisés par la présence d'un domaine hydrophobe constitué par l'agrégation des chaînes hydrocarbonées. L'affinité d'un ion pour ce domaine sera donc dépendant de l'hydrophobie de l'ion. De plus, la nature ionique de la surface micellaire attire les ions de signe contraire selon les lois évoquées à l'Annexe I, avec des effets caractéristiques de Hofmeister. Le Tableau 1 rassemble les anions rencontrés dans cette étude ainsi que les abréviations que nous utilisons pour les désigner. L'affinité des anions pour les tensioactifs cationiques peut être caractérisée en étudiant leurs propriétés physiques impliquées dans ces interactions.

Le célèbre **coefficient de partition octanol-eau** est notamment très couramment utilisé pour déterminer l'affinité d'une espèce pour les membranes lipidiques. En effet, le caractère amphiphile de l'octanol permet de l'envisager raisonnablement comme très similaire aux lipides des parois cellulaires. Le coefficient de partition est le ratio entre les concentrations d'une espèce X dans l'octanol et dans l'eau :

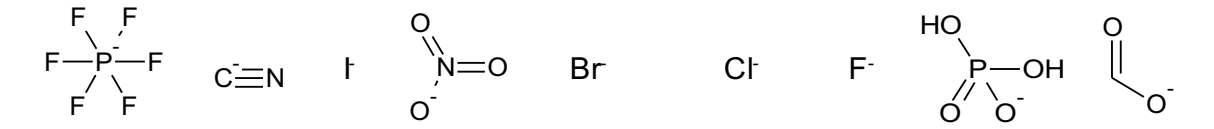
$$P = \frac{[X]_{octanol}}{[X]_{eau}} \tag{1}$$

Ainsi, un log P négatif indique une espèce qui sera préférentiellement dissoute dans la phase aqueuse. Dans cette étude, nous présenterons les coefficients de partition des acides carboxyliques correspondant aux anions complexés aux gemini, en postulant que la valeur du log P de l'acide donne une bonne idée de l'hydrophobie de l'anion.

L'**énergie libre de transfert d'un ion** ΔG_{trans} depuis un solvant organique vers l'eau est un autre indicateur de l'hydrophobie. Dans cette étude, nous présenterons les énergies libres de transfert de plusieurs solvants organiques vers l'eau, selon les données disponibles dans la littérature. Les valeurs présentées ici sont expérimentales et issues des travaux de la même équipe[1; 2], à l'exception de celles des petits ions que nous avons extraites de l'ouvrage de Yizhak Marcus[10] consacré aux propriétés des ions.

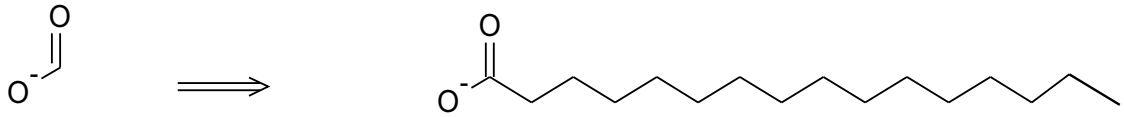
La partition d'un ion entre un solvant organique et l'eau dépend d'une part de son affinité pour l'eau, et d'autre part de son affinité pour le solvant organique. L'**énergie libre d'hydratation** ΔG_{hyd} permet la mesure de l'hydrophilie d'une espèce indépendamment de son affinité pour les phases organiques. Ils nous a semblé intéressant, quand c'était possible, de confronter les données

Les petits contre-ions



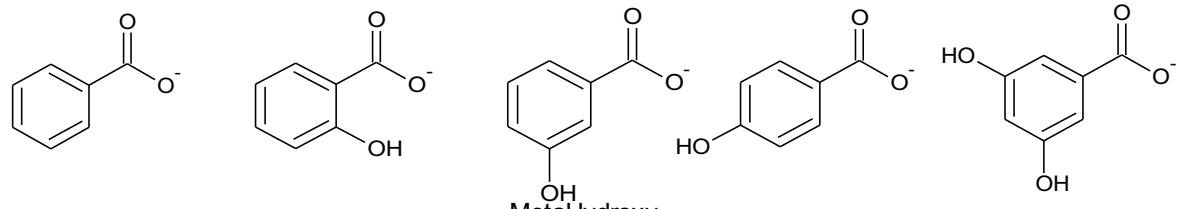
Hexafluoro Phosphate PF6 | Cyanure CN | Iodure I | Nitrate NO3 | Bromure BR | Chlorure CL | Fluorure F | Phosphate PH | Formiate C0

Les carboxylates aliphatiques $C_mH_{2m+1}COO^-$



C0 ⟹ Cm ... C15

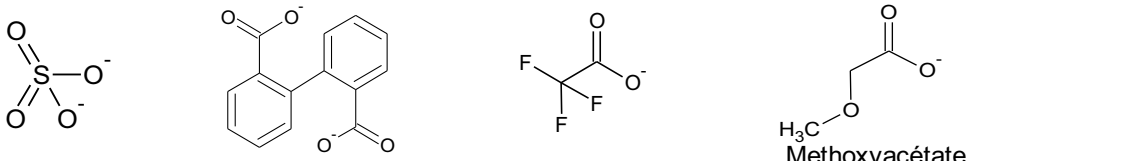
Les carboxylates aromatiques



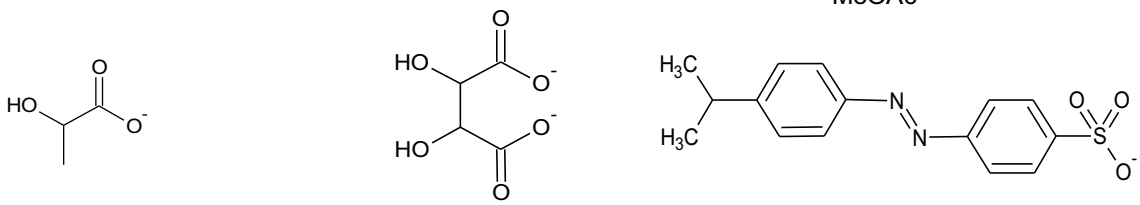
Benzoate BENZ | Salicylate SAL | MetaHydroxy Benzoate MHB | ParaHydroxy Benzoate PHB | MetaDiHydroxy Benzoate DHB

Phenylacétate PA | Mandelate MAND

Les contre-ions orphelins



Sulfate SO4 | Diphenate DIPH | Trifluoroacétate TFA | Methoxyacétate MeOAc



Lactate LACT | Tartrate TART | Orange de méthyle MO

Tableau 1: Liste des contre-ions X complexés aux gemini n-2-n dans cette étude, avec leurs abréviations.

de partition ou de transfert d'un ion depuis un solvant organique vers l'eau à celles de l'hydratation de l'ion. Les valeurs des énergies libres d'hydratation présentées ici sont issues de calculs et proviennent des travaux de Osakai et al.[7] pour les petits anions, et de Namazian et al. [5] et Shapley et al.[8] pour les autres. Ces valeurs ne doivent pas être vues comme justes en valeur absolue, et doivent être comparées avec prudence. En effet, il est fréquent de trouver des valeurs sensiblement différentes pour les mêmes espèces, selon la méthode de détermination utilisée, et les calculs indiquent des tendances plutôt que des résultats fermes.

Le **pKa** de l'acide HA correspondant à l'anion A^- étudié a systématiquement été donné. Cet indicateur de l'affinité d'un anion pour un proton en solution aqueuse nous a semblé être une information intéressante, d'une part car elle est facilement disponible, et d'autre part car le pKa est lié à des paramètres d'importance dans notre étude. En effet, la dissociation de l'acide HA, décrite comme $HA \Leftrightarrow H^+ + A^-$ et caractérisée par sa constante de dissociation Ka, est reliée à la variation d'énergie libre qui accompagne la dissociation par la relation thermodynamique suivante[8]:

$$-RT \ln Ka = \Delta G^\circ_{aq} = G^\circ_{aq}(H^+) + G^\circ_{aq}(A^-) - G^\circ_{aq}(AH) \quad (2)$$

où les énergies libres sont relatives aux espèces solvatées.

A une température T donnée, le pKa s'écrit simplement[8]:

$$pKa = \frac{\Delta G^\circ_{aq}}{2{,}303\, RT} \quad (3)$$

L'énergie libre totale G°_{aq} d'une espèce donnée est la somme des contributions électroniques et thermiques en phase gaz et de l'énergie libre de solvatation[8]:

$$G^\circ_{aq} = E_{elec} + \Delta G_{therm}(T) + \Delta G_{solv} \quad (4)$$

où E_{elec} est l'énergie électronique totale, ΔG_{therm} est la correction de l'énergie libre pour une température T donnée et ΔG_{solv} est l'énergie libre de solvatation. En solution aqueuse, l'énergie libre de solvatation correspond à l'énergie libre d'hydratation évoquée plus haut. Les équations (3) et (4) montrent que le pKa dépend des composantes électroniques et des composantes hydrophiles des trois espèces présentes dans le cas de la dissociation acide. $G^\circ_{aq}(H^+)$ est la somme de l'énergie libre de translation et de solvatation du proton, et sa valeur est de -259,5 kcal/mol[8] quel que soit l'acide étudié. Dans le cas d'acides forts, très dissociés, ΔG°_{aq} doit être minimal, ce qui revient à dire que $G^\circ_{aq}(A^-)$ doit être petit devant $G^\circ_{aq}(AH)$ (cf équation (2)). En d'autres termes, **un acide fort voit sa forme anionique favorisée par rapport à sa forme protonée**, que ce soit par sa composante électronique stabilisante ou par son hydrophilie plus grande. Dans cette

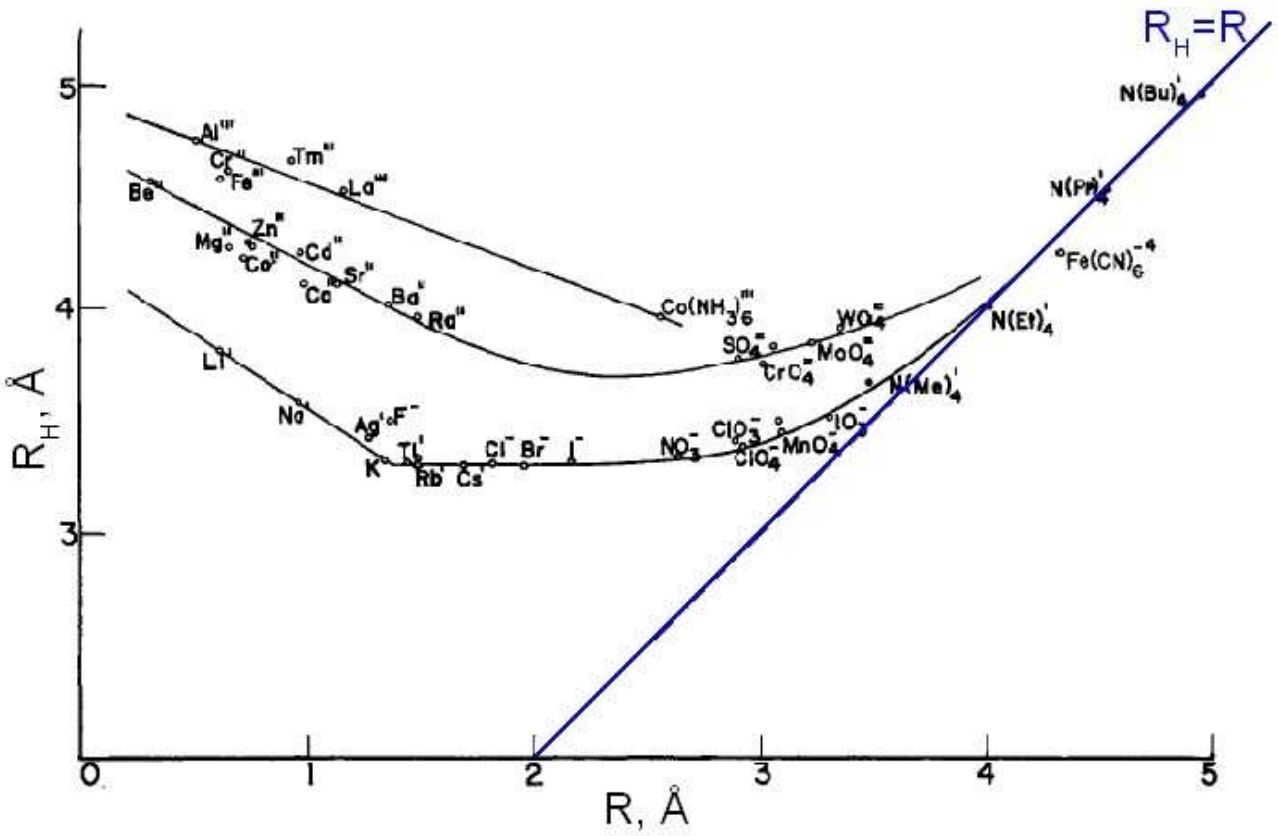


Figure 1: Rayon ionique hydraté en fonction du rayon ionique dans le cristal.

étude, nous nous penchons sur le degré d'association des contre-ions avec les micelles, lequel est dirigé par des paramètres semblables à ceux impliqués dans l'association avec les protons. Nous essaierons de voir si les deux phénomènes peuvent être liés, et de quelle manière cette relation peut être envisagée.

La famille des petits contre-ions constitue un groupe particulier d'anions car des paramètres supplémentaires pouvant être utilisés sont facilement disponibles dans la littérature. Nous allons maintenant décrire les données que nous avons choisi de confronter à nos résultats pour la famille des petits contre-ions.

Le **rayon ionique dans le cristal R** correspond à la taille des ions dans leur empilement cristallin, tandis que le **rayon ionique hydraté R_H** comprend aussi la sphère d'hydratation présente autour de l'ion. La Figure 1 issue des travaux de Nightingale[6] présente l'évolution du rayon hydraté en fonction du rayon ionique dans le cristal. On observe que les rayons ioniques hydratés des ions évoluent généralement dans l'ordre inverse des rayons ioniques dans le cristal[1]. Ainsi, les ions monovalents les plus petits dans le cristal sont les plus gros en solution aqueuse. L'écart entre

1 *Les ions substitués par des chaînes aliphatiques doivent être considérés différemment car leur charge n'est pas répartie sur la totalité de la molécule.*

R et R_H dépend du **nombre d'hydratation n_H**,le nombre de molécules d'eau qui constituent la sphère d'hydratation d'un ion. Sa valeur dépend de la méthode utilisée pour sa détermination, car il n'existe aucune manière irréfutable de la déterminer[10]. Le nombre d'hydratation d'un ion diminue lorsque son rayon ionique R augmente, ce qui se traduit par un R_H décroissant. Lorsque le rayon ionique augmente , le nombre d'hydratation tend vers 0 de sorte que R_H et R finissent par être identiques.

Le **nombre lyotropique N** a été évoqué à l'Annexe I comme une tentative de classement des effets des sels sur la précipitation des protéines. C'est un paramètre très couramment utilisé aussi nous l'avons indiqué pour les petits contre-ions.

L'effet d'un ion sur la structure de l'eau peut être évalué au moyen de l'énergie libre de transfert d'un ion de l'eau lourde vers l'eau légère. En effet, il a été montré que la **variation du nombre moyen de liaisons hydrogène par molécule d'eau ΔG_{HB}** en raison de la présence d'un ion **est proportionnelle à l'énergie libre standart de transfert de l'eau lourde vers l'eau légère** $\Delta_{tr} G°$ **[10]**[2].

$$\Delta G_{HB} = \frac{\Delta_{tr} G°(ion, D_2O \rightarrow H_2O)}{929} \qquad (5)$$

Cette grandeur caractérise directement la variation du degré de structuration de l'eau et peut ainsi être reliée aux concepts des pouvoirs kosmotropes ou chaotropes des ions. En pratique, on considère que les ions pour lesquels $-0{,}1 < \Delta G_{HB} < 0{,}1$ n'affectent pas la structure de l'eau. Les ions pour lesquels $\Delta G_{HB} < -0{,}1$ sont chaotropes, tandis que les ions pour lesquels $\Delta G_{HB} > 0{,}1$ sont kosmotropes.

La **polarisabilité** α reflète le déplacement dynamique mis en place entre le noyau positif et le nuage électronique négatif d'un ion (d'un atome ou d'une molécule) lorsque celui-ci est soumis à une perturbation de son champ magnétique. Elle dépend essentiellement de la configuration électronique de l'entité chimique, ce qui implique qu'elle est spécifique à chaque espèce. La polarisabilité est directement liée au potentiel de dispersion et son influence sur l'effet de Hofmeister a été mise en évidence (voir le paragraphe 3.1 de l'Annexe I). La polarisabilité a la dimension d'un volume et s'exprime en $Å^3$. Elle est généralement obtenue à partir de la réfractivité molaire R_∞ [10]:

2 *L'eau lourde D_20 est très similaire à l'eau légère pour la plupart de ses propriétés moléculaires. La principale différence réside dans l'énergie des liaisons hydrogène que ces molécules peuvent former. La liaison O- - -D est plus forte que la liaison O- - -H de 929 $J.mol^{-1}$.*

$$\alpha = 3/4\pi N_A R_\infty \tag{6}$$

Le **volume molaire partiel standart v_s** a été obtenu à partir du **volume molaire apparent** Φ_V d'un soluté défini comme suit[4] :

$$\Phi_M = \frac{1000(1 - d/d_0)}{c} + \frac{M}{d_0} \tag{7}$$

où M, d, d_0 et c sont respectivement la masse molaire du soluté, la densité de la solution et de l'eau pure à la même température et la concentration de la solution.

Les valeurs de Φ_V sont extrapolées à dilution infinie pour obtenir le volume molaire partiel standart v_s.

1 La famille des petits ions

Tous les membres de cette famille sont monovalents et de petite taille, et présentent des structures atomiques très différentes. Leur géométrie en revanche est différente, les halogénures de forme sphérique côtoyant des anions de morphologie très différente (voir la Figure 2). La plupart d'entre eux ont été évoqués plus haut car ils constituent des exemples typiques d'ions mettant en jeu des effets de Hofmeister. Leurs propriétés physiques ainsi que les valeurs de grandeurs telles que le nombre lyotropique N sont bien connues et pourront permettre de faire des comparaisons intéressantes.

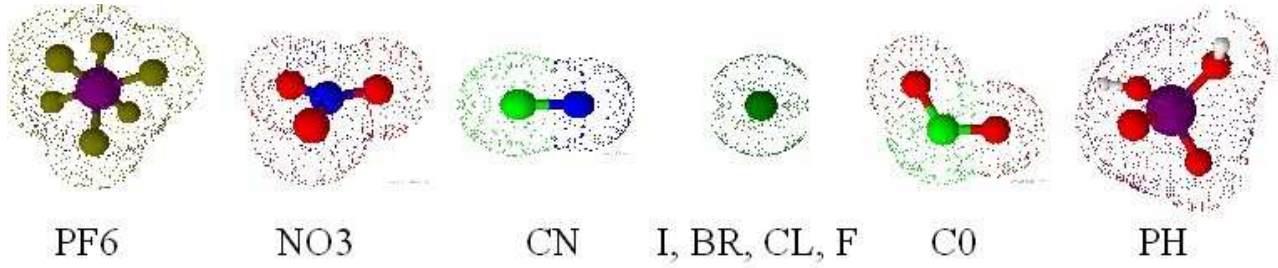


Figure 2: Les différentes morphologies des petits anions.

Le Tableau 2 présente les propriétés physiques et les paramètres intéressants des petits contre-ions. Les anions sont présentés dans l'ordre habituellement observé pour la série de Hofmeister c'est-à-dire par N décroissant, les ions les plus chaotropes étant en haut. Parmi les paramètres présentés, on observe que deux d'entre eux seulement sont directement proportionnels au nombre lyotropique traditionnel : l'énergie libre d'hydratation ΔG_{hyd}, et la variation du nombre de liaisons hydrogène par molécule ΔG_{HB}[3]. Ceci illustre l'importance de l'hydratation des ions dans la genèse de l'effet de Hofmeister.

Nous n'avons pas pu trouver tous les paramètres pour l'ion **PF6** qui est un anion relativement rare dans la littérature. Son rayon ionique R et son volume molaire partiel v_s en font l'anion le plus gros de cette famille. L'acide hexafluorophosphorique est aussi le plus acide, avec un pKa très faible de -16 qui montre la grande stabilité électronique de l'anion.

L'ion iodure **I** est le plus gros de la série des halogénures présents dans cette famille, il est aussi le plus polarisable (α=7,51) , le plus acide (pKa=-11), et le moins hydraté (n_H=1,6). Son énergie de transfert ΔG_{HB} largement négative montre que c'est un anion chaotrope qui détruit la structure

3 *On peut noter ici que les énergies libres ΔG_{HB} pour les anions présentés sont toutes inférieures à -0,1 sauf pour PH et F qui sont considérés comme intermédiaires. Ainsi, selon ce classement, la frontière ne se situe pas à l'ion chlorure comme nous l'avons indiqué au paragraphe 3.1 de l'Annexe I. On peut remarquer aussi l'inversion entre BR et NO3 qui présentent fréquemment des propriétés très similaires.*

de l'eau à son voisinage. A l'autre pôle de la série des halogénures se trouve l'ion fluorure F dont les propriétés sont radicalement inverses puisque c'est l'anion le plus petit, le moins polarisable (α=0,88), le plus hydraté (n_H=2,8) et le plus kosmotrope (ΔG_{HB}=0,08) de l'ensemble de la famille des petits anions. Il est aussi le moins acide (pKa=3,17) des acides halogénés. Les deux autres halogénures restants, BR et CL, ont des propriétés intermédiaires à celles de I et F, de sorte que tous les paramètres présentés au Tableau 2 évoluent systématiquement dans l'ordre I, BR, CL et F.

Tableau 2: Propriétés physiques et valeurs remarquables de petits anions : rayon ionique dans le cristal (R), volume molaire partiel v_s, nombre d'hydratation n_H, énergie libre d'hydratation ($-\Delta G_{hyd}$), polarisabilité (α), variation du nombre de liaisons hydrogène par molécule (ΔG_{HB}), nombre lyotropique (N) et pKa à 25°C.

ION	*R (nm)*^{A}	*v_s(cm^3.mol^{-1})*^{A}	*n_H^A*	*$-\Delta G_{hyd}$ (kJ.mol^{-1})*^{A}
PF6	0,245	58		
I	0,220	41,7	1,6	283
NO3	0,179	34,5	2,0	306
BR	0,196	30,2	1,8	321
CN	0,191	30,6	1,9	305
CL	0,181	23,3	2,0	347
C0	0,204	31,5	2,1	403
PH	0,200	34,6	1,8	473
F	0,133	4,3	2,7	472

ION	*α (Å^3)*^{B}	*ΔG_{HB} (kJ.mol^{-1})*^{A}	*$N^{C,D}$*	*Pka*^{E}
PF6		-1,54		-16
I	7,51	-1,09	12,5	-11
NO3	4,13	-0,68	11,6	-1,3
BR	4,85	-0,80	11,3	-9
CN	3,13	-0,61		9,3
CL	3,42	-0,61	10	-7
C0	3,74	-0,33		3,75
PH	5,79	-0,10	8,2	2,15
F	0,88	0,08	4,8	3,17

Valeurs tirées de ^{A} [10], ^{B} [10] valeurs calculées à partir des valeurs de réfractivité molaire (voir le paragraphe 1.1), ^{C} [3], ^{D} [4], ^{E} Valeurs usuelles. On peut noter que les valeurs de v_s, et α ne sont pas identiques à celles du Tableau 4 de l'Annexe I car elles proviennent de sources différentes.

L'ion nitrate **NO3** peut être décrit par comparaison avec l'ion bromure dont il est assez proche. Leurs nombres lyotropiques quasiment identiques indiquent qu'ils ont des effets similaires sur la précipitation des protéines. Le volume molaire partiel de l'ion nitrate est légèrement supérieur à celui de **BR** tandis que son rayon ionique est inférieur. Leurs nombres d'hydratation semblables n'expliquent pas cette différence qui doit provenir des géométries différentes des deux anions. L'analyse des énergies ΔG_{HB} montre que l'ion nitrate est moins chaotrope que BR. Il est aussi moins polarisable, et son énergie d'hydratation indique qu'il est moins hydrophile. Enfin, on note une large différence entre les pKa des acides nitrique et bromhydrique, ce dernier étant largement plus acide.

Le rayon ionique, le volume molaire partiel et le nombre d'hydratation de l'ion cyanure **CN** sont semblables à ceux de l'ion bromure, de sorte qu'on peut les considérer comme étant de taille équivalente malgré leurs géométries différentes. L'énergie d'hydratation de CN est cependant plus faible et voisine avec celle de nitrate NO3, tandis que son énergie de transfert ΔG_{HB} prend la même valeur que celle de chlorure CL. Sa polarisabilité est plus faible encore que celle de chlorure (3,13) sans pour autant atteindre celle de F. L'originalité de cet ion réside dans son pKa élevé (9,3) ce qui fait de cet ion la forme minoritaire en solution aqueuse au profit de la forme acide HCN.

L'ion hydrogénophosphate **PH** présente quant à lui des similitudes avec l'ion fluorure pour ses propriétés d'hydratation. Ce sont les plus hydrophiles des anions présentés ($\Delta G_{hyd}(PH) \approx \Delta G_{hyd}(F)$), et leurs énergies de transfert ΔG_{HB} montrent que ce sont aussi ceux qui détruisent le moins la structure de l'eau. Le nombre d'hydratation de l'ion hydrogénophosphate est cependant beaucoup plus faible (1,8 contre 2,7), ce qui est sans doute lié à la grande taille de cet ion polyatomique, dont le rayon ionique et le volume molaire partiel sont parmi les plus élevés. Les pKa des acides phosphorique et fluorhydrique sont assez semblables, parmi les plus élevés de la famille présentée. Enfin, on remarque une très grande différence de taille des anions et de polarisabilité, l'ion fluorure étant très peu polarisable, tandis que PH est au contraire l'un des ions les plus polarisables.

L'hydrophobie des petits ions est un paramètre important que nous n'avons pas directement abordé jusqu'ici. Le Tableau 3 présente les **énergies de transfert de l'eau vers plusieurs solvants organiques pour les anions** que nous avons pu trouver dans la littérature. Les ions PF6, C0 et PH ont dû être écartés car nous n'avons pas pu trouver de données les concernant[4].

4 *Une valeur de ΔG_{trans} de l'eau vers le nitrobenzène pour l'ion C0 de 30,6 kJ.mol^{-1} a cependant été trouvée dans la littérature[1].*

On observe que ΔG_{trans} augmente systématiquement dans l'ordre I<NO3<BR<CL<F, sauf pour l'acétone ou NO3 et I sont inversés. L'ion cyanure semble se comporter de façon très différente selon le solvant considéré. En effet, si son énergie de transfert de l'eau vers le nitrobenzène est plus élevée que celle de l'ion chlorure, indiquant une préférence plus importante pour l'eau, c'est celui qui présente aussi l'énergie de transfert la plus faible vers l'éthanol (7 $kJ.mol^{-1}$ seulement, contre 13 $kJ.mol^{-1}$ pour I). L'attrait de CN pour les phases organiques semble donc davantage lié à la nature du solvant que les autres anions.

	Solvant organique (Constante diélectrique ; température en °C)			
	Nitrobenzène (35,7; 20°C)	*Acétone (20,7; 25°C)*	*Ethanol (24,3; 25°C)*	*1,2 Dichloroéthane (10,3; 25°C)*
I	18	25	13	25
NO3	24	22	14	32
BR	29	42	18	38
CN	38		7	41
CL	35	57	20	52
F	70	84	26	65

Tableau 3: Energies de transfert ΔG_{trans} des petits ions de l'eau vers divers solvants organiques à 25°C. Valeurs issues de la référence [10]

2 La famille des carboxylates aliphatiques

Cette famille ne comprend que des carboxylates à chaîne hydrophobe dont la taille varie de 0 carbone (formiate) à 15 carbones (palmitate). On s'attend donc à obtenir une série anionique pour laquelle la partie ionique aurait une influence constante tandis que celle de la partie hydrophobe irait croissant avec la longueur de chaîne. Cependant, l'examen approfondi de cette famille montre que cette interprétation serait un peu trop simpliste. En effet, les valeurs contenues dans le Tableau 4 ne semblent pas évoluer strictement linéairement avec la longueur de chaîne.

- **Examen des pKa**

Si on s'intéresse tout d'abord au pKa des acides correspondants aux anions étudiés, on voit que le pKa de l'acide formique est remarquablement faible par rapport aux autres acides, tandis que celui de l'acide acétique est légèrement inférieur. Il semble que l'allongement de la chaîne aliphatique de C0 à C2 ait une influence notable sur la partie ionique, qui se traduit par une plus grande affinité pour le proton. Le pKa se stabilise ensuite autour de 4,9 : l'accroissement de l'hydrophobie de la chaîne n'affecte plus l'acidité.

L'effet inductif donneur (+I) des groupes alkyles est responsable de cette augmentation du pKa avec l'allongement de la chaîne hydrophobe. Cet effet s'exerce sur les électrons σ et a pour origine la polarisation des liaisons donc la différence d'électronégativité entre deux atomes liés entre eux. La dissymétrie de la répartition des électrons peut se transmettre de proche en proche tout en s'atténuant lorsqu'on s'éloigne du centre perturbateur. Lorsqu'un groupement

Tableau 4: Propriétés physiques et valeurs remarquables pour les carboxylates aliphatiques : pKa et log P expérimentaux et calculés pour les acides correspondants aux anions, énergie libre de transfert du nitrobenzène vers l'eau ($-\Delta G_{trans\ NB\rightarrow W}$) à 25°C.

Anion	*Pka*[A]	*Log* P_{OWexp}[B]	*Log* P_{OWcalc}[C]	$-\Delta G_{trans\ NB\rightarrow W}$ *(kJ.mol*$^{-1}$*)*[D]	$-\Delta G_{hyd}$ *(kcal.mol*$^{-1}$*)*[E]
C_0	3,75	-0,54	-0,46	30,6	73,44
C_1	4,76	-0,17	0,09	30,1	73,54
C_2	4,86	0,33	0,58	27,98	71,78
C_3	4,83	0,79	1,07	26,25	69,65
C_5	4,85	1,92	2,05	18,1	
C_7	4,89	3,05	3,03	12,64	
C_9	4,9	4,09	4,02	13,6	
C_{11}		4,6	5		
C_{13}		6,11	5,98		

[A] Valeurs usuelles. Valeurs tirées de [B] Hansch, C. et al. (1995) (sauf pour C_{11} et C_{13}, valeurs issues de Sangster (1993)), [C][11], [D][1], [E] [5].

alkyle est ajouté à un carboxylate, l'effet inductif donneur réduit la polarisation de cette liaison de sorte que l'affinité pour le proton est augmentée. Bien que les effets inductifs s'ajoutent, l'effet inductif s'atténue avec la distance lorsqu'il doit franchir des liaisons σ : au-delà de quelques carbones l'ajout d'un méthyl supplémentaire sur le carboxylate n'influence plus le pKa.

- **Examen de l'hydrophobie des acides n-alkyl carboxyliques**

Les autres grandeurs nous renseignent essentiellement sur l'hydrophobie des acides. Remarquons au passage que les valeurs expérimentales des log P de chaque acide peuvent ici être comparées aux valeurs obtenues par calcul, et qu'elles sont remarquablement proches. On observe que les carboxylates aliphatiques deviennent hydrophobes à partir de 2 carbones sur leur chaîne. L'ion formiate est hydrophile, tandis que l'ion acétate se partitionne de façon quasiment égale entre les deux phases.

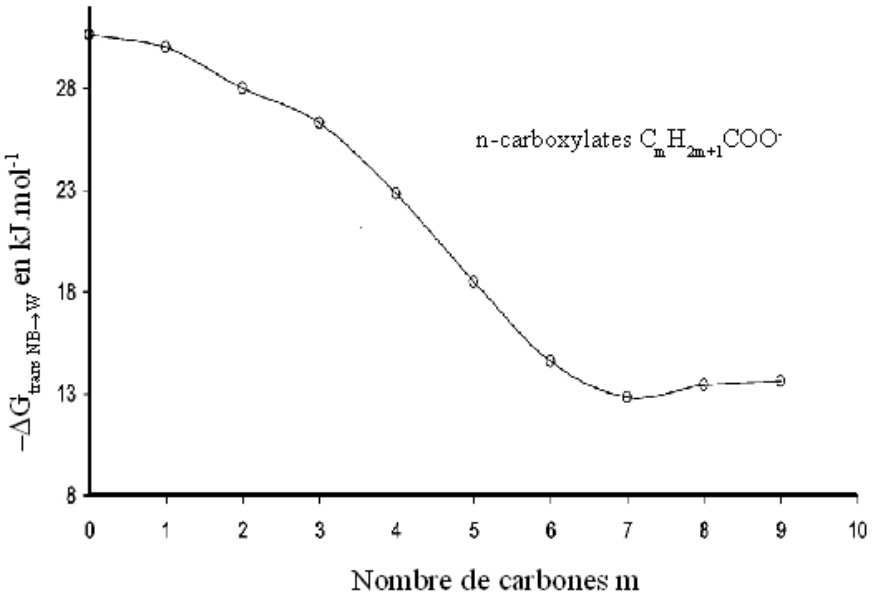


Figure 3: Energies de transfert du nitrobenzène vers l'eau des anions n-carboxylates $C_mH_{2m+1}COO^-$ en fonction de m. Illustration tirée de la référence [1].

L'évolution de l'**énergie libre de transfert du nitrobenzène vers l'eau $\Delta G_{trans\ NB\rightarrow W}$** avec la longueur de chaîne indique également une hydrophobie croissante, avec une accélération à partir de 2 carbones sur la chaîne. Sur cette échelle, les ions formiate et acétate sont très proches, tandis que l'écart entre chaque anion se creuse quand la chaîne est allongée (voir la Figure 3). $\Delta G_{trans\ NB\rightarrow W}$ atteint ensuite un plateau à partir de m=7. Selon les auteurs des résultats présentés à la Figure 3, l'énergie libre de transfert du nitrobenzène vers l'eau résulte de la balance de deux effets, l'un provenant de la charge de l'ion qui est prédominant pour les petites longueurs de chaîne, l'autre

issu de l'hydrophobie, prépondérant pour les longues chaînes alkyles[2]. Enfin, la pente de la portion linéaire située entre m=3 et m=6 est d'environ 3,8 kJ.mol^{-1}, ce qui est comparable à l'énergie de transfert $\Delta G_t(CH_2)$ d'un méthylène d'une phase organique vers la phase aqueuse évoqué au paragraphe 4.2.1 du Chapitre I.

Le Tableau 5 regroupe **les nombres d'hydratation n_H, les volumes molaires partiels v_s, et les énergies ΔG_{HB} et ΔG_{hyd} des carboxylates C0, C1 et C2.** Si le volume molaire partiel v_s augmente avec l'allongement de la chaîne hydrophobe, l'énergie d'hydratation ΔG_{hyd} est maximale pour C0 (on peut remarquer que cette tendance contredit l'évolution de ΔG_{hyd} présentée au Tableau 4 à partir d'une autre référence). C1 présente cependant un nombre d'hydratation n_H et une variation du nombre de liaisons hydrogène par molécule ΔG_{HB} plus élevés que C0. En revanche, C1 est plus gros que C0, et les données de partition (log P) indiquent qu'il semble plus facilement dissous dans les phases organiques.

ION	n_H	v_s(cm^3.mol^{-1})	ΔG_{HB} (kJ.mol^{-1})	$-\Delta G_{hyd}$ (kJ.mol^{-1})
C0	2,1	31,6	-0,33	403
C1	2,2	46,2	0,12	373
C2		59,5		376

Tableau 5: Nombre d'hydratation n_H, volume molaire partiel v_s, ΔG_{HB} et ΔG_{hyd} des carboxylates C0, C1 et C2[10]. On peut noter que les valeurs de ΔG_{hyd} ne sont pas les mêmes qu'au Tableau 4 car elles proviennent de différentes sources.

3 La famille des carboxylates aromatiques

Le point commun entre les anions de cette famille, outre qu'ils sont tous des carboxylates, est la présence d'un cycle aromatique dans leur structure. Le groupe des acides benzoïques dont la position et le nombre de substituants hydroxyles ont été variés se distingue des anions mandelate et phénylacétate par la géométrie. En effet, les anions benzoates (**BENZ, SAL, MHB, PHB, DHB**) présentent tous une structure résonnante entre le cycle aromatique et le carboxylate qui leur impose une morphologie plane. De plus, cette délocalisation électronique déplace la charge négative du carboxylate sur l'ensemble de l'anion (voir la Figure 5 qui sera commentée en détail un peu plus loin).

Dans le cas de mandelate (**MAND**) et de phénylacétate (**PA**) en revanche, le cycle est libre de bouger autour de la liaison $H_2C\text{-}COO^-$ et ces anions ne sont pas plans. De plus, la charge négative reste dans ce cas confinée sur le carboxylate, de sorte que ces anions peuvent être vus comme composés de deux parties distinctes, le carboxylate chargé négativement et le cycle aromatique.

Tableau 6: Propriétés physiques et valeurs remarquables des carboxylates aromatiques: pKa et log P expérimentaux et calculs des acides correspondants, énergie libre de transfert du nitrobenzene vers l'eau ($-\Delta G_{trans\ NB\rightarrow W}$) et énergie libre d'hydratation ($-\Delta G_{hyd}$), à 25°C.

Anion	*Pka*[A]	*Log P_{exp}*[B]	*Log P_{calc}*[C]	*$-\Delta G^{\theta}_{(NB\rightarrow W)}$ (kJ.mol^{-1})*[D]	*$-\Delta G_{hyd}$ (kcal.mol^{-1})*[E]	*$-\Delta G_{hyd}$ (kcal.mol^{-1})*[F]
MAND	3,85	0,62	0,57			
PA	4,28	1,41	1,43			75,17
BENZ	4,19	1,87	1,87	20,94	57,9	70,98
SAL	2,98	2,26	2,24	12,32	51	
MHB	4,06	1,5	1,39		58,6	
PHB	4,48	1,58	1,39		60,7	
DHB	4,04	0,86	0,91			

[A] Valeurs usuelles. Valeurs tirées de [B] Hansch, C. et al. (1995), [C] [11], [D] [2],[E] [9],[F] [5].

Le Tableau 6 rassemble quelques propriétés physiques des anions carboxylates aromatiques, le pKa et les données relatives à leur hydrophilie.

- **Examen des pKa, effet des liaisons intra-moléculaires et de la position des substituants**

Si l'on examine les pKa, on observe que **les deux espèces les plus acides sont l'acide mandélique et surtout l'acide salicylique.** Ceci provient de la position du groupement hydroxyle

en α du carboxylate dans le cas de l'acide mandélique, et en ortho dans le cas de l'acide salicylique. La liaison hydrogène intramoléculaire créée par ce biais stabilise l'anion ce qui diminue son affinité pour le proton (voir la Figure 4). L'effet est beaucoup plus prononcé dans le cas de l'acide salicylique qui perd plus d'un point sur l'échelle de pKa par rapport à l'acide benzoïque, alors que l'acide mandélique ne perd que 0,43 points par rapport à l'acide phénylacétique. Ceci s'explique par le fait que l'anion salicylate est plan et que le carboxylate ne peut pas bouger par rapport au groupement hydroxyle, ce qui permet à la liaison hydrogène créée d'être extrêmement stable. De plus, il se forme une structure cyclique très stabilisante à 6 côtés. La liaison hydrogène de l'anion mandelate est en revanche moins stable du fait de la liberté de mouvement du groupement carboxylate permise par l'hybridation sp3 du carbone situé en α. De plus, la structure cyclique formée ne comprend que 5 côtés, ce qui est moins favorable.

Selon Shapley et al.[8], la structure géométrique de l'anion salicylate, plan avec une liaison hydrogène intramoléculaire, est telle que les molécules d'eau ne peuvent interagir que partiellement avec l'hydroxyle et le carboxylate, contrairement aux autres isomères. Cette liaison est donc responsable à la fois de la grande stabilité électronique de l'anion mais aussi de son hydrophobie. On a vu dans l'Introduction que la valeur du pKa décroît avec la stabilité électronique et l'hydrophilie de l'anion. Cependant la grande hydrophobie défavorable de l'ion salicylate ne compense pas l'effet très stabilisant de la liaison hydrogène intramoléculaire qui réduit drastiquement le pKa. Dans le cas du mandelate (MAND), les effets favorables conjugués de l'hydrophilie de l'anion et de la liaison hydrogène intramoléculaire sont pourtant moins efficaces pour réduire le pKa qui ne perd que 0,43 points par rapport à l'ion phénylacétate PA.

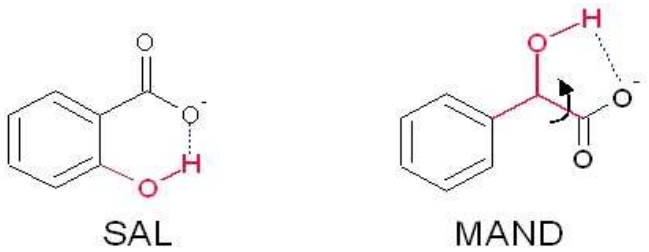


Figure 4: Liaisons hydrogène intramoléculaires dans les anions salicylate et mandelate.

Les autres acides benzoïques ont tous des pKa compris entre 4 et 4,5, en fonction de la position du substituant hydroxyle. La Figure 5 présente les structures mésomères des anions hydroxybenzoates issues de l'effet électro-donneur du groupement hydroxyle. On observe que l'anion **MHB** possède 4 structures pour lesquelles la charge négative se déplace en ortho et en para

du groupement carboxylate[5]. En revanche, les structures mésomères des anions **SAL** et **PHB** sont déstabilisantes pour la charge du carboxylate (voir les structures encadrées). Ceci explique le fait que le pKa de l'acide m-hydroxybenzoïque est plus faible que celui de l'acide p-hydroxybenzoïque. Le groupement hydroxyle électro-donneur stabilise l'anion par mésomérie lorsqu'il est placé en meta (cas de MHB et DHB), et le déstabilise en para (PHB).

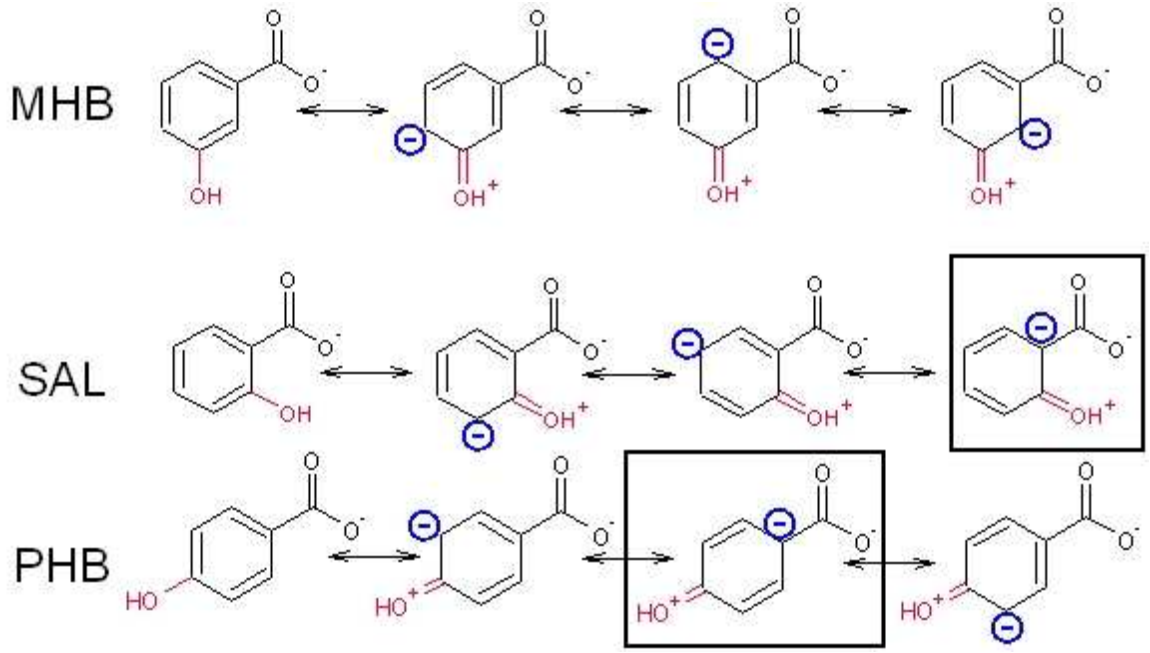


Figure 5: Structures mésomères des anions hydroxybenzoates.

- **Examen des log P**

L'examen des valeurs de log P montre que l'anion le plus hydrophobe est le salicylate, tandis que l'anion le plus hydrophile est le mandelate. Ici, l'effet de la position du groupement hydroxyle ne semble pas jouer de la même façon que pour le pKa. Si la position en ortho diminue fortement l'hydrophilie du salicylate par rapport au benzoate, c'est le seul cas où ceci est observé pour les raisons évoquées plus haut. Dans tous les autres cas, l'hydrophilie croît avec la présence de l'hydroxyle, et cet effet dépend aussi du nombre d'hydroxyles présents. **MHB** et **PHB** ont sensiblement la même valeur de log P, et leurs énergies libres d'hydratation sont également très proches. **DHB** présente un log P nettement inférieur qui traduit l'influence du deuxième hydroxyle pour augmenter l'hydrophilie. De même, le log P de l'acide mandélique est largement inférieur à celui de l'acide phénylacétique, ce qui indique que dans ce cas la position de l'hydroxyle en α du carboxylate conduit plutôt à une plus grande hydrophilie. En outre, la liberté de mouvement du

5 *Les mêmes structures existent pour l'anion DHB.*

cycle introduite par la liaison supplémentaire entre le cycle et le carboxylate permet une meilleure hydratation de l'anion. Ceci est visible si on compare les log P de l'acide benzoïque (1,87) et de l'acide phénylacétique (1,41), ainsi que leurs énergies libres d'hydratation obtenues par calcul[5]. L'effet de la géométrie plus libre paraît même plus important sur l'hydrophilie que la substitution par un hydroxyle, l'acide phénylacétique ayant un log P légèrement plus faible que les acides meta et para hydroxybenzoïques.

4 La famille des ions orphelins

Cette famille rassemble quelques ions possédant des caractéristiques différentes de celles étudiées de façon systématique dans les autres familles. L'ion sulfate est un petit anion divalent en raison de la faible valeur de son deuxième pKa, ce qui le différencie des ions monovalents de la première famille. La double charge est aussi présente sur l'ion diphénate qui peut être considéré comme le « double » de l'ion benzoate. Pour la même raison, les ions lactate et tartrate sont aussi intéressants pour évaluer l'effet de la double charge. D'autres comparaisons peuvent être menées et aboutir à des conclusions intéressantes. L'effet du remplacement du methyl de l'ion acétate par un cycle (ion BENZ), ou par un groupement trifluoro (ion TFA) pourra par exemple être étudié. L'effet du subtituant hydroxyle en α du carboxylate, déjà évoqué plus haut avec les ions phenylacétate et mandelate, pourra également être examiné avec les ions propionate et lactate. Le remplacement d'un carbone de la chaîne par un oxygène, comme dans le cas du methoxyacétate par rapport au butyrate, sera aussi abordé.

Tableau 7: Propriétés physiques et valeurs remarquables pour une sélection d'anions des autres familles et pour les anions orphelins: pKa et log P calculé des acides correspondants, et énergie libre d'hydratation à 25°C.

Anion	pKa_1^A	pKa_2^A	$-\Delta G_{hyd}$ $(kJ.mol^{-1})^B$	$\log P_{calc}{}^C$
C0	3,75		307	-0,46
C1	4,76		307	0,09
C2	4,86		300	0,58
C3	4,83		291	1,07
BENZ	4,2		297	1,87
PA	4,31		314	1,43
MAND	3,85			0,57
DIPH				2,83
TFA	0,23		251	0,50
MeOAc	3,54		325	-0,68
LACT	3,87		288	-0,65
TART	2,98	4,34		-1,00
MO	3,39			1,13
SO4	-3	1,3	1090[D]	-1,40

[A] Valeurs usuelles. Valeurs tirées de [B] [5], [C] [11], [D][10].

- **Examen des pKa**

Si on se réfère aux pKa listés dans le Tableau 7, on constate que le groupement trifluoro (**TFA**, pKa=0,23) à la place du methyl de l'acide acétique (C1, pKa=4,76) diminue fortement l'affinité pour le proton. L'effet inductif attracteur (-I) de ce groupement influence fortement la stabilité électronique de l'anion, augmentant la polarisation de la liaison OH de l'acide. Le même genre d'effet, bien qu'atténué, se retrouve avec l'ion **MeOAc**. L'acide methoxyacétique possède un pKa (3,54) inférieur de plus d'un point à celui de l'acide butyrique (4,83) en raison de la présence sur la chaîne d'un atome électro-attracteur. L'acide lactique correspondant à l'anion **LACT** qui possède un hydroxyle en α du carboxylate voit aussi son pKa (3,87) réduit par rapport à celui de l'acide propionique (4,86). Deux effets peuvent être invoqués dans ce cas, la liaison hydrogène intramoléculaire qui stabilise électroniquement l'anion et l'effet inductif attracteur (-I) du substituant hydroxyle.

- **Examen des log P**

Les trois exemples ci-dessus illustrent des effets qui diminuent le pKa des acides. Cependant, il en va autrement pour l'hydrophilie des anions, comme on le constate en examinant leurs valeurs de log P et d'énergie libre d'hydratation. En effet, si le remplacement du méthyl de l'ion acétate (C1, log P=0,09) par un groupement trifluoro (**TFA**, log P=0,5) diminue sensiblement l'hydrophilie de l'ion, le remplacement du carbone β de l'ion butyrate (C3, log P=1,07) par un oxygène (**MeOAC**, log P=-0,68) l'augmente au contraire. La même analyse pour l'anion **LACT** est plus délicate à mener, car les valeurs de log P et de l'énergie libre d'hydratation ne semblent pas indiquer le même comportement. Par rapport à l'acide propionique (C2, log P=0,58), le coefficient de partition de l'acide lactique (LACT, log P=-0,65) est clairement plus faible et l'acide lactique est hydrophile[6]. Cependant, malgré la présence du groupement hydroxyle, l'énergie libre d'hydratation de l'ion lactate n'est pas plus favorable que celle du propionate. L'hypothèse de Shapley et al.[8] selon laquelle la liaison hydrogène intramoléculaire du salicylate était responsable de sa moindre affinité pour l'eau semble pouvoir être invoquée ici. Toutefois, la géométrie plus libre de l'ion lactate et le fait que le cycle formé ne comporte que cinq côtés sont sans doute responsables de l'atténuation de l'effet de la liaison hydrogène, de la même manière que pour l'ion mandelate. Selon ces résultats, le log P négatif de l'ion lactate, qui indique une partition préférentielle dans l'eau, ne peut provenir que d'une moindre affinité du lactate pour les solvants

6 *Les log P expérimentaux de l'acide proprionique et lactique sont respectivement de 0,33 et de -0,72 selon les mêmes expérimentateurs[11].*

organiques. En d'autres termes, si le lactate préfère l'eau à l'octanol, c'est plutôt par rejet de la phase organique que par attrait pour la phase aqueuse.

Sans surprise, l'ion **DIPH** est un dianion très hydrophobe comme le montre le log P élevé de l'acide diphénique (2,83). L'ion **MO** enfin se classe parmi les anions hydrophobes, son log P étant largement positif (1,13).

Bibliographie

(1) Gulaboski R., Riedl K. and Scholtz F., (**2003**) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *5*, 1284-1289.

(2) Komorsky-Lovric, S., Riedl, K., Gulaboski, R., Mirceski, V. & Scholz, F. (**2002**) *Langmuir*, *18*, p. 8000.

(3) Kunz W., Henle J. & Ninham B. W. (**2004**) *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, *9*, p. 19.

(4) Lo Nostro, P., Fratoni, L., Ninham, B. W. & Baglioni, P. (**2002**) *Biomacromolecules*, *3*, p. 1217.

(5) Namazian, M., Halvani, S. & Noorbala, M.R. (**2004**) *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, *711*, p. 13.

(6) Nightingale, E. R. (**1959**) *J. Phys. Chem.*, *63*, p. 1381.

(7) Osakai, T. & Ebina, K. (**1998**) *J. Phys. Chem. B*, *102*, p. 5691.

(8) Shapley, W., Bacskay, G. & Warr, G. (**1998**) *J. Phys. Chem. B*, *102*, p. 1938.

(9) W. Shapley, G. Bacskay, G. Warr, (**1998**) *J. Phys. Chem. B*, *102*, 1938-1944.

(10) Yizhak M. (**1997**) *Ion properties*, Marcel Dekker Inc..

(11) http://www.syrres.com/esc/est_kowdemo.htm.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Ce travail a débuté par la mise au point d'une méthode de synthèse rapide et efficace permettant d'obtenir **une grande variété de tensioactifs dimériques cationiques (« gemini ») différant par la nature de leur contre-ion**, afin d'en étudier les propriétés. Pour cela, nous avons distingué **quatre familles de contre-ions** selon leur structure chimique et leurs caractéristiques, dans le but de faire émerger des corrélations claires avec les propriétés des tensioactifs. La **famille des petits contre-ions** comprend essentiellement les ions inorganiques dont les propriétés ioniques varient notamment en fonction de leur taille et de leur hydrophilie. La **famille des carboxylates aliphatiques** a permis d'évaluer l'effet de l'hydrophobie croissante du contre-ion lorsque les propriétés ioniques restent quasiment constantes. Dans **la famille des carboxylates aromatiques** c'est l'effet de la position du groupement hydroxyle qui a principalement été examiné, tandis que la dernière famille rassemble les **anions « orphelins »**, qui ne pouvaient être classés parmi les autres groupes mais permettaient d'évaluer d'autres influences intéressantes.

La **micellisation de ces systèmes en fonction des propriétés physiques du contre-ion** a tout d'abord été étudiée par la méthode conductimétrique. Nous avons montré que la micellisation de ces systèmes est le résultat d'une fine balance entre des effets qui peuvent être antagonistes ou coopératifs selon le contre-ion. **L'hydrophobie du contre-ion émerge parmi les propriétés physiques comme le facteur prépondérant qui favorise la micellisation** au sein de toutes les familles de tensioactifs. Cependant, **des influences secondaires telles que le nombre d'hydratation de l'ion, sa taille, sa morphologie et la position plus ou moins favorable de groupements hydrophiles ont également été observées.** L'ionisation des micelles en solution aqueuse est un paramètre important notamment pour la micellisation et les morphologies des agrégats, qui peut être obtenu par la méthode conductimétrique. Dans ce travail, nous avons montré que l'utilisation de l'Orange de Méthyle comme sonde de la micropolarité des micelles permet également d'évaluer leur ionisation.

L'étude de **l'effet de contre-ion sur la solubilité des gemini n-2-n** a été faite au Chapitre IV en essayant de trouver des corrélations avec les propriétés physiques des ions de la même manière que pour la micellisation. Nos résultats ont montré que **la nature du contre-ion influence drastiquement la température de Krafft :** un tensioactif de même taille peut être totalement soluble à 0°C ou totalement insoluble à 100°C selon le contre-ion associé. La dissolution des tensioactifs ioniques est un phénomène qui dépend notamment de **la stabilité de l'état solide et de**

l'hydrophilie des ions, propriété qui est donc un facteur prépondérant. Cependant notre étude a mis en évidence l'influence importante d'autres facteurs tels que la morphologie du contre-ion, qui semble modifier considérablement la stabilité de l'état solide du tensioactif. Cet effet morphologique poura être examiné par la suite grâce à l'étude des structures cristallines des systèmes qui ont pu être obtenues à la fin de ce projet. La dissolution des tensioactifs dans l'eau conduit à la formation de structures auto-agrégées qui peuvent être des micelles sphériques mais également des agrégats de taille beaucoup plus étendue selon la structure chimique du contre-ion. Nous avons présenté les comportements en solution observés pour nos systèmes ainsi qu'une brève étude microscopique des morphologies des agrégats formés.

Pour finir, le dernier chapitre est consacré à **l'étude des propriétés d'agrégation de nucléolipides formés par liaison ionique entre des tensioactifs cationiques à double chaîne et des mononucléotides anioniques.** Les nucléotides ont la possibilité de mettre en place une reconnaissance moléculaire spécifique lorsqu'ils sont contraints par la structure de la double hélice de l'ADN, mais ne montrent pas un tel comportement lorsqu'ils sont dissous isolément dans l'eau. Dans ce travail, nous avons montré que le confinement de nucléotides sur des membranes cationiques se traduit par des propriétés de reconnaissance moléculaire spécifique, mais différentes de celles observées dans l'ADN et sans doute issues de mécanismes distincts qui restent à déterminer. De plus, la chiralité du contre-ion Guanosine MonoPhosphate confiné sur des membranes de $(C_n)_2$GMP entraîne la formation d'agrégats chiraux micrométriques, des torsades et des hélices dont la cinétique de formation est influencée par la nature du nucléoside présent en solution. Ces amphiphiles cationiques à contre-ions biologiques nous ont donc permis d'élargir l'étude de l'effet de contre-ion à des systèmes plus complexes aux propriétés d'agrégation particulières.